

**Rotationspektroskopische Untersuchungen
linearer Moleküle
im Millimeter- und Submillimeterwellenbereich**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Aiko Huckauf
Kiel
2001

Referent: Prof. Dr. A. Guarnieri

Korreferent: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 2001-02-14 (2001-02-07)

Zum Druck genehmigt: Kiel, 2001-02-14

gez. T. Bauer
Dekan

Für Jeanin.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	2
2.1	Rotationsspektren linearer Moleküle	2
2.1.1	Klassifizierung von Molekülen	2
2.1.2	Quantenmechanische Grundlagen	4
2.1.3	Der effektive Hamiltonoperator	9
2.1.4	Rotations-Schwingungs-Energie	12
2.1.5	Symmetrie und Auswahlregeln	18
2.1.6	Linienintensitäten	20
2.2	Strukturbestimmung an linearen Molekülen	24
2.2.1	Das allgemeine Verfahren...	24
2.2.2	...und seine Einschränkungen	26
2.2.3	Die Gleichgewichtsstruktur	28
2.2.3.1	Von der effektiven Rotationskonstante zu B_e	28
2.2.3.2	Von B_e zur Gleichgewichtsstruktur	31
2.2.4	Die effektive Struktur	33
2.2.5	Die Substitutionsstruktur	34
2.2.6	Zusammenfassung	35
3	Apparativer Teil	37
3.1	Das Spektrometer	37
3.1.1	Konfiguration 1	38
3.1.1.1	Vorbemerkungen	38
3.1.1.2	Das Videoverfahren	39
3.1.1.3	Das Quellendoppelmodulationsverfahren	40
3.1.2	Konfiguration 2	42
3.1.3	Konfiguration 3	42
3.1.3.1	Vorbemerkungen	42
3.1.3.2	Das Videoverfahren	43
3.1.3.3	Das Quellendoppelmodulationsverfahren	43
3.2	Die Absorptionszelle	45

3.3	Der Detektor	45
4	NCCCNC	49
4.1	Einleitung	49
4.2	Historie	50
4.3	Motivation und Zielsetzung	52
4.4	Darstellung	53
4.5	Spektren	56
4.5.1	Der Schwingungszustand (0000)	59
4.5.2	Der Schwingungszustand (0001)	61
4.5.3	Der Schwingungszustand (0010)	62
4.5.4	Der Schwingungszustand (0100)	63
4.5.5	Der Schwingungszustand (1000)	63
4.5.6	Der Schwingungszustand (0002)	64
4.5.7	Der Schwingungszustand (0003)	65
4.5.8	Der Schwingungszustand (0004)	67
4.5.9	Der Schwingungszustand (0011)	68
4.5.10	Der Schwingungszustand (0020)	69
4.5.11	Übersicht	71
4.6	Struktur	72
4.6.1	Effektive Struktur	73
4.6.2	Substitutionsstruktur	73
4.6.3	Gleichgewichtsstruktur	73
4.6.4	Übersicht	74
5	HCCNC	76
5.1	Einleitung	76
5.2	Historie	78
5.3	Motivation und Zielsetzung	79
5.4	Darstellung	80
5.5	Spektren	82
5.5.1	Die Schwingungszustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000)	84
5.5.2	Der Schwingungszustand (0002)	89
5.5.3	Der Schwingungszustand (0003)	90
5.5.4	Der Schwingungszustand (0011)	91
5.5.5	Der Schwingungszustand (1001)	92
5.5.6	Der Schwingungszustand (1002)	93
5.5.7	Der Schwingungszustand (1010)	94
5.5.8	Übersicht	96

6 HCCF	97
6.1 Einleitung	97
6.2 Historie	99
6.3 Motivation und Zielsetzung	100
6.4 Darstellung	101
6.5 Spektren	104
6.5.1 Der Schwingungszustand (000)	107
6.5.2 Der Schwingungszustand (001)	108
6.5.3 Der Schwingungszustand (002)	109
6.5.4 Der Schwingungszustand (003)	110
6.5.5 Der Schwingungszustand (010)	111
6.5.6 Der Schwingungszustand (011)	111
6.5.7 Der Schwingungszustand (012)	112
6.5.8 Der Schwingungszustand (020)	113
6.5.9 Der Schwingungszustand (100)	114
6.5.10 Übersicht	115
A Tafeln	116
B Frequenztabellen	140
C Präparationsvorschriften	182
C.1 Darstellung des NCCCNC-Precursors	182
C.2 Darstellung des HCCNC-Precursors	184
D Koordinatensysteme	187
E Basisfunktionen und Nomenklatur	189
F Konstanten, Abkürzungen, Definitionen	191
G Adressen	195
H Auswertungssoftware	197
I Publikationen	198
Literaturverzeichnis	201

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieniveauschema für den Zustand $v_l, v_l' = 1$	17
2.2	Rotationsschwingungsniveaus eines $C_{\infty v}$ -Moleküls	21
2.3	Potentialfunktion eines 2-atomigen Moleküls	27
3.1	Aufbau des Spektrometers in der Konfiguration 1	41
3.2	Aufbau des Spektrometers in der Konfiguration 3	44
3.3	Geometrie des Detektorchips	47
4.1	Isomerisierungsenergie von NCCCNC	49
4.2	Schwingungsenergieniveaus von NCCCNC	51
4.3	Syntheschema: Darstellung von NCCCNC	53
4.4	Pyrolyseapparatur für NCCCNC (mit Absorptionszelle)	54
4.5	Pyrolyseapparatur für NCCCNC (ohne Absorptionszelle)	55
4.6	J -Abhängigkeit der Linienintensität bei NCCCNC	60
4.7	Strukturdaten von NCCCNC und NCNC	75
5.1	Schwingungsenergieniveaus von HCCNC	77
5.2	Syntheschema: Darstellung von HCCNC	80
5.3	Pyrolyseapparatur für HCCNC	81
5.4	J -Abhängigkeit der Linienintensität bei HCCNC	83
6.1	Schwingungsenergieniveaus von HCCF	98
6.2	Syntheschema: Darstellung von HCCF aus Fluormaleinsäureanhydrid	101
6.3	Syntheschema: Darstellung von HCCF aus 1,2-Dibrom-fluorethen	102
6.4	Syntheschema: Darstellung von HCCF durch eine Entladung	102
6.5	Syntheschema: Darstellung von HCCF aus 1,3,5-Trifluorbenzol	103
6.6	Aufbau der Apparatur zur Präparation von HCCF	103
6.7	J -Abhängigkeit der Linienintensität bei HCCF	105
C.1	Syntheschema: Darstellung des NCCCNC-Precursors	183
C.2	Syntheschema: Darstellung des HCCNC-Precursors	185
D.1	Definition der Koordinatensysteme	187
D.2	Definition der Euler-Winkel	188

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung von Molekülen nach ihren Hauptträgheitsmomenten	3
2.2	Vergleich verschiedener Strukturen von Carbonylsulfid (OCS)	36
4.1	NCCCNC Fundamentalschwingungen	50
4.2	Konstanten NCCCNC – (0000)	59
4.3	Konstanten NCCCNC – (0001)	61
4.4	Konstanten NCCCNC – (0010)	62
4.5	Konstanten NCCCNC – (0100)	63
4.6	Konstanten NCCCNC – (1000)	64
4.7	Konstanten NCCCNC – (0002)	65
4.8	Konstanten NCCCNC – (0003)	66
4.9	Konstanten NCCCNC – (0004)	67
4.10	Konstanten NCCCNC – (0011)	69
4.11	Konstanten NCCCNC – (0020)	70
4.12	Konstanten NCCCNC – Alle untersuchten Schwingungszustände	71
4.13	Konstanten NCCCNC – Alle untersuchten Isotopomere	72
5.1	HCCNC Fundamentalschwingungen	76
5.2	Konstanten HCCNC – (0000)	85
5.3	Konstanten HCCNC – (0001)	85
5.4	Konstanten HCCNC – (0010)	86
5.5	Konstanten HCCNC – (0100)	87
5.6	Konstanten HCCNC – (1000)	88
5.7	Konstanten HCCNC – (0002)	89
5.8	Konstanten HCCNC – (0003)	90
5.9	Konstanten HCCNC – (0011)	91
5.10	Konstanten HCCNC – (1001)	92
5.11	Konstanten HCCNC – (1002)	93
5.12	Konstanten HCCNC – (1010)	94
5.13	Konstanten HCCNC – Alle untersuchten Schwingungszustände	96
6.1	HCCF Fundamentalschwingungen	97

6.2	Auswahl einiger Publikationen über HCCF	99
6.3	Konstanten HCCF – (000)	107
6.4	Fitergebnis HCCF – (000)	108
6.5	Konstanten HCCF – (001)	108
6.6	Konstanten HCCF – (002)	110
6.7	Konstanten HCCF – (003)	110
6.8	Konstanten HCCF – (010)	111
6.9	Konstanten HCCF – (011)	112
6.10	Konstanten HCCF – (012)	113
6.11	Konstanten HCCF – (020)	114
6.12	Konstanten HCCF – (100)	114
6.13	Konstanten HCCF – Alle untersuchten Schwingungszustände	115
B.1	Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer)	141
B.2	Frequenzliste NCCCNC (Isotopomere)	154
B.3	Frequenzliste HCCNC	158
B.4	Frequenzliste HCCF	173
F.1	Fundamentalkonstanten	191
F.2	Konversionsfaktoren für verschiedene Energieeinheiten	192

Tafelverzeichnis

A.1	NCCCNC – Alle untersuchten Schwingungszustände	118
A.2	NCCCNC – (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000)	119
A.3	NCCCNC – (0002)	120
A.4	NCCCNC – (0003)	121
A.5	NCCCNC – (0004)	122
A.6	NCCCNC – (0011)	123
A.7	NCCCNC – (0020)	124
A.8	NCCCNC – Alle untersuchten Isotopomere	125
A.9	HCCNC – Alle untersuchten Schwingungszustände	126
A.10	HCCNC – (0000), (0001), (0010) und (0100)	127
A.11	HCCNC – (0002)	128
A.12	HCCNC – (0003)	129
A.13	HCCNC – (0011)	130
A.14	HCCNC – (0000), (1000), (1001) und (1010)	131
A.15	HCCNC – (1002)	132
A.16	HCCF – Alle untersuchten Schwingungszustände	133
A.17	HCCF – (000), (001), (010) und (100)	134
A.18	HCCF – (002)	135
A.19	HCCF – (003)	136
A.20	HCCF – (011)	137
A.21	HCCF – (012)	138
A.22	HCCF – (020)	139

1 Einleitung

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die rotationsspektroskopische Untersuchung der linearen Moleküle 3-Isocyan-2-propinnitril (IPN, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$), Ethynylisocyanid (EIC, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$) und Fluorethin ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$) im Millimeter- und Submillimeterwellenbereich.

Der erste Abschnitt (Kapitel 2) befaßt sich mit den theoretischen Grundlagen der Rotationsspektroskopie (Unterkapitel 2.1) und der Bestimmung der molekularen Struktur (Unterkapitel 2.2) – jeweils unter besonderer Berücksichtigung der speziellen Aspekte linearer Moleküle.

Im zweiten Teil (Kapitel 3) wird das für die Messungen verwendete Absorptionsspektrometer beschrieben; hierbei wird im einzelnen auf die Details der verschiedenen Spektrometerkonfigurationen eingegangen.

Die folgenden Abschnitte (Kapitel 4 – 6) haben die Untersuchung der drei genannten Moleküle zum Gegenstand. Es werden jeweils der Syntheseweg, die allgemeinen Eigenschaften, der Stand der Forschung, die Ziele meiner eigenen Untersuchung sowie deren Durchführung und Ergebnisse vorgestellt. Die aus der Analyse der Spektren erhaltenen Resultate werden für jeden untersuchten Schwingungszustand einzeln diskutiert (Unterkapitel 4.5.1 – 4.5.10, 5.5.1 – 5.5.7 und 6.5.1 – 6.5.9); im Falle des IPN-Moleküls kommt ein zusätzlicher Abschnitt hinzu, der sich mit der Ermittlung der Molekülstruktur befaßt (Unterkapitel 4.6).

In Anhang A werden alle aufgenommenen Spektren in Form modifizierter Fortrat-Diagramme graphisch veranschaulicht; die gemessenen Übergangsfrequenzen sind in Anhang B tabelliert.

2 Theoretischer Teil

2.1 Rotationspektren linearer Moleküle

2.1.1 Klassifizierung von Molekülen

Auf den ersten Blick scheint der Begriff *lineare Moleküle* selbsterklärend zu sein und mithin keiner weiteren Erläuterung zu bedürfen: Ein Molekül ist „linear“, wenn seine Atome linear angeordnet sind, d. h., wenn jeder Bindungswinkel 180° beträgt. Dennoch soll an dieser Stelle zunächst erläutert werden, nach welchen Kriterien Moleküle in der Rotationsspektroskopie üblicherweise klassifiziert und welche Typen von Molekülen somit unterschieden werden. Anhand dieser Einteilung lassen sich nämlich bereits einige rotationsspektroskopisch relevante Besonderheiten linearer Moleküle erkennen, aufgrund derer sich ihre theoretische Behandlung von der aller anderen Molekültypen unterscheidet.

Man geht zunächst von dem Trägheitstensor

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

aus, der das Verhalten eines starren Moleküls bei beliebigen Drehbewegungen charakterisiert.

Die Diagonalelemente

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad (\text{zyklisch}) \quad (2.2)$$

von \mathbf{I} werden als *Trägheitsmomente*, die Außerdiagonalelemente

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_i m_i x_i y_i \quad (\text{zyklisch}) \quad (2.3)$$

als *Trägheitsprodukte* (oder *Deviationsmomente*) bezeichnet.

In den Gleichungen (F.3) und (2.3) ist m_i die Masse des i -ten Atoms, und (x_i, y_i, z_i) sind seine Koordinaten in einem kartesischen Koordinatensystem, das sich relativ zum Betrachter nicht bewegt (in Anhang D als *raumfestes Koordinatensystem 1* bezeichnet). Aus praktischen Gründen werden die Komponenten des Trägheitstensors

meist auf ein Koordinatensystem bezogen, dessen Ursprung mit dem Schwerpunkt des Moleküls zusammenfällt; dies entspricht dem in Anhang D definierten *Schwerpunktsystem 2*. Durch eine geeignete Drehung dieses Koordinatensystems läßt sich stets erreichen, daß die durch Gleichung (2.3) definierten Deviationsmomente verschwinden, die Trägheitsmatrix also diagonal wird. Die mit einer solchen *Hauptachsentransformation* erhaltenen Koordinatenachsen werden als *Hauptträgheitsachsen* und die zugehörigen Diagonalelemente als *Hauptträgheitsmomente* bezeichnet. Das auf diese Weise definierte Koordinatensystem entspricht dem in Anhang D definierten *molekülfesten Koordinatensystem 3*.

Im Hauptträgheitssystem gilt also:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Die Komponenten dieses *Hauptträgheitstensors* werden, ihrer Größe nach sortiert, als I_a , I_b und I_c bezeichnet, wobei

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (2.5)$$

gilt.

Die so definierten Hauptträgheitsmomente dienen nun zum einen als Grundlage zur Klassifizierung von Molekülen gemäß Tabelle 2.1,

Tabelle 2.1 Klassifizierung von Molekülen nach ihren Hauptträgheitsmomenten

$I_a = I_b = I_c$	spherical-top molecules	sphärische Kreisel
$I_a = 0, I_b = I_c$	linear molecules	lineare Kreisel
$I_a < I_b = I_c$	prolate symmetric-top molecules	verlängerte symm. Kreisel
$I_a = I_b < I_c$	oblate symmetric-top molecules	abgeplattete symm. Kreisel
$I_a < I_b < I_c$	asymmetric-top molecules	asymmetrische Kreisel

und zum anderen sind auch die experimentell (d. h. durch die Analyse von Rotationsspektren) bestimmbaren Rotationskonstanten eines Moleküls über seine Hauptträgheitsmomente definiert:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2.6)$$

Die einfache Einteilung gemäß Tabelle 2.1 zeigt bereits folgende Besonderheiten linearer Moleküle:

- Das Hauptträgheitsmoment I_a (in Richtung der Molekül- bzw. z -Achse) verschwindet, die Rotationskonstante A ist folglich nicht definiert.

- Da die beiden anderen Hauptträgheitsmomente $I_b = I_{xx}$ und $I_c = I_{yy}$ in ihrem Wert identisch sind, kann zwischen den beiden zugehörigen Rotationskonstanten B und C nicht unterschieden werden – sie besitzen ein und denselben Informationsgehalt. Die Rotationsspektren eines linearen Moleküls lassen sich daher mit nur einer Rotationskonstante beschreiben, die konventionsgemäß mit dem Symbol B bezeichnet wird.

2.1.2 Quantenmechanische Grundlagen

Die Molekülspektroskopie befaßt sich mit der Untersuchung von Phänomenen, die auf die Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung durch Moleküle zurückzuführen sind. Die Quantenmechanik interpretiert diese Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie als Übergänge zwischen verschiedenen molekularen Zuständen, deren Energiedifferenz ΔE nach der Bohrschen Frequenzbedingung

$$\Delta E = h\nu \quad (2.7)$$

proportional zu der Frequenz ν der Strahlung ist. Voraussetzung für die Interpretation spektroskopischer Beobachtungen ist mithin die Kenntnis der molekularen Quantenzustände sowie deren Energie.

Die Quantenmechanik beschreibt den Zustand eines Moleküls durch eine Wellenfunktion Ψ . Deren durch Quantenzahlen charakterisierte Energieeigenwerte ergeben sich aus der Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.8)$$

Der molekulare Hamilton-Operator \hat{H} ist jedoch selbst bei Betrachtung einfachster, isolierter Moleküle so komplex, daß sich Gleichung (2.8) nicht geschlossen lösen läßt – man ist also auf Näherungen angewiesen. Hierzu vereinfacht man \hat{H} zunächst so weit, daß eine geschlossene analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung möglich ist, und verwendet diese als Grundlage einer Störungs- oder Variationsrechnung.

Der erste Schritt besteht darin, daß man sich auf die Betrachtung stationärer Zustände beschränkt. Beschrieben werden diese durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung ψ , die sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung Ψ durch den Separationsansatz

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{-i(E/\hbar)t} \quad (2.9)$$

ergibt. Hierin ist \mathbf{R} der $3N$ -dimensionale Ortsvektor aller N Kerne und \mathbf{r} der $3n$ -dimensionale Ortsvektor aller n Elektronen des Moleküls.

Der zweite Schritt ist die Born-Oppenheimer-Näherung [1]. Sie separiert Kern- und Elektronenbewegung, so daß sich die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls als Pro-

dukt und seine Gesamtenergie als Summe aus Elektronen- und Rotations-Schwingungs-Anteil schreiben läßt:

$$\psi_{\text{Gesamt}} = \psi_{\text{El}} \psi_{\text{RotVib}} \quad (2.10)$$

$$E_{\text{Gesamt}} = E_{\text{El}} + E_{\text{RotVib}} \quad (2.11)$$

Für die Rotationsspektroskopie sind nur die Rotations-Schwingungs-Anteile von Bedeutung.

Die Energie E_{RotVib} ergibt sich als Eigenwert der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{\text{RotVib}} \psi_{\text{RotVib}} = E_{\text{RotVib}} \psi_{\text{RotVib}}. \quad (2.12)$$

Der in Gleichung (2.12) auftretende Hamiltonoperator \hat{H}_{RotVib} für ein zugleich rotierendes und schwingendes Molekül läßt sich formulieren als:

$$\hat{H}_{\text{RotVib}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha} \right) \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta} \right) + \frac{1}{2} \sum_k^{3N-6} \hat{P}_k^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (2.13)$$

Hierbei sind

- α, β die Koordinaten x, y, z im molekülfesten Koordinatensystem,
- \hat{J}_{α} die α -Komponente des Gesamtdrehimpulsoperators,
- \hat{p}_{α} die α -Komponente des Schwingungsdrehimpulsoperators,
- $\mu_{\alpha\beta}$ die Elemente der Matrix μ (der Inversen der in Normalkoordinaten formulierten Trägheitsmatrix \mathbf{I}),
- \hat{P}_k^2 der Operator der zu der Normalkoordinate Q_k konjugierten Impulskomponente und
- V die potentielle Energie.

Da diese allgemeine Form des Hamiltonoperators sich nicht auf lineare Moleküle anwenden läßt, wurde für diese Molekülklasse ein spezieller *isomorpher* Hamiltonoperator entwickelt:

$$\hat{H}_{\text{RotVib(iso)}} = \frac{1}{2} \mu \left[\left(\hat{J}'_x - \hat{p}_x \right)^2 + \left(\hat{J}'_y - \hat{p}_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_k^{3N-5} \hat{P}_k^2 + V \quad (2.14)$$

Hierbei sind

- μ der Kehrwert des Matricelementes $\tilde{I}_{xx} = \tilde{I}_{yy}$ der in Normalkoordinaten formulierten isomorphen Trägheitsmatrix \mathbf{I}' [2],
- \hat{J}'_{α} die α -Komponente des isomorphen Gesamtdrehimpulsoperators,
- \hat{p}_{α} die α -Komponente des Schwingungsdrehimpulsoperators,
- \hat{P}_k^2 der Operator der zu der Normalkoordinate Q_k konjugierten Impulskomponente und
- V die potentielle Energie.

Sowohl der allgemeine als auch der isomorphe Hamiltonoperator sind vielfach und teilweise sehr ausführlich in der Literatur beschrieben worden (ersterer z. B. in [3–7], letzterer z. B. in [8–10]), und die Entwicklung von Gleichung (2.14) ist zudem sehr umfangreich. Da ich Herleitung und Eigenschaften beider Operatoren bereits in meiner Diplomarbeit [11] detailliert behandelt habe, sollen an dieser Stelle nur einige Anmerkungen bezüglich der grundsätzlichen Unterschiede zwischen dem allgemeinen und dem für lineare Moleküle geltenden isomorphen Hamiltonoperator gemacht werden:

- Wie aus Abbildung D.1 auf Seite 187 ersichtlich ist, hat der Eulerwinkel χ für ein lineares Molekül keine natürliche Definition, und infolgedessen bleiben die Orientierungen von x - und y -Achse zunächst unbestimmt. Da sich χ prinzipiell willkürlich wählen läßt, wird häufig einfach $\chi = 0$ gesetzt; damit sind die Richtungen der molekülfesten Achsen x und y festgelegt. Man kann χ aber auch als Funktion der beiden anderen Eulerwinkel θ und ϕ definieren, und dieses Verfahren wurde von J. K. G. Watson bei der Entwicklung des isomorphen Hamiltonoperators gewählt [10].
- Bei einem linearen Molekül verschwindet das Trägheitsmoment bezüglich der Molekülachse und damit auch der zugehörige Drehimpuls der Rotation; der Gesamtdrehimpuls J_z ist somit gleich dem Schwingungsdrehimpuls p_z . Ersetzt man die klassischen Größen durch die quantenmechanischen Analoga, erhält man die als *Sayvetz-Bedingung* [12] bekannte Gleichung

$$\hat{J}_z = \hat{p}_z. \quad (2.15)$$

Diese wird von dem isomorphen Hamiltonians nicht erfüllt, es gilt also

$$\hat{J}'_z - \hat{p}_z \neq 0. \quad (2.16)$$

Der entsprechenden Term wird in Gleichung (2.14) also gewissermaßen unterschlagen. Der Grund hierfür ist folgender: Dem isomorphen Hamiltonoperator kommt durch die Einführung von χ als Variable ein zusätzlicher Freiheitsgrad zu, und deshalb besitzt $\hat{H}_{\text{RotVib(iso)}}$ verglichen mit \hat{H}_{RotVib} zusätzliche Eigenwerte. Eine physikalische Bedeutung kommt jedoch nur denjenigen Eigenwerten von $\hat{H}_{\text{RotVib(iso)}}$ zu, die die Bedingung

$$\left(\hat{J}'_z - \hat{p}_z \right) |\psi_{\text{RotVib}}\rangle = 0 \quad (2.17)$$

erfüllen.¹

¹ Gleichung (2.17) definiert indirekt auch die Gesamtschwingungsdrehimpulsquantenzahl $k = \sum_i \ell_i \equiv \ell$ für ein lineares Molekül [13].

- Indem für den isomorphen Hamiltonoperator der Euler-Winkel χ als Funktion von θ und ϕ gewählt wird, verringert sich die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade um 1. Da insgesamt $3N - 3$ Koordinaten benötigt werden, um Rotation und Schwingung eines Moleküls zu beschreiben, zählt man die Rotation um die z -Achse zu den Schwingungsbewegungen, definiert also $3N - 5$ Normalkoordinaten Q_k (und somit $3N - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade). Dies ist insofern sinnvoll, als die Rotation um die z -Achse erst möglich wird, wenn das Molekül Knickschwingungen ausführt, d. h. aus seiner linearen Gleichgewichtslage herauschwingt.
- Der Subtrahend $\frac{1}{8}\hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$ in Gleichung (2.13) tritt bei dem isomorphen Hamiltonoperator nicht auf. Er resultiert aus der Umformung des klassischen Hamiltonians in die quantenmechanische Form nach dem Podolsky-Verfahren [14] und hat keine klassische Entsprechung. Da dieser Term erstmals von Watson hergeleitet wurde [10], bezeichnet man ihn auch als *Watson-U-Term*.

Der durch Gleichung (2.14) definierte isomorphe Hamiltonoperator muß nun, wie bereits erwähnt, weiter vereinfacht werden, bis eine geschlossene analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung möglich ist. Diese bildet dann die Grundlage einer Störungs- oder Variationsrechnung.

Das übliche Verfahren ist die Störungsrechnung nach der Methode der von Van Vleck [15] entwickelten Kontakttransformation. Ihr Prinzip soll im folgenden umrissen werden – die Einzelheiten sind der Literatur zu entnehmen [3, 4, 7, 16–18]:

Zunächst entwickelt man den inversen Trägheitstensor μ und die potentielle Energie V nach den Normalkoordinaten in eine Taylorreihe um die Gleichgewichtskonfiguration, so daß man den kompletten Hamiltonoperator als Reihe von Operatoren formulieren kann:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 + \lambda^2 \hat{H}_2 + \dots \quad (2.18)$$

Die einzelnen Summanden werden hierbei nach der Größe ihres Beitrages zur molekularen Energie geordnet.

Der nächste Schritt besteht in nacheinander ausgeführten Kontakttransformationen, durch die man sukzessive die einzelnen Komponenten des Hamiltonoperators diagonalisiert (also so umformt, daß die zugehörige Eigenwertmatrix diagonal wird). Üblicherweise wird eine Schwingungs-Kontakttransformation durchgeführt, d. h., als Basisfunktionen werden die Wellenfunktionen eines 1-dimensionalen Harmonischen Oszillators gewählt. Der erste Summand in Gleichung (2.18), der zugehörige Hamilton-Operator $\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \left(\hat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2 \right)$, ist somit bereits diagonal (in v).

Die Kontakttransformationen folgen dem Schema

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(1)} &= \hat{U}_1 \hat{H} \hat{U}_1^{-1} \\
 &= \left(e^{i\lambda \hat{S}_1} \right) \hat{H} \left(e^{-i\lambda \hat{S}_1} \right) \\
 &= \hat{H}_0^{(1)} + \lambda H_1^{(1)} + \lambda^2 H_2^{(1)} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{(2)} &= \hat{U}_2 \hat{H}^{(1)} \hat{U}_2^{-1} \\
 &= \left(e^{i\lambda^2 \hat{S}_2} \right) \hat{H}^{(1)} \left(e^{-i\lambda^2 \hat{S}_2} \right) \\
 &= \hat{H}_0^{(2)} + \lambda H_1^{(2)} + \lambda^2 H_2^{(2)} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Die Transformationsoperatoren können (nahezu) frei gewählt werden; einzige Bedingung ist, daß \hat{S} hermitesch und mithin der Transformationsoperator \hat{U} unitär ist. Im vorliegenden Fall werden sie so gewählt, daß nach der ersten Kontakttransformation $\hat{H}_0^{(1)} + \lambda \hat{H}_1^{(1)}$ diagonal ist, nach der zweiten $\hat{H}_0^{(2)} + \lambda \hat{H}_1^{(2)} + \lambda^2 \hat{H}_2^{(2)}$ usw.

Durch diese Kontakttransformationen wird also folgendes erreicht: Wenn der transformierte Hamiltonoperator $\hat{H}^{(1)} = \hat{U}_1 \hat{H} \hat{U}_1^{-1}$ in der gewählten Basisfunktion $\phi = \hat{U}_1 \psi$ diagonal ist, dann sind die Diagonalelemente E die Eigenwerte von \hat{H} , und die Eigenfunktionen von \hat{H} sind die Funktionen $\psi = \hat{U}_1^{-1} \phi$. Wird $\hat{H}^{(1)}$ mit der ersten Kontakttransformation nicht vollständig diagonal, so ist die Matrix doch immerhin auf eine blockdiagonale Form gebracht. Diese Blöcke werden dann einer zweiten Kontakttransformation unterworfen usw. Auf diese Weise läßt sich der gesamte Hamiltonoperator gewissermaßen in für einzelne Schwingungszustände gültige *effektive* Hamiltonoperatoren aufteilen.

Im vorliegenden Fall sind die beiden o. g. Transformationsschritte ausreichend; erhalten werden damit:

$\hat{H}_0^{(2)}$ Der Hamiltonoperator nullter Ordnung bleibt bei den Kontakttransformationen unverändert. Es ist, wie bereits erwähnt, der in v diagonale Hamiltonoperator des 1-dimensionalen Harmonischen Oszillators mit den bekannten Energieeigenwerten.

$\hat{H}_1^{(2)}$ Die Matrixelemente dieses Operators verschwinden im Falle eines linearen Moleküls [4].

$\hat{H}_2^{(2)}$ Dieser Term ist diagonal in v , aber nicht in ℓ . Er enthält u. a. Außerdiagonalelemente, die Unterzustände mit $\Delta\ell = 0, 2, 4$ verbinden, also für die bei linearen Molekülen auftretenden ℓ -Typ-Wechselwirkungen verantwortlich sind.

Von den Termen höherer Ordnung werden üblicherweise nur noch die beiden nächstfolgenden $\hat{H}_3^{(2)}$ und $\hat{H}_4^{(2)}$ berücksichtigt. Diese tragen jedoch nur in geringem Maße zu der molekularen Energie bei und sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant.

Die explizite Ausformulierung der einzelnen Terme ergibt vergleichsweise komplizierte Ausdrücke, die [4] und [7] entnommen werden können. Durch die Verwendung von Leiteroperatoren (engl. *step operators*) läßt sich der Hamiltonoperator jedoch in eine relativ übersichtliche Form bringen. Diese 1985 von K. M. T. Yamada, F. W. Birss und M. R. Aliev [19] eingeführte Darstellungsweise hat sich heute in der Literatur durchgesetzt. Da ich für die Auswertung aller in dieser Arbeit behandelten Spektren den YBA-Hamiltonian verwendet habe, wird dieser im nächsten Kapitel 2.1.3 gesondert behandelt.

2.1.3 Der effektive Hamiltonoperator

Wie bereits erwähnt, läßt sich der zweifach kontakttransformierte Hamiltonoperator durch die Einführung von Leiteroperatoren in eine vergleichsweise übersichtliche Form bringen. Die komplizierten Ausdrücke sind hierbei in den Leiteroperatoren selbst enthalten:

$$\begin{aligned}\hat{L}_{++} &= \hat{a}_+^* \hat{a}_+ \\ &= \frac{1}{2} (q_+ - i \hat{p}_+) \cdot \frac{1}{2} (q_+ + i \hat{p}_+) \\ &= \frac{1}{4} [(q_x + i q_y) - i (\hat{p}_x + i \hat{p}_y)] [(q_x + i q_y) + i (\hat{p}_x + i \hat{p}_y)]\end{aligned}\quad (2.21)$$

und

$$\begin{aligned}\hat{L}_{--} &= \hat{a}_-^* \hat{a}_- \\ &= \frac{1}{2} (q_- - i \hat{p}_-) \cdot \frac{1}{2} (q_- + i \hat{p}_-) \\ &= \frac{1}{4} [(q_x - i q_y) - i (\hat{p}_x - i \hat{p}_y)] [(q_x - i q_y) + i (\hat{p}_x - i \hat{p}_y)]\end{aligned}\quad (2.22)$$

sind Leiteroperatoren für die Quantenzahl ℓ , aber nicht für die Quantenzahl v . Die Matrixelemente von \hat{L}_{++} bzw. \hat{L}_{--} sind nur für $\Delta v = 0 \wedge \Delta \ell = 2$ bzw. $\Delta v = 0 \wedge \Delta \ell = -2$ ungleich null. Statt der in den Gleichungen (2.13) und (2.14) auftretenden Normalkoordinate Q_k bzw. des zu ihr konjugierten Impulsoperators \hat{P}_k werden hier die dimensionslosen Entsprechungen q_k bzw. \hat{p}_k verwendet.

Darüber hinaus wird der Rotations-Leiteroperator

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \quad (2.23)$$

definiert.

Unter Verwendung der so definierten *step operators* läßt sich der effektive Hamiltonoperator nun schreiben als

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{h}_d + \hat{h}_0 + \hat{h}_2 + \hat{h}_4, \quad (2.24)$$

wobei \hat{h}_d diejenigen Terme repräsentiert, die für alle Unterzustände eines gegebenen Schwingungszustandes diagonal sind, während \hat{h}_0 , \hat{h}_2 bzw. \hat{h}_4 Außerdiagonalelemente

bezüglich ℓ enthalten, die Unterzustände mit $\Delta\ell = 0, 2$ bzw. 4 untereinander koppeln. Diese einzelnen Summanden lassen sich mit Hilfe der Leiteroperatoren wie folgt formulieren [19]:

$$\begin{aligned} \hat{h}_d = & G_v + \sum_{t \leq t'} x_{L(tt')} \hat{p}_{z(t)} \hat{p}_{z(t')} + \left[B_v + \sum_{t \leq t'} d_{JL(tt')} \hat{p}_{z(t)} \hat{p}_{z(t')} \right] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) \\ & - D_v (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^2 + H_v (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^3 \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\hat{h}_0 = \sum_{t < t'} (r_{tt'} + r_{tt'J} \hat{J}^2) (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{--(t')} + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{++(t')}) \quad (2.26)$$

$$\hat{h}_2 = \frac{1}{2} \sum_t (q_t + q_{tJ} \hat{J}^2 + q_{tJJ} \hat{J}^4) (\hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2) \quad (2.27)$$

$$\hat{h}_4 = \sum_{t \leq t'} u_{tt'} (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{++(t')} \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{--(t')} \hat{J}_+^4) \quad (2.28)$$

- Der Term G_v in \hat{h}_d steht für den ℓ -unabhängigen Schwingungsanteil, hängt also nur von der Schwingungsquantenzahl v ab. Da diese sich bei Rotationsübergängen nicht ändert, G_v mithin konstant bleibt, enthalten die Spektren der Rotationspektroskopie keine Information über G_v .
- \hat{h}_0 beschreibt eine als *vibrational ℓ -type doubling* bzw. *vibrational ℓ -type resonance* bezeichnete Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung, die zwischen ℓ -Unterzuständen mit $\Delta\ell = 0$ auftritt.²
- Zwischen Unterzuständen mit $\Delta\ell = 2$ tritt eine als *rotational ℓ -type doubling* bzw. *rotational ℓ -type resonance* bezeichnete Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung auf, die durch \hat{h}_2 berücksichtigt wird.
- \hat{h}_4 steht für ℓ -Typ-Wechselwirkungen höherer Ordnung, die ℓ -Unterzustände mit $\Delta\ell = 4$ verbinden.

Nähere Einzelheiten zu den in den Gleichungen (2.25) bis (2.28) auftretenden molekularen Parameter sind Kapitel 2.1.4 zu entnehmen. Einige Anmerkungen sind jedoch bereits an dieser Stelle zu machen, da der vorbesagte Hamiltonian nicht exakt mit dem in [19] definierten übereinstimmt, sondern leichte Modifizierungen vorgenommen wurden:

² Von ℓ -Typ-Resonanz (engl. *ℓ -type resonance*) spricht man, wenn die betreffenden Konstanten nach der Diagonalisierung der Energiematrix mittels geeigneter Linearkombinationen in Außerdiagonaltermen auftreten. Sind sie dagegen nach der Diagonalisierung Bestandteil von Diagonaltermen, so wird das durch sie beschriebene Phänomen als ℓ -Typ-Verdopplung (engl. *ℓ -type doubling*) bezeichnet. Siehe hierzu auch das Beispiel ab Seite 15.

Einige Terme höherer Ordnung wurden vernachlässigt, sofern sich die experimentellen Daten auch ohne ihre Berücksichtigung mit der zu erwartenden Präzision reproduzieren ließen. Im einzelnen sind dies die Terme h_{JL} (in \hat{h}_d), $r_{t'JJ}$ (in \hat{h}_0) sowie q_{tL} und einige Kreuzterme (in \hat{h}_2). Diese Vereinfachungen wurden von K. M. T. Yamada selbst angeregt [20, 21] und sind in rotations- bzw. rotationsschwingungsspektroskopischen Arbeiten über lineare Moleküle eher die Regel als die Ausnahme [22–27]. Die Verringerung der Zahl anzupassender Parameter vereinfacht zum einen die rechnerische Auswertung der Spektren, vermindert zum anderen aber auch die Gefahr, daß zufällige Fehler in den Eingabedaten oder Störungen durch Wechselwirkungen im Fit unbemerkt „absorbiert“ werden.

Dennoch wurde in \hat{h}_2 der Term q_{tJJ} hinzugefügt. Dieser Parameter taucht in dem von K. M. T. Yamada et al. formulierten Hamiltonoperator nicht auf, seine Einbeziehung führte jedoch bei einigen Schwingungszuständen zu einer Verbesserung des Fitergebnisses. Aus den genannten Gründen wurden die betreffenden Fälle mit besonderer Vorsicht behandelt.

Für die Auswertung der Rotationsspektren sind weniger die effektiven Hamiltonoperatoren selbst von Interesse als vielmehr deren Matrixelemente, die die Rotations-Schwingungs-Energie beschreiben. Ihre Entwicklung wurde in [28] ausführlich dargestellt, so daß in dem folgenden Kapitel 2.1.4 nur die Ergebnisse zusammengefaßt werden.

Zuvor seien jedoch die zur Berechnung der Rotations-Schwingungs-Energie benötigten Matrixelemente der im YBA-Hamiltonian verwendeten Operatoren genannt; diese lauten mit $\sum_t \ell_t = \ell$:

$$\langle J, \ell | \hat{J}^2 | J, \ell \rangle = J(J+1) \quad (2.29)$$

$$\langle J, \ell | \hat{J}_z | J, \ell \rangle = \ell \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \langle J, \ell + 1 | \hat{J}_- | J, \ell \rangle &= \langle J, \ell | \hat{J}_+ | J, \ell + 1 \rangle \\ &= \sqrt{J(J+1) - \ell(\ell+1)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\langle v_t(\ell_t) | \hat{p}_{z(t)} | v_t(\ell_t) \rangle = \ell_t \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \langle v_t(\ell_t + 2) | \hat{L}_{++(t)} | v_t(\ell_t) \rangle &= \langle v_t(\ell_t) | \hat{L}_{--(t)} | v_t(\ell_t + 2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{(v_t - \ell_t)(v_t + \ell_t + 2)} \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.1.4 Rotations-Schwingungs-Energie

Aus dem in Kapitel 2.1.3 beschriebenen YBA-Hamiltonoperator ergibt sich unter Verwendung der in Anhang E beschriebenen Basisfunktionen sowie der Abkürzungen

$$f(\ell, \ell) = J(J+1) - \ell^2$$

und

$$f(\ell, \ell \pm 2) = \sqrt{[J(J+1) - \ell(\ell \pm 1)][J(J+1) - (\ell \pm 1)(\ell \pm 2)]} \quad (2.34)$$

folgender Ausdruck für die (in Frequenzeinheiten angegebene) „ungestörte“ Rotations-Schwingungs-Energie:

$$\begin{aligned} & \langle v_s, v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}) ; J, \ell | \hat{h}_d | v_s, v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}) ; J, \ell \rangle \\ &= G_v + \sum_{t \leq t'} x_{L(tt')} \ell_t \ell_{t'} + [f(\ell, \ell)] \sum_{t \leq t'} d_{JL(tt')} \ell_t \ell_{t'} \\ & \quad + B_v [f(\ell, \ell)] - D_v [f(\ell, \ell)]^2 + H_v [f(\ell, \ell)]^3 \end{aligned} \quad (2.35)$$

mit

$$\begin{aligned} B_v &= B_e - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{1}{2}) - \sum_t \alpha_t (v_t + 1) + \sum_{s \leq s'} \gamma_{ss'} (v_s + \frac{1}{2}) (v_{s'} + \frac{1}{2}) \\ & \quad + \sum_{s \leq t} \gamma_{st} (v_s + \frac{1}{2}) (v_t + 1) + \sum_{t \leq t'} \gamma_{tt'} (v_t + 1) (v_{t'} + 1) \end{aligned} \quad (2.36)$$

und

$$D_v = D_e - \sum_s \beta_s (v_s + \frac{1}{2}) - \sum_t \beta_t (v_t + 1) \quad (2.37)$$

Die einzelnen molekularen Parameter in den Gleichungen (2.35) bis (2.37) haben folgende Bedeutung:

- Der Summand G_v steht, wie bereits auf Seite 10 erwähnt, für den von ℓ unabhängigen Schwingungsanteil. Dieser setzt sich zusammen aus der Schwingungsenergie in der Näherung des Harmonischen Oszillators und Beiträgen, die durch die Anharmonizität der Schwingung bedingt werden. Für die Rotationsspektroskopie ist G_v nicht relevant.
- Der zweite Summand mit der Anharmonizitätskonstante $x_{L(tt')}$ berücksichtigt einen Energiebeitrag, der auf den Schwingungsdrehimpuls in Richtung der Molekülachse zurückzuführen ist. Der zugehörige Summand wird manchmal G_v zugesprochen und somit der Schwingungsenergie zugerechnet; tatsächlich handelt es sich aber um eine Form der Rotationsenergie. In einigen älteren Publikationen wird statt der YBA-Nomenklatur noch die von G. Amat und H. H. Nielsen [29] bzw. die von M. Winnewisser und B. P. Winnewisser [30] verwendet; $x_{L(tt')}$ heißt dann $x_{\ell_i \ell_j}$ bzw. $g_{\ell_i \ell_j}$.

- Hinsichtlich der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante $d_{JL(tt')}$ herrscht die gleiche Nomenklatur-Verwirrung wie bei $x_{L(tt')}$: $d_{JL(tt')}$ heißt bei Amat und Nielsen [29] bzw. Winnewisser und Winnewisser [30] $\gamma_{\ell_i, \ell_{i'}}$ bzw. $\gamma_{\ell_i, \ell_{i'}}$.
- B_v ist die Rotationskonstante des schwingenden Moleküls, B_e das Analogon für den (fiktiven) schwingungsfreien Gleichgewichtszustand. Die Schwingungsabhängigkeit von B wird durch die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten α und γ beschrieben. Siehe hierzu auch Seite 29.
- Durch D_v , die Zentrifugalverzerrungskonstanten vierter Ordnung, wird der Tatsache Rechnung getragen, daß das rotierende Molekül mit steigender Rotationsquantenzahl J in zunehmendem Maße gestreckt wird. Da D typischerweise 6 Größenordnungen kleiner als B ist, lassen sich die Auswirkungen der Schwingungsabhängigkeit bei B wesentlich differenzierter beschreiben als bei D ; die Zahl der Wechselwirkungskonstanten ist in Gleichung (2.37) daher kleiner als in Gleichung (2.36).
- Stehen Meßdaten für den Bereich sehr hoher J -Werte zur Verfügung, läßt sich neben D ggf. auch H , die Zentrifugalverzerrungskonstante sechster Ordnung, bestimmen. Zwischen D und H liegen typischerweise wiederum 6 Größenordnungen, so daß sich die Schwingungsabhängigkeit von H nicht mehr erfassen läßt.

Die Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ_i kann die Werte $-v_i, -v_i + 2, \dots, v_i - 2, v_i$ annehmen, so daß der betreffende Rotationsschwingungszustand $(v_i + 1)$ -fach entartet ist. In Gleichung (2.35) treten ℓ_i und $\ell_{i'}$ nun einerseits als Quadrat der Gesamtschwingungsdrehimpulsquantenzahl $\ell = \sum_i \ell_i$ und andererseits als Produkt $\ell_i \ell_{i'}$ auf. Einfach angeregte Biegeschwingungszustände mit $|\ell_i| = 1$ und $\ell_{i'} = 0$ sind folglich zweifach (in $\pm \ell$) entartet. Bei Oberschwingungen mit $|\ell_i| > 1 \wedge \ell_{i'} = 0$ oder Kombinationsschwingungen mit $\ell_i, \ell_{i'} \neq 0$ läßt sich zwar zwischen Zuständen betragsungleicher ℓ -Werte unterscheiden, aber die $\pm \ell$ -Entartung bleibt auch hier bestehen – solange nur die „ungestörte“ Rotations-Schwingungs-Energie gemäß Gleichung (2.35) beachtet wird.

Tatsächlich wird diese Entartung nach $+\ell$ und $-\ell$ jedoch durch die ℓ -Typ-Wechselwirkungen zwischen Rotation und Schwingung aufgehoben. Beschrieben werden diese durch die Matrixelemente

$$\begin{aligned} & \langle v_i(\ell_i \pm 2), v_{i'}(\ell_{i'} \mp 2); J, \ell | \hat{h}_0 | v_i(\ell_i), v_{i'}(\ell_{i'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} r_{ii'}^* \sqrt{(v_i \mp \ell_i)(v_i \pm \ell_i + 2)(v_{i'} \pm \ell_{i'})(v_{i'} \mp \ell_{i'} + 2)} \end{aligned} \quad (2.38)$$

mit

$$r_{ii'}^* = r_{ii'} + r_{ii'J} J(J+1), \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} & \langle v_t(\ell_t \pm 2), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \pm 2 | \hat{h}_2 | v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} q_t^* \sqrt{(v_t \mp \ell_t)(v_t \pm \ell_t + 2)} f(\ell, \ell \pm 2) \end{aligned} \quad (2.40)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & \langle v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'} \pm 2); J, \ell \pm 2 | \hat{h}_2 | v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} q_{t'}^* \sqrt{(v_{t'} \mp \ell_{t'})(v_{t'} \pm \ell_{t'} + 2)} f(\ell, \ell \pm 2) \end{aligned} \quad (2.41)$$

mit

$$q_t^* = q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tJJ} J^2(J+1)^2 \quad (2.42)$$

bzw.

$$q_{t'}^* = q_{t'} + q_{t'J} J(J+1) + q_{t'JJ} J^2(J+1)^2 \quad (2.43)$$

und

$$\begin{aligned} & \langle v_t(\ell_t \pm 4), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \pm 4 | \hat{h}_4 | v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} u_{tt} \sqrt{(v_t \mp \ell_t)(v_t \pm \ell_t + 2)(v_t \mp \ell_t - 2)(v_t \pm \ell_t + 4)} \\ & \quad \times f(\ell, \ell \pm 2) \times f(\ell \pm 2, \ell \pm 4) \end{aligned} \quad (2.44)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & \langle v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'} \pm 4); J, \ell \pm 4 | \hat{h}_4 | v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} u_{t't'} \sqrt{(v_{t'} \mp \ell_{t'})(v_{t'} \pm \ell_{t'} + 2)(v_{t'} \mp \ell_{t'} - 2)(v_{t'} \pm \ell_{t'} + 4)} \\ & \quad \times f(\ell, \ell \pm 2) \times f(\ell \pm 2, \ell \pm 4) \end{aligned} \quad (2.45)$$

bzw.

$$\begin{aligned} & \langle v_t(\ell_t \pm 2), v_{t'}(\ell_{t'} \pm 2); J, \ell \pm 4 | \hat{h}_4 | v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \\ & = \frac{1}{4} u_{t't'} \sqrt{(v_t \mp \ell_t)(v_{t'} \mp \ell_{t'})(v_t \pm \ell_t + 2)(v_{t'} \pm \ell_{t'} + 2)} \\ & \quad \times f(\ell, \ell \pm 2) \times f(\ell \pm 2, \ell \pm 4). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Gleichung (2.38) beschreibt das *vibrational ℓ -type doubling* bzw. die *vibrational ℓ -type resonance*.³ Beide Effekte treten (nicht immer zusammen) nur in angeregten Kombinationsschwingungszuständen mit $\ell_t, \ell_{t'} \neq 0$ auf.

Die Gleichungen (2.40) und (2.41) definieren das *rotational ℓ -type doubling* bzw. die *rotational ℓ -type resonance*. Mindestens eines dieser beiden Phänomene ist in jedem angeregten Schwingungszustand mit $\ell_t \neq 0$ zu beobachten.

Die ℓ -Typ-Wechselwirkungen höherer Ordnung werden durch die Gleichungen (2.44) bis (2.46) beschrieben. Mindestens eine dieser Wechselwirkungen tritt in jedem

³ Bezüglich der Unterscheidung zwischen ℓ -Typ-Verdopplung und ℓ -Typ-Resonanz siehe Fußnote 2 auf Seite 10.

Ober- oder Kombinationsschwingungszustand auf. Die mit ihnen verknüpften Konstanten u sind sehr klein und werden daher bei der Analyse der Rotationsspektren linearer Moleküle häufig nicht berücksichtigt – das gilt auch für die vorliegende Arbeit.

Die Auswirkungen der verschiedenen ℓ -Typ-Wechselwirkungen auf die Rotations-Schwingungs-Energie lassen sich am besten anhand eines Beispielles verdeutlichen:

Für die Kombination $v_t = v_{t'} = 1$ zweier jeweils einfach angeregter Knickschwingungen der Rasse Π gilt nach den Multiplikationsregeln [31, S. 129]:

$$\Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta \quad (2.47)$$

Dieser Kombinationsschwingungszustand enthält also zwei Σ -Zustände unterschiedlicher Parität⁴ (+ und –) sowie einen Δ -Zustand. Die Entartung der Zustände wird jeweils durch ℓ -Typ-Wechselwirkungen aufgehoben:

Die Aufspaltung der beiden Σ -Zustände wird durch ein Matrixelement vom Typ (2.38) beschrieben:⁵

$$\langle -1 + 2, 1 - 2; 0 | \hat{h}_0 | -1, 1; 0 \rangle = r_{tt'}^* \quad (2.48)$$

Σ - und Δ -Zustände sind über Matrixelemente vom Typ (2.40) und (2.41) miteinander gekoppelt:

$$\begin{aligned} & \langle -1 + 2, 1; 0 + 2 | \hat{h}_2 | -1, 1; 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} q_t^* \sqrt{J(J+1) - [J(J+1) - 2]} = W_{q(t)} \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} & \langle 1, -1 + 2; 0 + 2 | \hat{h}_2 | 1, -1; 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} q_{t'}^* \sqrt{J(J+1) - [J(J+1) - 2]} = W_{q(t')} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Die Aufspaltung der beiden Δ -Zustände wird durch ein Matrixelement vom Typ (2.46) beschrieben:

$$\begin{aligned} & \langle -1 + 2, -1 + 2; -2 + 4 | \hat{h}_2 | -1, -1; -2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} u_{tt'} J(J+1) [J(J+1) - 2] = W_{u(tt')} \end{aligned} \quad (2.51)$$

In den einfachen Basisfunktionen $|\ell_t, \ell_{t'}; \ell\rangle$ lautet die Säkular determinante somit:

$ \ell_t, \ell_{t'}; \ell\rangle$	$ 1, 1; 2\rangle$	$ 1, -1; 0\rangle$	$ -1, 1; 0\rangle$	$ -1, -1; -2\rangle$	
$ 1, 1; 2\rangle$	$E_2 - \varepsilon$	$W_{q(t')}$	$W_{q(t)}$	$W_{u(tt')}$	$= 0$
$ 1, -1; 0\rangle$	$W_{q(t)}$	$E_0 - \varepsilon$	$r_{tt'}^*$	$W_{q(t)}$	
$ -1, 1; 0\rangle$	$W_{q(t)}$	$r_{tt'}^*$	$E_0 - \varepsilon$	$W_{q(t)}$	
$ -1, -1; -2\rangle$	$W_{u(tt')}$	$W_{q(t)}$	$W_{q(t)}$	$E_2 - \varepsilon$	

⁴ Der Begriff *Parität* und die Nomenklatur der Schwingungsrassen werden in Kapitel 2.1.5 erläutert.

⁵ Die in Anhang E definierten Basisfunktionen $|v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell\rangle$ werden im folgenden mit $|\ell_t, \ell_{t'}; \ell\rangle$ abgekürzt.

Durch Verwendung der in Anhang E definierten symmetrieangepaßten Wellenfunktionen als Basis läßt sich die Matrix diagonalisieren:

$$\begin{array}{cccc}
 & \psi(2+) & \psi(0+) & \psi(0-) & \psi(2-) \\
 \psi(2+) & E_2 + W_{u(tt')} - \varepsilon & W_{q(t)} + W_{q(t')} & 0 & 0 \\
 \psi(0+) & W_{q(t)} + W_{q(t')} & E_0 + r_{tt'}^* - \varepsilon & 0 & 0 \\
 \psi(0-) & 0 & 0 & E_0 - r_{tt'}^* - \varepsilon & W_{q(t)} - W_{q(t')} \\
 \psi(2-) & 0 & 0 & W_{q(t)} - W_{q(t')} & E_2 - W_{u(tt')} - \varepsilon
 \end{array} = 0$$

Die Lösung dieser Säkulardeterminante liefert folgende Energieeigenwerte:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Sigma_{02} + r_{tt'}^* + W_{u(tt')}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{02} - r_{tt'}^* + W_{u(tt')})^2 + 4(W_{q(t)} + W_{q(t')})^2} \quad (2.52)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\Sigma_{02} + r_{tt'}^* + W_{u(tt')}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{02} - r_{tt'}^* + W_{u(tt')})^2 + 4(W_{q(t)} + W_{q(t')})^2} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\Sigma_{02} - r_{tt'}^* - W_{u(tt')}}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{02} + r_{tt'}^* - W_{u(tt')})^2 + 4(W_{q(t)} - W_{q(t')})^2} \quad (2.54)$$

$$\varepsilon_4 = \frac{\Sigma_{02} - r_{tt'}^* - W_{u(tt')}}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{02} + r_{tt'}^* - W_{u(tt')})^2 + 4(W_{q(t)} - W_{q(t')})^2} \quad (2.55)$$

Hierbei wurden die Abkürzungen

$$\Sigma_{02} = E_0 + E_2 \quad \text{und} \quad (2.56)$$

$$\Delta_{02} = E_0 - E_2 \quad (2.57)$$

verwendet.

Der Säkulardeterminante, ihren Eigenwerten (2.52) bis (2.55) sowie der graphischen Darstellung des hier behandelten Zustandes (Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite) ist zu entnehmen⁶:

- Es existieren 4 Rotationsschwingungsniveaus unterschiedlicher Energie.
- Zunächst werden Σ - und Δ -Niveau durch den Beitrag der Konstante $x_{L(tt')}$ stark voneinander getrennt. Dies ist der obigen Matrix nicht ohne weiteres zu entnehmen, geht aber aus Gleichung (2.35) hervor und ist in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite entsprechend eingezeichnet.

⁶ Die folgenden Ausführungen beziehen sich konkret auf den Schwingungszustand $(v_4 v_5 v_6 v_7) = (0011)$ von HCCNC. Die Untersuchung dieses Moleküls ist Bestandteil der vorliegenden Arbeit und wird in Kapitel 5 beschrieben; die Konstanten für den hier betrachteten Schwingungszustand sind Tabelle 5.9 auf Seite 91 zu entnehmen. Bei anderen Molekülen können die relativen Positionen der einzelnen Zustände anders sein, da sie in komplexer Weise von den vorzeichenbehafteten Konstanten $x_{L(tt')}$, $r_{tt'}^*$, q_i^* , $q_{i'}^*$ und $u_{tt'}$ abhängen.

- Die Entartung der beiden Σ -Zustände Σ^e und Σ^f wird durch das *vibrational ℓ -type doubling* aufgehoben; dieses wird beschrieben durch die Konstante $r_{tt'}^*$, die den Σ^e - näher an den Δ^e -Zustand heranrücken läßt und zugleich die Energiedifferenz zwischen Σ^f - und Δ^f -Zustand erhöht.
- Die Entartung der beiden Δ -Zustände Δ^e und Δ^f wird durch zwei verschiedene Effekte aufgehoben:
 - Zum einen existiert eine *rotational ℓ -type resonance* zwischen den Zuständen Δ^e und Σ^e bzw. Δ^f und Σ^f . Diese wird durch die Konstanten q_t^* und $q_{t'}^*$ in der Form $q_t^* + q_{t'}^*$ bzw. $q_t^* - q_{t'}^*$ beschrieben; die Resonanz zwischen den *e*-Komponenten ist mithin weitaus stärker als die zwischen den *f*-Komponenten. Da diese Terme in der Matrix als Außerdiagonalelemente auftreten, spricht man nicht von einer „Verdopplung“, sondern von einer „Resonanz“ (vgl. Fußnote 2 auf Seite 10).
 - Zum anderen besteht eine ℓ -Typ-Wechselwirkung höherer Ordnung. Der hieraus resultierende Aufspaltungseffekt ist im Vergleich mit dem zuvor genannten jedoch vernachlässigbar klein, so daß die zugehörige Konstante $u_{tt'}$ meist nicht bestimmt werden kann.

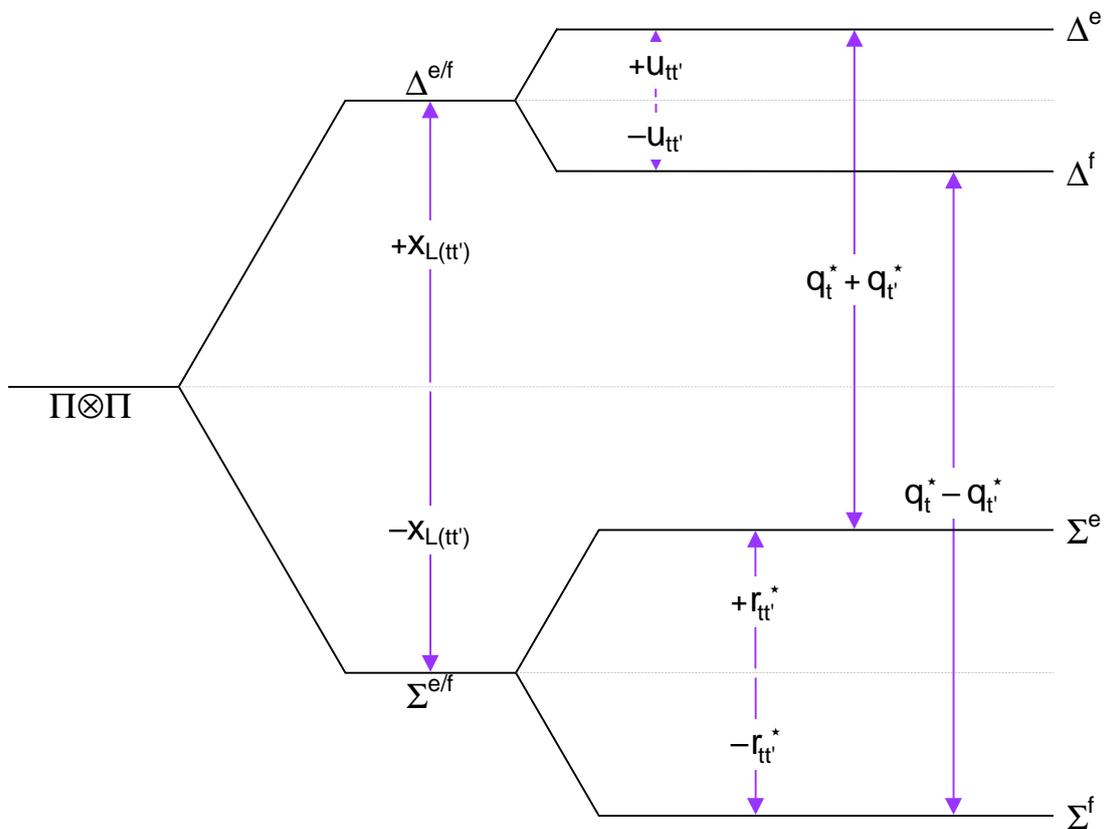


Abbildung 2.1 Energieniveauschema für den Zustand $v_t, v_{t'} = 1$.

2.1.5 Symmetrie und Auswahlregeln

Die mit der Absorption elektromagnetischer Strahlung verbundenen Dipolübergänge zwischen Rotationsschwingungsniveaus erfolgen nicht wahllos, sondern (üblicherweise) gemäß den *Auswahlregeln*, in die sowohl die Quantenzahlen und Symmetrieeigenschaften von Start- und Zielniveau als auch die Symmetrieeigenschaften des elektrischen Dipolmomentes eingehen.

Auf eine detaillierte Darstellung der Zusammenhänge soll an dieser Stelle unter Verweis auf die Literatur [7, 13, 31–33] verzichtet und stattdessen nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden:

Die Rotationsniveaus linearer Moleküle werden im einfachsten Fall durch die Rotationsquantenzahl J charakterisiert, die alle ganzzahligen Werte

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.58)$$

annehmen kann. Befindet sich das Molekül in einem angeregten Schwingungszustand mit $v_i \neq 0$, so erfährt es durch die Knickschwingung einen Drehimpuls in Richtung der Molekülachse, so daß zusätzlich die Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ_i zu beachten ist. Diese kann die Werte

$$\ell_i = -v_i, -v_i + 2, \dots, v_i - 2, v_i \quad (2.59)$$

annehmen, und es gilt dann

$$J = |\ell_i|, |\ell_i| + 1, |\ell_i| + 2, \dots \quad (2.60)$$

Aus dem Gesagten geht hervor, daß in der Rotationsspektroskopie bei Untersuchung angeregter Schwingungszustände neben der Rotationsquantenzahl auch die Schwingungsquantenzahl und die (Gesamt-)Schwingungsdrehimpulsquantenzahl zu beachten sind. Aus diesem Grund ist der Begriff *Rotationsschwingungsniveaus* dem Begriff *Rotationsniveaus* vorzuziehen.

Aufgrund der Tatsache, daß Rotationsspektren auf molekularen Übergängen zwischen verschiedenen Rotationsschwingungsniveaus ein und desselben Schwingungszustandes basieren, **ändert** sich die Schwingungsquantenzahl bei den in der Rotationsspektroskopie untersuchten Übergängen aber **nicht**.

Beobachtet werden im allgemeinen nur *erlaubte* Übergänge, also solche, die bestimmten Auswahlregeln folgen – für die Rotationsspektroskopie sind dies die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge. Im Falle eines linearen Moleküls lassen sie sich (bei Abwesenheit eines äußeren Feldes) wie folgt formulieren:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \wedge \quad + \longleftrightarrow - \quad (2.61)$$

Die Symbole $+$ bzw. $-$ stehen hierbei für die positive bzw. negative *Parität* der Gesamtwellenfunktion. Geht man von einem totalsymmetrischen elektronischen Grundzustand $^1\Sigma$ aus, so gilt:

- Enthält ein Schwingungszustand nur totalsymmetrische Schwingungen der Rasse Σ^+ , so besitzen seine Rotationsschwingungsniveaus positive Parität (+) bei geradem J , negative (−) bei ungeradem J . Diese Zuordnung gilt auch für den Schwingungsgrundzustand.
- Enthält ein Schwingungszustand Schwingungen der Rasse Σ^- , so besitzen die zugehörigen Rotationsschwingungsniveaus positive Parität (+) bei ungeradem J , negative (−) bei geradem J .
- Enthält ein Schwingungszustand Schwingungen der Rasse Π ($\ell = \pm 1$) bzw. Δ ($\ell = \pm 2$), Φ ($\ell = \pm 3$), Γ ($\ell = \pm 4$) usw., so existieren für jede dieser Schwingungen pro J genau zwei miteinander entartete Rotationsschwingungsniveaus, eines mit positiver und eines mit negativer Parität. Wird die Entartung dieser Niveaus durch ℓ -Typ-Wechselwirkungen aufgehoben, so resultiert, bildlich ausgedrückt, eine „Rotationsleiter mit einer Doppelsprosse pro J “. Innerhalb dieser Leiter wechseln die Paritäten (+) und (−) einander ab (vgl. Abbildung 2.2 auf Seite 21), aber es läßt sich keine allgemeingültige Aussage darüber treffen, mit welcher Parität die Leiter beginnt.

Anders ausgedrückt: Es gibt zu jedem J genau zwei energetisch leicht unterschiedliche Rotationsschwingungsniveaus, von denen eines positive und eines negative Parität besitzt, aber die Zuordnung von (+) und (−) zu diesen beiden Niveaus ist nicht prinzipiell festgelegt.

Bei Schwingungen der Rasse Π hat in allen bekannten Fällen bei geradem J das untere J -Niveau positive, das obere negative Parität. Bei Schwingungen der Rasse Δ ist es **meistens** (aber nicht immer) umgekehrt. Die Unsicherheit nimmt bei höheren Schwingungsrassen zu.

Zur Bezeichnung der Rotationsschwingungsniveaus wird neben der Angabe der Parität selbst auch eine andere Nomenklatur verwendet, die auf der Parität der Niveaus basiert:

Niveaus mit der Parität $+(-1)^J$ werden mit e und
 Niveaus mit der Parität $-(-1)^J$ mit f bezeichnet.

Die Benennung der Niveaus nach dieser Konvention [34] ist vor allem in der IR-Spektroskopie verbreitet.⁷ Nach der e/f -Nomenklatur lautet die Auswahlregel (2.61)

$$(\Delta J = 0 \wedge e \longleftrightarrow f) \vee \quad (2.62)$$

$$(\Delta J = \pm 1 \wedge e \longleftrightarrow e, f \longleftrightarrow f); \quad (2.63)$$

⁷ Im Gegensatz zu reinen Rotationspektren können hochaufgelöste Schwingungsspektren in einigen Fällen eindeutige Informationen über die Parität der Rotationsschwingungsniveaus liefern: Bei Senkrechtbanden vom Schwingungsgrundzustand in einen entarteten Zustand enthalten P - und R -Zweig stets Übergänge vom Typ $e \leftarrow e$, während der Q -Zweig aus Übergängen vom Typ $f \leftarrow e$ besteht.

sie läßt sich gemäß dem Gesagten aber auch in der Form

$$(\Delta J = 0 \quad \wedge \quad \Delta \ell = \pm 2) \quad \vee \quad (2.64)$$

$$(\Delta J = \pm 1 \quad \wedge \quad \Delta \ell = 0) \quad (2.65)$$

formulieren.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit in Absorption aufgenommenen Rotationsspektren vom Typ (2.65), d. h., es wurden nur Übergänge mit

$$(\ell) J + 1 \leftarrow (\ell) J \quad (2.66)$$

beobachtet.

Eine zusammenfassende graphische Darstellung der Ergebnisse dieses Kapitels liefert Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite. Sie zeigt die Rotationsschwingungsniveaus verschiedener angeregter Schwingungszustände eines $C_{\infty v}$ -Moleküls sowie die gemäß der Auswahlregel (2.66) „erlaubten“ Rotationsübergänge.

Für die Auftragung wurden die Daten der Schwingungszustände $(\nu_6 \nu_7 \nu_8 \nu_9) = (0000)$, (0001) , (0002) und (0003) des in Kapitel 4 behandelten Moleküls NCCCNC verwendet; die Darstellung ist aber prinzipiell auf alle linearen Moleküle ohne Symmetriezentrum übertragbar. Die relativen Positionen der Niveaus einzelner Schwingungsrassen können bei anderen Molekülen jedoch abweichen.

2.1.6 Linienintensitäten

Die Intensität eines Rotationsüberganges, d. h. die Stärke der im Spektrum beobachteten Linie, hängt von sehr unterschiedlichen Faktoren ab (siehe hierzu z. B. [33, Kap. III] und [35, S. 18ff.]).

In der Rotationsspektroskopie wird zur Abschätzung der Linienstärke häufig der „Absorptionskoeffizient für die Übergangsfrequenz“ (engl. *peak absorption coefficient*) herangezogen. Er ist definiert als

$$\alpha_{\max} = f_{[v]} f_J \frac{8\pi^2 N \nu_0^2}{3ckT \Delta\nu} \langle J | \hat{\mu} | J + 1 \rangle^2. \quad (2.67)$$

Hierbei ist

$f_{[v]}$	der Bruchteil der Moleküle im Schwingungszustand $[v]$ (bezogen auf die Gesamtzahl aller Schwingungszustände),
f_J	der Bruchteil der Moleküle im Rotationszustand J (bezogen auf die Gesamtzahl aller Rotationszustände),
N	die Gesamtzahl der Moleküle pro Volumeneinheit,
ν_0	die Übergangsfrequenz,
$\Delta\nu$	die Halbwertsbreite der Linie und
$\langle J \hat{\mu} J + 1 \rangle$	das Dipolmatrixelement für den Übergang $J + 1 \leftarrow J$.

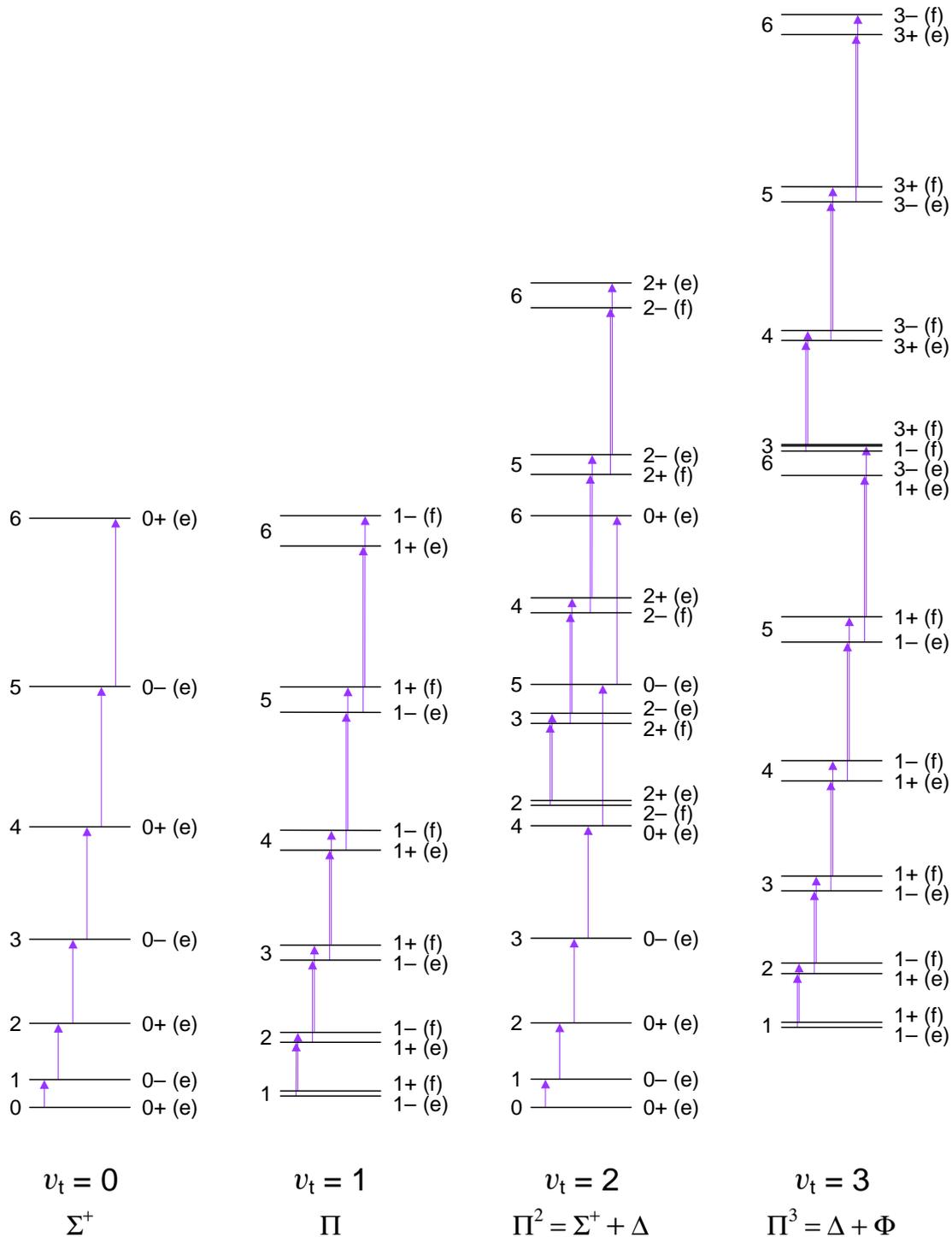


Abbildung 2.2 Rotationsschwingungsniveaus eines $C_{\infty v}$ -Moleküls in verschiedenen Schwingungszuständen. Zu jedem Niveau sind die Rotationsquantenzahl J (links) sowie der Betrag der Schwingungsdrehimpulsquantenzahl $|\ell|$, die Parität $+/-$ und die Bezeichnung nach der e/f -Nomenklatur (rechts) angegeben. Die durch ℓ -Typ-Wechselwirkungen hervorgerufenen Aufspaltungen der J -Niveaus einer Schwingungsrasse sind stark vergrößert dargestellt. Die Pfeile symbolisieren „erlaubte“ Rotationsübergänge.

Der Anteil der Moleküle im Schwingungszustand $[v]$ ⁸ läßt sich im Falle eines linearen Moleküls in der Näherung des Harmonischen Oszillators berechnen; es gilt dann

$$f_{[v]} = d_{[v]} e^{-hc \sum_i v_i \omega_i / kT} \prod_{j=1}^{3N-5} (1 - e^{-hc \omega_j / kT})^{d_j}, \quad (2.68)$$

wobei im zweiten Faktor über alle durch $[v]$ beschriebenen Schwingungsquantenzahlen v_i und Normalschwingungswellenzahlen ω_i summiert wird, während in den $3N - 5$ folgenden Faktoren jeweils Wellenzahl ω_j und Entartungsgrad d_j einer einzelnen Normalschwingung auftreten.

Für den Rotationsterm aus Gleichung (2.67) ergibt sich für ein lineares Molekül in der Näherung des Starren Rotators der folgende Ausdruck:

$$\begin{aligned} f_J &= \frac{(2J+1) e^{-hBJ(J+1)/kT}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-hBJ(J+1)/kT}} \\ &\cong \frac{hB}{kT} (2J+1) e^{-hBJ(J+1)/kT} \end{aligned} \quad (2.69)$$

Das Quadrat des Dipolmatrixelementes für den Übergang $J+1 \leftarrow J$ beträgt im Falle eines linearen Moleküls

$$\langle J | \hat{\mu} | J+1 \rangle^2 = \mu^2 \frac{J+1}{2J+1}, \quad (2.70)$$

wobei μ das permanente elektrische Dipolmoment des Moleküls ist.

Der Absorptionskoeffizient eines linearen Moleküls ergibt sich nun durch Kombination der Gleichungen (2.67) bis (2.70) unter Berücksichtigung der Beziehung $\nu_0 = 2B(J+1)$ wie folgt:

$$\alpha_{\max}^{\text{linear}} = f_{[v]} \frac{4\pi^2 N h \mu^2 \nu_0^3}{3c(kT)^2 \Delta\nu} \left(1 - \frac{h\nu_0}{2kT}\right) e^{-Jh\nu_0/2kT} \quad (2.71)$$

In der Praxis können Teilchendichte, Linienbreite, Dipolmoment und Temperatur während einer Meßreihe näherungsweise als konstant angesehen werden. Es bedarf auch keiner weiteren Erklärung, daß die Absorptionslinien umso größer sind, je höher die Teilchendichte in der Meßzelle bzw. das Dipolmoment des untersuchten Moleküls ist. Der Einfluß der Temperatur ist hingegen nicht so pauschal zu beurteilen, da T auch in $f_{[v]}$ und f_J enthalten ist und somit mehrfach und in komplexer Weise in die Gleichungen (2.67) und (2.71) eingeht. In der Tat hat eine Temperaturveränderung von Fall zu Fall unterschiedliche Wirkung auf die Linienintensität.

⁸ Der Index $[v]$ wird in der vorliegenden Arbeit als Abkürzung für **alle** in einem betreffenden Zustand auftretenden Schwingungsquantenzahlen v verwendet. So wird beispielsweise die Rotationskonstante des durch die Schwingungsquantenzahlen $v_4 = 1 \wedge v_5 = 2$ charakterisierten Schwingungszustandes mit B_{455} bezeichnet (vgl. Tabelle 6.10 auf Seite 113).

Als variable Größen mit Einfluß auf die Linienstärke verbleiben somit $f_{[v]}$ und f_J :

- Vorrangige Bedeutung kommt dem Schwingungszustand zu, der mit dem Faktor $f_{[v]}$ in den Absorptionskoeffizienten eingeht. Im allgemeinen gilt: Je höher die Schwingungsenergie, desto geringer die Besetzung des betreffenden Niveaus und somit die Linienstärke der Rotationsübergänge innerhalb des Niveaus. Zu beachten ist jedoch, daß der Entartungsgrad die Verhältnisse gewissenmaßen umkehren kann; dieses Phänomen tritt vor allem bei großen linearen Molekülen auf, die sich typischerweise durch zweifach entartete Normalschwingungen sehr tiefer Energie auszeichnen. Siehe hierzu auch Kapitel 4.5.2.

Häufig ist nicht die absolute Besetzung eines Schwingungszustandes von Interesse, sondern die relative Besetzung bezüglich des Schwingungsgrundzustandes. Für diese gilt der einfache Ausdruck

$$\frac{N_{[v]}}{N_0} = d_{[v]} e^{-E_{[v]}/kT}, \quad (2.72)$$

wobei in den *Boltzmann-Faktor*

$$e^{-E_{[v]}/kT} = e^{-hc \sum_i v_i \omega_i / kT} \quad (2.73)$$

die Schwingungsquantenzahlen v_i und die Wellenzahlen ω_i derjenigen Normalschwingungen eingehen, die an dem durch $[v]$ beschriebenen Schwingungszustand beteiligt sind.

- Bei gegebenem Schwingungszustand hängt der Wert des Absorptionskoeffizienten von der Übergangsfrequenz ν_0 und der Rotationsquantenzahl J ab. Diese beiden Größen sind gemäß Gleichung (2.77) über die Rotationskonstante B miteinander verknüpft, und es gilt:

Je größer B , desto kleiner ist das J des stärksten Überganges. (Man vergleiche hierzu die Abbildungen 4.6 auf Seite 60, 5.4 auf Seite 83 und 6.7 auf Seite 105!) Eine grobe Abschätzung läßt sich anhand der Gleichung

$$J_{\text{opt}} \cong 5.5 \sqrt{\frac{T/\text{K}}{B/\text{GHz}}} \quad (2.74)$$

vornehmen [33, S. 120]; eine genauere Berechnung gestattet der Ausdruck

$$\alpha_{\text{max}}^{\text{linear}} = \text{const} \cdot \nu_0^3 \left(1 - \frac{h\nu_0}{2kT}\right) e^{-Jh\nu_0/2kT}, \quad (2.75)$$

der sich aus Gleichung (2.71) ergibt, wenn man die entsprechenden Größen als konstant ansieht.

2.2 Strukturbestimmung an linearen Molekülen

2.2.1 Das allgemeine Verfahren...

Die Bestimmung der Molekülstruktur anhand der aus einer rotationsspektroskopischen Untersuchung gewonnenen Daten basiert stets auf dem Zusammenhang zwischen

- den gemessenen Absorptionsfrequenzen,
- den hieraus ermittelbaren Rotationskonstanten,
- den Hauptträgheitsmomenten und
- den Bindungslängen und -winkeln des Moleküls.

Im Falle eines linearen Moleküls ist dieser Zusammenhang besonders einfach, da hier zum einen nur **eine** Rotationskonstante B zu betrachten ist und zum anderen die Bestimmung der Bindungswinkel entfällt.

Um das grundlegende Prinzip zu veranschaulichen, soll im folgenden zunächst von einem idealen, starren linearen Molekül ausgegangen werden, das so in das in Anhang D definierte molekülfeste Koordinatensystem gelegt wird, daß dessen z -Achse mit der Molekülachse zusammenfällt.

Die in Frequenzeinheiten ausgedrückte Energie der einzelnen Rotationsniveaus dieses Moleküls wird – vgl. Gleichung (2.35) – beschrieben durch den Ausdruck

$$E_{\text{Rot}} = BJ(J + 1), \quad (2.76)$$

und für die Absorptionsfrequenzen der Rotationsübergänge gilt unter Beachtung der in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Auswahlregel $\Delta J = 1$

$$\nu_{J+1 \leftarrow J} = 2B(J + 1). \quad (2.77)$$

Gleichung (2.77) ist die Grundlage für die Bestimmung der Rotationskonstante aus den experimentell ermittelten Absorptionsfrequenzen. Der Zusammenhang zwischen Rotationskonstante und molekularer Struktur ergibt sich aus den Gleichungen (2.4) und (2.6) (vgl. Kapitel 2.1.1) wie folgt:

Die Rotationskonstante ist definiert als

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (2.78)$$

und das molekulare Trägheitsmoment als

$$I = \sum_i m_i z_i^2, \quad (2.79)$$

wobei m_i die Masse des i -ten Atoms und z_i seine Koordinate im molekülfesten Koordinatensystem ist. Durch Kombination der Gleichungen (2.78) und (2.79) erhält man die für die Strukturbestimmung entscheidende direkte Beziehung zwischen B und z_i^2 : Die unter Verwendung von Gleichung (2.77) aus experimentellen Daten bestimmbare Rotationskonstante ist den Quadraten der Atomkoordinaten umgekehrt proportional.

Da erstere selbst in ungünstigen Fällen auf etwa acht signifikante Stellen bestimmt werden kann, liegt es nahe, dieselbe Größenordnung signifikanter Stellen auch bei der Berechnung der Atomkoordinaten zu erwarten. Daß derartige Genauigkeiten in der Realität nicht einmal annähernd erreicht werden, hat mehrere Gründe, die in Kapitel 2.2.2 näher untersucht werden.

Es ist offensichtlich, daß zur Bestimmung der molekularen Struktur eines N -atomigen linearen Moleküls N atomare z -Koordinaten ermittelt werden müssen. Die Auswertung des Spektrums liefert aber unabhängig von N stets nur **eine** Rotationskonstante, die gemäß den Gleichungen (2.78) und (2.79) auch nur **eine** Strukturinformation enthält – man ist also auf $N - 1$ zusätzliche Informationen angewiesen.

Eine weitere Information ergibt sich aus der Tatsache, daß es sich bei dem molekülfesten Koordinatensystem – vgl. Anhang D – um ein Schwerpunktsystem handelt, so daß die Gleichung

$$\sum_i m_i z_i = 0 \quad (2.80)$$

erfüllt wird. Verwendet man diese *Schwerpunktbedingung* **und** Gleichung (2.79), so reduziert sich die Anzahl der notwendigen Zusatzinformationen auf $N - 2$.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man statt der z -Koordinaten die interatomaren Abstände bzw. Bindungslängen betrachtet:

Aus der Kombination der Schwerpunktbedingung mit Gleichung (2.79) läßt sich der Ausdruck

$$I = \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_i m_j l_{ij}^2}{\sum_i m_i} \quad (2.81)$$

erhalten, in dem der Abstand zwischen den Atomen i und j mit l_{ij} bezeichnet wird [35, S. 41]. Gleichung (2.81) läßt sich so umformen, daß in ihr statt der l_{ij} die Bindungslängen r_{ij} auftreten. Je nach Anzahl der Atome N ergeben sich hierbei unterschiedliche Ausdrücke, die stets **eine** Strukturinformation bezüglich der $N - 1$ Bindungslängen des Moleküls enthalten. Die Anzahl notwendiger Zusatzinformationen verringert sich somit auch in diesem Fall auf $N - 2$.

Gemäß dem Gesagten läßt sich die Struktur eines 2-atomigen Moleküls bei Anwendung des Schwerpunktsatzes (2.80) und Gleichung (2.79) wegen $N - 2 = 2 - 2 = 0$ ohne weiteres anhand der experimentell ermittelten Rotationskonstante bestimmen –

bei allen anderen linearen Molekülen fehlen $N - 2$ Informationen.⁹

Die Lösung dieses Problems besteht in der Untersuchung zusätzlicher Isotopomere: Tauscht man ein Atom des zu untersuchenden Moleküls gegen ein Isotop aus, so bleiben die Bindungslängen ein und dieselben; es ändert sich jedoch die Massenverteilung im Molekül und damit das molekulare Trägheitsmoment und also auch die spektroskopisch bestimmbare Rotationskonstante. Da jedes Isotopomer **eine** weitere Rotationskonstante und mithin **eine** weitere Strukturinformation liefert, müssen zur Ermittlung der Struktur eines N -atomigen linearen Moleküls neben dem unsubstituierten Molekül (dem *Hauptisotopomer*) $N - 2$ weitere Isotopomere untersucht werden. Da sich mit der Substitution eines bestimmten Atoms stets nur **eine** unabhängige Information gewinnen läßt, muß hierbei jedes einzelne der $N - 2$ Atome einmal gegen ein Isotop ausgetauscht werden.

2.2.2 ...und seine Einschränkungen

Die im einleitenden Kapitel 2.2.1 beschriebenen Zusammenhänge, die der Strukturbestimmung eines idealen Moleküls zugrundeliegen, erfahren in der Realität eine ganze Reihe von Einschränkungen, die in diesem Kapitel näher erläutert werden:

Die wichtigste Einschränkung besteht darin, daß ein Molekül sich nur im Minimum seiner potentiellen Energie, d. h. in seiner *Gleichgewichtslage*, in schwingungsfreier Ruhe befindet. In der Realität ist der tiefstmögliche Schwingungszustand jedoch der *Schwingungsgrundzustand*, und in diesem besitzt das Molekül eine gewisse Schwingungsenergie (die *Nullpunktsenergie*). Da die Schwingungsfrequenzen Größenordnungen höher sind als die Rotationsfrequenzen, liefert die Rotationsspektroskopie stets *effektive*, über die Schwingungsbewegung gemittelte Rotationskonstanten, deren Werte von dem untersuchtem Schwingungszustand abhängen.

Ließe sich hieraus, etwa unter Verwendung der Gleichungen (2.76) bis (2.79), eine physikalisch klar definierte Struktur mit über die Schwingungsbewegung gemittelten Parametern berechnen, so würde man dieser Struktur gegenüber der *Gleichgewichtsstruktur* den Vorzug geben, da letztere, wie soeben erläutert, einen Zustand beschreibt, der in der Realität nicht existiert. Tatsächlich ist es jedoch, wie im folgenden gezeigt wird, **nicht** möglich, unter Verwendung ausschließlich effektiver Rotationskonstanten eine Struktur zu ermitteln, die eine klare physikalische Bedeutung hat. (Diese kommt in der Tat nur der in Kapitel 2.2.3 näher erläuterten Gleichgewichts- oder r_e -Struktur zu.)

⁹ Es existiert genau ein weiterer Spezialfall eines linearen Moleküls, bei dem die in einer Rotationskonstante enthaltene Information bei Anwendung des Schwerpunktsatzes (2.80) und Gleichung (2.79) zur Strukturbestimmung ausreicht: das symmetrische 3-atomige Molekül. Ein solches Molekül besitzt jedoch kein permanentes elektrisches Dipolmoment und folglich kein Rotationsspektrum. Die Bestimmung von B aus hochaufgelösten IR-Spektren ist hingegen möglich.

Die Problematik läßt sich am einfachsten am Beispiel eines 2-atomigen Moleküls verdeutlichen. (Zur Veranschaulichung der folgenden Ausführungen dient die Darstellung der potentiellen Energie V in Abhängigkeit von der Bindungslänge r gemäß Abbildung 2.3):

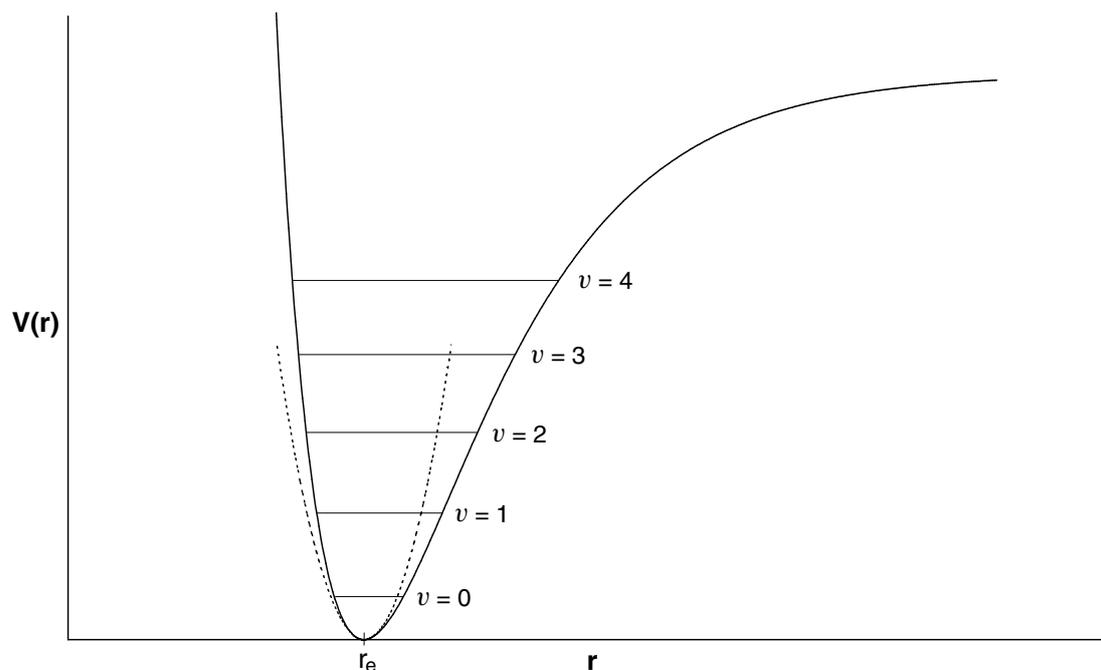


Abbildung 2.3 Darstellung der potentiellen Energie V eines 2-atomigen Moleküls in Abhängigkeit von der Bindungslänge r (harmonische Näherung: gestrichelte Parabel, anharmonische Näherung: durchgezogene Morse-Funktion). Die Abstände zwischen den (endlich vielen) Schwingungsenergieniveaus, von denen nur einige eingezeichnet sind, nehmen mit steigender Schwingungsquantenzahl v ab.

Im Falle einer rein harmonischen Schwingung ist der *durchschnittliche* (d. h. über die Schwingungsbewegung gemittelte) Atomabstand $\langle r \rangle$ mit dem Gleichgewichtsabstand r_e identisch und das Gleichgewichtsträgheitsmoment I_e proportional zu $\langle r_e \rangle^2 = \langle r \rangle^2$. Das durchschnittliche Trägheitsmoment $\langle I \rangle$ ist jedoch proportional zu $\langle r^2 \rangle$, und da $\langle r^2 \rangle$ und $\langle r \rangle^2$ unterschiedlich groß sind, ist auch $\langle I \rangle$ nicht mit $\langle I_e \rangle$ identisch. Das bedeutet: Selbst wenn es möglich wäre, das durchschnittliche Trägheitsmoment zu bestimmen, würde die hieraus errechnete Bindungslänge nicht mit der Gleichgewichtsbindungsweite übereinstimmen.

Tatsächlich jedoch erhält man aus der Analyse von Rotationsspektren nicht direkt Trägheitsmomente, sondern Rotationskonstanten, die dann zur Berechnung der zugehörigen Trägheitsmomente gemäß Gleichung (2.78) verwendet werden. (Die so erhaltenen Trägheitsmomente werden als *effektive* Trägheitsmomente I_{eff} bezeichnet.) Die Rotationskonstante eines harmonisch schwingenden 2-atomigen Moleküls ist proportional

zu $\langle 1/r^2 \rangle$. Da aber $\langle 1/r^2 \rangle$ weder mit $1/\langle r \rangle^2$ noch mit $1/\langle r^2 \rangle$ identisch ist, entspricht das aus B erhältliche Trägheitsmoment I_{eff} weder dem Gleichgewichtsträgheitsmoment I_e noch dem durchschnittlichen Trägheitsmoment $\langle I \rangle$. Infolgedessen unterscheidet sich der aus I_{eff} berechnete Bindungsabstand $\sqrt{1/\langle 1/r^2 \rangle}$ sowohl von dem Gleichgewichtsabstand r_e als auch von dem durchschnittlichen Abstand $\langle r \rangle$.

Eine zusätzliche Komplikation entsteht dadurch, daß molekulare Schwingungen niemals rein harmonisch sind, sondern stets auch anharmonische Anteile besitzen. Für ein 2-atomiges Molekül bedeutet das, daß die Potentialkurve statt der für ein rein harmonisches Potential gültigen Parabelform die in Abbildung 2.3 auf der vorherigen Seite gezeigte asymmetrische Gestalt annimmt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, hat dies zur Folge, daß die durchschnittliche Bindungslänge $\langle r \rangle$ nicht mit der Gleichgewichtsbindungsabstand r_e übereinstimmt. Nähere Einzelheiten zu der Anharmonizität der Schwingungen werden in Kapitel 2.2.3 gegeben.

Weniger bedeutsam, aber ebenfalls in Betracht zu ziehen ist der Einfluß der Zentrifugalverzerrung, die sich klassisch so verstehen läßt, daß das Molekül mit steigender Rotationsquantenzahl J eine zunehmende Streckung erfährt und der Wert der effektiven Rotationskonstante dementsprechend kleiner wird. Bei linearen Molekülen läßt sich der resultierende Beitrag zur Rotationsenergie erfassen, indem man entsprechende Korrekturterme in Gleichung (2.76) einführt:

$$E_{\text{Rot}} = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2 + H[J(J+1)]^3 - \dots \quad (2.82)$$

Durch Berücksichtigung der in Gleichung (2.82) aufgeführten Zentrifugalverzerrungskonstanten D und H bei der Auswertung der Spektren läßt sich der Beitrag der Zentrifugalverzerrung weitgehend korrigieren, so daß B über den gesamten untersuchten J -Bereich tatsächlich konstant bleibt.

2.2.3 Die Gleichgewichtsstruktur

Die *Gleichgewichts-* oder r_e -Struktur ist die einzige mit physikalisch klarer Bedeutung. Ihre Bestimmung setzt jedoch die Kenntnis der Gleichgewichtsträgheitsmomente bzw. -rotationskonstanten voraus, und diese physikalischen Größen sind experimentell nicht direkt zugänglich. Unter bestimmten Voraussetzungen besteht allerdings dennoch die Möglichkeit, die r_e -Struktur eines Moleküls zu ermitteln, wie in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben wird.

2.2.3.1 Von der effektiven Rotationskonstante zu B_e

In Kapitel 2.2.2 wurde erläutert, daß die Differenz zwischen den experimentell zugänglichen effektiven Rotationskonstanten und den benötigten B_e -Konstanten auf Schwingungsbeiträge zurückzuführen ist. Sind die Schwingungsamplituden nicht zu groß und

treten nicht zufällig weitere Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen (wie Coriolis-Kopplungen oder Fermi-Resonanzen) auf, so läßt sich der Einfluß der Schwingungen auf die Rotationskonstanten durch Wechselwirkungsparameter beschreiben. Deren Berücksichtigung liefert für die effektive Rotationskonstante eines linearen Moleküls den folgenden Ausdruck:¹⁰

$$B_{[v]} = B_e - \sum_s \alpha_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) - \sum_t \alpha_t (v_t + 1) \quad (2.83)$$

In der ersten Summe werden die $N - 1$ nicht entarteten Streckschwingungen (Normalschwingungen der Rasse Σ^+ , Index s) und in der zweiten die $N - 2$ zweifach entarteten Knickschwingungen (Normalschwingungen der Rasse Π , Index t) berücksichtigt. Der Index $[v]$ steht für alle in dem betreffenden Zustand auftretenden Schwingungsquantenzahlen (vgl. Fußnote 6 auf Seite 16).

In die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten α gehen verschiedene Beiträge ein, die sich im wesentlichen auf das harmonische Kraftfeld sowie kubische (und höhere) Terme der Potentialfunktion zurückführen lassen:

$$\alpha = \alpha_{\text{harmonisch}} + \alpha_{\text{kubisch}} \quad (2.84)$$

Theoretisch ist es nun möglich, die α -Konstanten rotationsspektroskopisch zu bestimmen, indem man die Spektren des Grundzustandes und aller einfach angeregten Schwingungszustände aufnimmt und aus ihnen die zugehörigen effektiven Rotationskonstanten bestimmt. Das Prinzip soll im folgenden am Beispiel eines 3-atomigen Moleküls erläutert werden. Für ein solches gilt gemäß Gleichung (2.83):

$$\begin{aligned} B_0 &= B_e - \alpha_1 \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (0 + 1) - \alpha_3 \left(0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - \alpha_2 - \frac{1}{2}\alpha_3 \end{aligned} \quad (2.85)$$

$$\begin{aligned} B_1 &= B_e - \alpha_1 \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (0 + 1) - \alpha_3 \left(0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= B_e - \frac{3}{2}\alpha_1 - \alpha_2 - \frac{1}{2}\alpha_3 \end{aligned} \quad (2.86)$$

$$\begin{aligned} B_2 &= B_e - \alpha_1 \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (1 + 1) - \alpha_3 \left(0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - 2\alpha_2 - \frac{1}{2}\alpha_3 \end{aligned} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} B_3 &= B_e - \alpha_1 \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_2 (0 + 1) - \alpha_3 \left(1 + \frac{1}{2} \right) \\ &= B_e - \frac{1}{2}\alpha_1 - \alpha_2 - \frac{3}{2}\alpha_3 \end{aligned} \quad (2.88)$$

¹⁰ Siehe auch Gleichung (2.36) in Kapitel 2.1. Die dort angegebenen Terme höherer Ordnung wurden in der obigen Gleichung (2.83) nicht aufgeführt.

Bildet man paarweise die Differenzen zwischen Gleichung (2.85) und den Gleichungen (2.86) bis (2.88), so erhält man:

$$B_0 - B_1 = \alpha_1 \quad (2.89)$$

$$B_0 - B_2 = \alpha_2 \quad (2.90)$$

$$B_0 - B_3 = \alpha_3 \quad (2.91)$$

Die Gleichgewichtsrotationskonstante ergibt sich durch Einsetzen der so erhaltenen α -Werte in eine der Gleichungen (2.85) bis (2.88) und anschließendes Auflösen nach B_e .

Unglücklicherweise läßt sich das soeben beschriebene Verfahren in der Praxis oft nicht anwenden:

- In der Regel liegen einige Fundamentalschwingungen energetisch so hoch, daß ihre Besetzung für eine rotationspektroskopische Untersuchung nicht ausreicht. Bei linearen Molekülen gilt die Faustregel, daß Schwingungszustände bis ca. 1000 cm^{-1} für die Aufnahme von Rotationsspektren ausreichend besetzt sind. In günstigen Fällen kann die Grenze durchaus höher liegen – etwa wenn das Dipolmoment des Moleküls sehr groß ist und es in sehr reiner Form untersucht werden kann –, aber die Wellenzahlen der höchstliegenden Streckschwingungen betragen bei linearen Molekülen typischerweise mindestens 2000 cm^{-1} (oder auch deutlich mehr). Man ist dann auf ergänzende Untersuchungen mittels hochauflösender IR-Spektroskopie angewiesen, die ebenfalls effektive Rotationskonstanten liefert, ihre Stärke im Gegensatz zur Rotationspektroskopie aber gerade im Bereich höherer Schwingungsenergien hat.
- Da man bei mehratomigen Molekülen fast immer (siehe Fußnote 9 auf Seite 26) auf Zusatzinformationen angewiesen ist, müssen neben dem Hauptisotopomer weitere Isotopomere untersucht werden. Für jedes untersuchte Isotopomer müssen neben der effektiven Rotationskonstante B_0 auch alle α -Konstanten ermittelt werden, weil die Nullpunktschwingungen verschiedener Isotopomere unterschiedlich sind. Das kann bereits beim Hauptisotopomer sehr schwierig sein (s. o.); bei den übrigen Isotopomeren ist der Schwierigkeitsgrad jedoch zusätzlich erhöht, wenn deren Linienintensitäten – wie es üblicherweise der Fall ist – viel kleiner als die des Hauptisotopomers sind.¹¹

¹¹ Der Grund hierfür ist die ungleiche natürliche Isotopenverteilung: Die Häufigkeit eines Molekülisotopomers ergibt sich als Produkt der Häufigkeiten der in ihm enthaltenen Atomisotope. Bei vielen rotationspektroskopisch interessanten Atomen ist das Verhältnis zwischen der Häufigkeit des zweithäufigsten Isotops und der des häufigsten aber sehr klein [36]:

D : H = 0.0115(70)% : 99.9850(70)% = 0.000115(70), ¹³C : ¹²C = 1.07(8)% : 98.93(8)% = 0.01082(81),
¹⁵N : ¹⁴N = 0.368(7)% : 99.632(7)% = 0.003694(70), ¹⁸O : ¹⁶O = 0.205(14)% : 99.757(16)% = 0.00206(14), ³⁴S : ³²S = 4.29(28)% : 94.93(31)% = 0.0452(30).

- Die *Reinelemente*, zu denen z. B. die für die Rotationsspektroskopie interessanten Elemente Fluor, Phosphor, Arsen und Iod gehören, besitzen nur ein natürliches Isotop, so daß eine Substitution gar nicht möglich ist.
- In vielen Fällen existieren neben den in Gleichung (2.84) aufgeführten weitere Wechselwirkungen zwischen Rotation und Schwingung, etwa Coriolis-Wechselwirkungen oder Fermi-Resonanzen. Beide Störungen treten auf, wenn zwei Schwingungszustände zufällig ähnliche Energien besitzen, und derartige Übereinstimmungen sind bei mehratomigen linearen Molekülen eher die Regel als die Ausnahme: Die tiefsten Knickschwingungen besitzen typischerweise eine jeweils so geringe Energie, daß das Spektrum bereits im Bereich der Fundamentalschwingungen reich an Ober- und Kombinationstönen ist. Die zusätzlichen Wechselwirkungen verändern die beobachteten effektiven Rotationskonstanten und sind wegen ihrer Komplexität häufig nur schwer zu analysieren.

Einen Ausweg aus dem Dilemma bietet die theoretische Chemie: Heutzutage lassen sich die Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstanten α_k vieler Moleküle bereits durch *ab-initio*-Verfahren berechnen. Die Güte der theoretischen Werte – und damit die Verlässlichkeit der aus ihnen erhältlichen Strukturdaten – hängt zum einen natürlich von der angewandten Methode, zum anderen aber auch von der Größe des betreffenden Moleküls ab: Die potentielle Energie eines N -atomigen linearen Moleküls ist eine Funktion von $3N - 5$ internen Koordinaten, so daß sich die Potentialfunktion als $(3N - 5)$ -dimensionale Hyperfläche in einem $(3N - 4)$ -dimensionalen Raum darstellen läßt. Für ein 2-atomiges Molekül erhält man also eine einfache Kurve (siehe Abbildung 2.3 auf Seite 27), bei mehratomigen Molekülen jedoch recht komplizierte Funktionen, die erheblichen Rechenaufwand erfordern. Für nähere Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen, etwa auf [37, 38].

Generell ist eine rein experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur ihrer theoretischen Berechnung stets vorzuziehen, aus den genannten Gründen aber nur selten möglich. Die Methode der Wahl ist dann die Kombination experimenteller und theoretischer Daten, eine Vorgehensweise, die seit einigen Jahren recht häufig angewandt wird [39–41].

2.2.3.2 Von B_e zur Gleichgewichtsstruktur

Sind die Gleichgewichtsrotationskonstanten – auf welchem Wege auch immer – bestimmt worden, muß die in ihnen enthaltene Strukturinformation „extrahiert“ und in Bindungslängen „übersetzt“ werden. Hierzu sind die B_e - zunächst in die zugehörigen I_e -Werte zu konvertieren; der Konversionsfaktor ergibt sich aus Gleichung (2.78).¹²

¹² Da dieser Konversionsfaktor eine zentrale Rolle bei **allen** auf Rotationskonstanten basierenden Strukturbestimmungen spielt, ist ihm ein eigener Abschnitt in Anhang F gewidmet.

Eine elegante Methode zur Bestimmung der r_e -Struktur anhand der aus den Gleichgewichtsrotationskonstanten berechneten I_e -Werte wurde 1953 von J. Kraitchman [42] vorgestellt. Ihre recht umfangreiche Herleitung ist in der zitierten Arbeit ausführlich beschrieben worden und zudem Bestandteil zahlreicher Lehrbücher (eine detaillierte Darstellung ist z. B. in [33] zu finden), so daß an dieser Stelle nur die für lineare Moleküle relevanten Ausdrücke genannt werden:

Bei der Methode nach Kraitchman geht man zunächst von einem Originalmolekül der Masse $\sum_i m_i = M$ aus und substituiert in diesem ein Atom der Masse m durch ein Isotop der Masse $m + \Delta m$. Für den Abstand des substituierten Atoms vom Schwerpunkt des Originalmoleküls gilt nach Kraitchman

$$|z| = \sqrt{\frac{I'_e - I_e}{\mu}}, \quad (2.92)$$

wobei I_e bzw. I'_e das Hauptträgheitsmoment des Originalmoleküls bzw. Isotopomers und μ die durch

$$\mu = \frac{M \Delta m}{M + \Delta m} \quad (2.93)$$

definierte reduzierte Masse für die Isotopensubstitution ist.

Gleichung (2.92) ermöglicht die Berechnung des absoluten Wertes der z -Koordinate des substituierten Atoms, nicht jedoch ihr Vorzeichen. Letzteres ist zumeist offensichtlich, oder es läßt sich durch den Vergleich mit Strukturdaten anderer Moleküle bestimmen. Ist beides nicht der Fall (was selten vorkommt), muß man die Vorzeichenfrage anhand anderer Informationsquellen beantworten.

Nach dem beschriebenen Verfahren läßt sich die Gleichgewichtsstruktur des Moleküls ermitteln, sofern man die B_e -Konstanten aller einzeln substituierten Isotopomere bestimmt und hieraus über den Konversionsfaktor $B \cdot I$ die entsprechenden I_e -Werte berechnet hat. Da bei der Herleitung von Gleichung (2.92) aber weder die Schwerpunktbedingung (2.80) noch Gleichung (2.79) verwendet werden, kann man diese beiden Ausdrücke als zusätzliche Informationsquellen nutzen; die r_e -Struktur bleibt hierbei exakt, da beide Gleichungen streng erfüllt werden, wenn der Gleichgewichtszustand des Moleküls betrachtet wird. Somit ist die Kenntnis der B_e -Konstanten des Originalmoleküls und weiterer $N - 2$ Isotopomere ausreichend zur Ermittlung der r_e -Struktur nach der Kraitchman-Methode: Man bestimmt zunächst die z -Koordinaten der $N - 2$ substituierten Atome nach dem beschriebenen Verfahren und setzt diese in die Ausdrücke (2.80) und (2.79) ein. Die so erhaltenen zwei Gleichungen liefern zwei Lösungen, von denen die richtige ausgewählt werden muß; dies ist (fast) immer durch Vergleiche mit den Strukturdaten ähnlicher Moleküle möglich.

2.2.4 Die effektive Struktur

Bei diesem – auf den ersten Blick naheliegenden – Verfahren zur Ermittlung der Molekülstruktur werden zunächst die effektiven Rotationskonstanten B_0 des Schwingungsgrundzustandes hinreichend vieler Isotopomere des zu untersuchenden Moleküls bestimmt und in die entsprechenden effektiven I_0 -Werte konvertiert. Dieser Datensatz wird dann zur Berechnung der *effektiven* oder r_0 -Struktur mit Hilfe eines Gleichungssystems verwendet:

Geht man von Gleichungen des Typs (2.79) aus, so ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, dessen Unbekannte die Quadrate der Schwerpunktskoordinaten z_i^2 sind. Man erhält also wie bei der in Kapitel 2.2.3.2 beschriebenen Kraitchman-Methode auch hier keine Information über das Vorzeichen. Da das Gleichungssystem N Unbekannte enthält, müssen bei diesem Verfahren neben dem Originalmolekül mindestens $N - 1$ Isotopomere untersucht worden sein (die Schwerpunktbedingung (2.80) wird nicht verwendet).

Alternativ kann man von Gleichungen des Typs (2.81) ausgehen, in diesen die l_{ij} durch die r_{ij} ersetzen und die so erhaltenen Ausdrücke (in die die $N - 1$ Bindungslängen r_{ij} in quadratischer und in gemischter Form eingehen) zu einem nichtlinearen Gleichungssystem zusammenfassen. Die Frage des Vorzeichens stellt sich bei diesem Verfahren nicht, aber man erhält wegen der Nichtlinearität des Gleichungssystems stets zwei verschiedene Datensätze als Lösungen, von denen der richtige auszuwählen ist. $N - 1$ zu bestimmende Bindungslängen erfordern die Untersuchung von $N - 2$ zusätzlichen Isotopomeren (die Schwerpunktbedingung (2.80) ist in Gleichung (2.81) bereits enthalten).

Steht nur die mindestens notwendige Anzahl (N bzw. $N - 1$) von I_0 -Werten zur Verfügung, erhält man genau einen Satz von Geometrieparametern. Ist die Anzahl größer als notwendig, so kann man verschiedene Kombinationen minimaler Datensätze bilden und erhält entsprechend viele Sätze von Geometrieparametern. Alternativ läßt sich bei einem „Informationsüberschuß“ auch eine Anpassungsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchführen.

Da, wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, das aus einer B_0 -Konstante berechnete effektive Trägheitsmoment I_0 weder mit dem Gleichgewichtsträgheitsmoment I_e noch mit dem durchschnittlichen Trägheitsmoment $\langle I \rangle$ identisch ist, hat die effektive Struktur keine nachvollziehbare physikalische Bedeutung, wodurch ihr Sinn bereits fraglich erscheint.

Vor allem jedoch ist die Fragwürdigkeit der r_0 -Struktur darin zu sehen, daß die mit verschiedenen Datensatzkombinationen berechneten r_0 -Parameter deutlich voneinander abweichen; so wurden z. B. bei Untersuchungen an OCS Schwankungen von rund ± 1 pm festgestellt (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 36). Dies ist ein klarer Hinweis darauf, daß die Nullpunkts-Schwingungsbeiträge bei den verschiedenen Isotopomeren unter-

schiedlich sind und somit die Annahme isotopomerenunabhängiger r_0 -Parameter falsch ist.

Die Inkonsistenz zeigt darüber hinaus, daß die systematischen Fehler der effektiven Struktur die Fehler der rotationsspektroskopisch ermittelten Rotationskonstanten um viele Größenordnungen übersteigen. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt wurde, sollten bei einem (fiktiven) idealen Verfahren der Strukturermittlung Strukturparameter und Rotationskonstanten etwa gleich viele signifikante Stellen aufweisen, Bindungslängen mithin auf ungefähr 10^{-5} pm genau bestimmt werden können. Von einer solchen Genauigkeit ist die r_0 -Struktur – siehe das zitierte Beispiel OCS – aber weit entfernt.

2.2.5 Die Substitutionsstruktur

Die *Substitutions-* oder r_s -Struktur wurde 1958 von C. C. Costain eingeführt [43]. Sie basiert im Prinzip darauf, daß die in Kapitel 2.2.3 auf Seite 32 besprochene Kraitchman-Methode direkt auf die experimentell ermittelten effektiven Rotationskonstanten bzw. die hieraus berechneten effektiven Trägheitsmomente angewandt wird – die mit den in Kapitel 2.2.3.1 beschriebenen Schwierigkeiten behaftete Bestimmung der entsprechenden Gleichgewichtsparameter entfällt also.

Obgleich es offensichtlich ist, daß die Substitutionsmethode wiederum keine physikalisch klar definierten Geometrieparameter liefert, wird in den weitaus meisten Publikationen, die sich mit der Aufklärung molekularer Strukturen auf der Basis von Rotationskonstanten befassen, statt der r_e - die r_s -Struktur angegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der für die Strukturbestimmung nach Costain benötigte Datensatz vergleichsweise leicht zugänglich ist, während die Ermittlung der r_e -Struktur die Kenntnis einer Vielzahl zusätzlicher molekularer Parameter voraussetzt, die aus den in Kapitel 2.2.3.1 genannten Gründen oft nicht bestimmbar sind.

Hinsichtlich der Konsistenz der Geometrieparameter ist die r_s - der r_0 -Struktur klar überlegen: Die bei den Untersuchungen an OCS festgestellten Schwankungen bei Verwendung verschiedener Datensatzkombinationen sind bei der Substitutionsstruktur rund zehnmal kleiner als bei der effektiven Struktur (siehe Tabelle 2.2 auf Seite 36). Dies deutet darauf hin, daß die Beiträge der Nullpunktschwingungen einander durch die Differenzenbildung zumindest teilweise aufheben.

Aufgrund der methodischen Ähnlichkeit mit dem Kraitchman-Verfahren setzt auch die Methode nach Costain im Prinzip $N - 2$ zusätzlich gemessene Isotopomere voraus; da jedoch sowohl die Schwerpunktbedingung (2.80) als auch Gleichung (2.79) nur für den Gleichgewichtszustand gelten, sind diese auf die r_s -Struktur nur bedingt anwendbar. Insbesondere von der Anwendung der Gleichung (2.79) ist nach Costains Empfehlung möglichst abzusehen, da hieraus Fehler in der Größenordnung von ± 1 pm erwachsen [43]. Für den Fall, daß nur $N - 1$ zusätzliche Isotopomere untersucht werden konnten,

bleibt damit nur die Schwerpunktbedingung als Quelle der fehlenden Information. Bei deren Verwendung ist zu beachten, daß der Fehler der mit ihrer Hilfe bestimmten Koordinate unabhängig von deren Betrag und zugleich antiproportional zu der Masse des betreffenden unsubstituierten Atoms ist:

$$u(z_n) = \sum_i \frac{m_i z_i}{m_n} \quad (2.94)$$

Hierbei stehen z_n bzw. m_n für die Koordinate bzw. Masse des nicht substituierten Atoms, und die Summation erfolgt über alle übrigen Atome des Moleküls, deren Substitutionskoordinaten z_i bereits bekannt sind.

Interessanterweise ist der Einfluß der genannten beiden Größen bei der Substitutionsmethode selbst gerade andersherum:

Geht man davon aus, daß $u(z)$ nur von $u(I)$ abhängt, so ergibt sich aus Gleichung (2.92) für den Fehler der Substitutionskoordinate der Ausdruck

$$u(z) = \frac{1}{2\mu |z|} u(I), \quad (2.95)$$

aus dem hervorgeht daß der Fehler einer z -Koordinate ihrem Betrag umgekehrt proportional, von der Masse des betreffenden Atoms jedoch unabhängig ist.

Die Substitutionsmethode eignet sich mithin nur eingeschränkt für die Bestimmung der Position von Atomen, die nahe am Schwerpunkt des Moleküls liegen; unterhalb von $|z| = 15$ pm ist nach Costain ein Fehler von mindestens ± 1 pm zu erwarten [44]. Costain hat daher empfohlen, sehr kleine z -Koordinaten durch Anwendung des Schwerpunktsatzes zu bestimmen – selbst dann, wenn eine Isotopensubstitution an der betreffenden Stelle möglich ist [43]. Die Schwerpunktbedingung sollte indes nicht verwendet werden, wenn das betreffende Atom sehr leicht ist.

Für die Abschätzung des Fehlers einer Substitutionskoordinate anhand ihres Betrages wird häufig der als *Costains Gesetz* bezeichnete Ausdruck

$$u(z) = \frac{15 \text{ pm}}{|z|} \quad (2.96)$$

verwendet. Costain selbst ist zwar von 12 pm ausgegangen [45], aber der in Gleichung (2.96) genannte Wert gilt heute als der allgemein akzeptierte.

2.2.6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Kapitel 2.2.3 bis 2.2.5 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Von allen vorgestellten Strukturen ist die r_e -Struktur die einzige mit einer klaren physikalischen Bedeutung und daher stets den beiden anderen vorzuziehen.

- Ist eine rein experimentelle Bestimmung der r_e -Struktur nicht möglich, ist die Kombination aus experimentellen und auf theoretischer Basis erhaltenen Daten die Methode der Wahl.
- In die effektive Struktur gehen die Beiträge der Nullpunktschwingungen in nicht nachvollziehbarer Weise ein. Da sie isotopomerenabhängig sind, weichen die aus verschiedenen Isotopomerenansätzen erhaltenen r_0 -Strukturen deutlich voneinander ab.
- Bei der Substitutionsmethode heben die Schwingungsbeiträge einander durch die Differenzbildung teilweise auf. Die r_s -Struktur ist daher weniger von der Wahl des Datensatzes abhängig, die Schwankungen sind kleiner. Die Substitutionsmethode eignet sich aber nur bedingt zur Ermittlung betragskleiner Koordinaten.

Tabelle 2.2 Vergleich verschiedener Strukturen von Carbonylsulfid (OCS)^a

verwendete Isotopomere	$r_0(\text{OC})$	$r_0(\text{CS})$
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	116.47	155.76
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	116.29	155.91
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	116.25	155.94
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	115.52	156.53
Mittelwert	116.13	156.04
Bereich	0.95	0.77
verwendetes Hauptisotopomer	$r_s(\text{OC})$	$r_s(\text{CS})$
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	116.012	156.020
$^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	115.979	156.063
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{32}\text{S}$	116.017	156.008
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$	116.075	155.963
Mittelwert	116.021	156.014
Bereich	0.096	0.100
	$r_e(\text{OC})$	$r_e(\text{CS})$
<i>ab initio</i> [46]	115.6064(15)	156.1475(13)

^a Experimentelle Daten zitiert nach [47]. Alle Abstände sind in pm angegeben.

3 Apparativer Teil

3.1 Das Spektrometer

Das für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen verwendete Spektrometer besteht wie jedes Absorptionsspektrometer im wesentlichen aus drei Komponenten: einer Strahlungsquelle, einer Absorptionszelle und einem Detektor.

Während die in Kapitel 3.2 beschriebene Absorptionszelle und der in Kapitel 3.3 beschriebene Detektor bei allen Messungen gleich blieben, mußten verschiedene Strahlungsquellen und damit verschiedene Spektrometerkonfigurationen verwendet werden, da sich meine Untersuchungen über einen großen Frequenzbereich erstreckten (die tiefste gemessene Absorptionsfrequenz beträgt 39078.858 MHz, die höchste 509480.082 MHz):

- Bei der **Konfiguration 1** (Kapitel 3.1.1) wurde als Strahlungsquelle ein Ku-Band-BWO (Hewlett Packard 8690B Sweep Oscillator mit Einschub HP 8695A) eingesetzt, das nominell MW-Strahlung von 12.4 bis 18 GHz liefert. Durch die Kombination mit einem Verstärker (HP 8349B) und einem aktiven Frequenzvervielfacher (Verdreifacher HP 83556A bzw. Versechsfacher HP 83558A) ließen sich so theoretisch die Frequenzbereiche 37.2 – 54 GHz bzw. 74.4 – 108 GHz erreichen. Da die Leistung des BWO in den Randbereichen jedoch stark nachläßt, waren die Meßfenster bei dieser Konfiguration in der Praxis auf etwa 38 – 52 GHz bzw. 76 – 104 GHz eingeschränkt.
- Da die Verstärker-Vervielfacher-Kombination Eingangsfrequenzen bis ca. 20 GHz zuläßt, wurde in der **Konfiguration 2** (Kapitel 3.1.2) das BWO durch ein Reflexklystron (OKI 20V10) mit einer Grundfrequenz von 17250 – 22170 MHz ersetzt. Durch Vervielfachung konnten so die oberen Frequenzgrenzen auf etwa 60 bzw. 120 GHz erweitert werden.
- Für die Messungen in höheren Frequenzbereichen kamen in der **Konfiguration 3** (Kapitel 3.1.3) russische BWOs als Quellen für MMW- und SubMMW-Strahlung zum Einsatz: Das Modell Istok OB-30 liefert Strahlung im Bereich 230 – 330 GHz, das Modell Istok OB-32 umfaßt den Bereich 350 – 510 GHz. Auf weitere Frequenzvervielfachung wurde bei dieser Konfiguration verzichtet.

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers wird von der Linienbreite begrenzt, die ihrerseits im wesentlichen von den Faktoren Druck- und Doppler-Verbreiterung bestimmt wird. Die Halbwertsbreiten der mit dem hier beschriebenen Spektrometer aufgenommenen Linien liegen – in Abhängigkeit von der Frequenz – typischerweise im Bereich zwischen 150 und 750 kHz. Für die Analyse von Hyperfeinstrukturen ist es somit nicht geeignet.

3.1.1 Konfiguration 1

Die Spektrometerkonfiguration 1 ermöglicht es, alternativ mit dem *Video-* oder *Quellendoppelmodulationsverfahren* zu arbeiten. In Abbildung 3.1 auf Seite 41 ist der entsprechende Aufbau des Spektrometers dargestellt; hierbei sind die farbig gezeichneten Linien nur für das Videoverfahren, die schwarz gezeichneten für beide Verfahren relevant. Im folgenden werden – nach einigen Vorbemerkungen – beide Verfahren erläutert.

3.1.1.1 Vorbemerkungen

Als externer Frequenzstandard dient das von einem GPS-Empfänger (Meinberg GPS 166) ausgegebene 10-MHz-Signal mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-10} . Es wird in einen Frequenzsynthesizer (PTS 500) eingespeist, der seinerseits Frequenzen zwischen 1 und 500 MHz erzeugt und sich in Schritten von 0.2 Hz regeln läßt.

In einem anderen Kreis wird die Standardfrequenz mittels eines Phasenmodulators mit dem 16-kHz-Sinussignal eines RC-Generators (HP 3310A) überlagert. Die genaue Funktionsweise des von J. Doose und R. Schwarz entwickelten Phasenmodulators wird in [48–50] eingehend dargestellt, daher sei an dieser Stelle nur angemerkt, daß die verwendete Phasenmodulationstechnik im Fall konstanter Modulationsfrequenz einer Frequenzmodulation äquivalent ist, so daß der Phasenmodulator ein mit 16 kHz frequenzmoduliertes 10-MHz-Signal liefert. Dieses wird an einen Synkriminator (Schoemandl FDS 30) weitergegeben und dort intern verdreifacht.

Die hochfrequente Modulation ist nur für das Quellendoppelmodulationsverfahren von Bedeutung; da sie aber im Videoverfahren nicht stört, wird sie aus praktischen Gründen auch hier beibehalten. Auf diese Weise sind keine apparativen Umbauten nötig, wenn man von einem Verfahren zum anderen wechselt.

Das detektierte Signal wird von einem im Bereich zwischen 300 Hz und 100 kHz arbeitenden Bandpaßvorverstärker (Stanford Research Systems SR 560) verstärkt. Durch die Ausfilterung höherer Frequenzen wird das Signal/Rauschen-Verhältnis verbessert, während die Ausfilterung tieferer Frequenzen das $1/f$ -Rauschen, das natürlich mit sinkender Frequenz zunimmt, vermindert.

3.1.1.2 Das Videoverfahren

Das Videoverfahren erfordert einen relativ geringen apparativen Aufwand, ist allerdings so unempfindlich, daß es nicht für die Messungen selbst, sondern nur als methodisches Hilfsmittel zur Online-Beobachtung des Reaktionsverlaufes während einer Synthese angewandt wurde.

Für diesen Zweck eignet sich das Videoverfahren sehr gut, denn es ermöglicht die direkte Darstellung des detektierten und vorverstärkten Absorptionssignals auf dem Schirm eines Kathodenstrahloszilloskops:

Das Ku-Band-BWO wird auf die gewünschte Frequenz eingestellt, und mittels seines internen Frequenzsweeps wird ein kleiner Bereich um die eingestellte Zentralfrequenz herum überstrichen. Die Mikrowellenstrahlung des BWO wird über einen Verstärker in einen aktiven Frequenzvervielfacher eingespeist, dessen Ausgangssignal die Absorptionzelle passiert und am anderen Ende der Zelle detektiert wird. Das detektierte Signal wird zunächst vorverstärkt (siehe Vorbemerkungen) und dann auf den y -Eingang des KO gegeben. Dieses wird über seinen x -Eingang mit der Sweepfrequenz des BWO synchronisiert, so daß sich auf diese Weise ein beliebiger Ausschnitt des überstrichenen Frequenzbereiches darstellen läßt – es erfolgt eine Auftragung der Absorption gegen die Frequenz.

Durch manuelle Verstimmung des BWO läßt sich der darzustellende Frequenzbereich frei wählen. Die genaue Zentralfrequenz wird zwar von einem an das BWO angeschlossenen Frequenzzähler (Systron Donner 6520 Microwave Counter) angezeigt, aber es ist aus praktischen Gründen günstiger, mit *Frequenzmarken* zu arbeiten, die zusammen mit dem Absorptionssignal auf dem Schirm des KO erscheinen. Zur Erzeugung dieser Marken wird folgendes Verfahren angewandt:

Das Ausgangssignal des PTS 500 wird in einen Mischer eingespeist und dort verzerrt. Die dabei entstehende n -te Oberwelle wird mit der Mikrowelle des Ku-Band-BWO gemischt und das Mischprodukt auf den Eingang des Synkriminator gegeben. Dieser vergleicht die vom Mischer kommende Differenzfrequenz phasenempfindlich mit seiner internen Referenzfrequenz von 30 MHz (siehe Vorbemerkungen) und gibt bei Phasendifferenz ein Regelsignal aus. Wenn man die Ausgangsfrequenz des PTS 500 von vornherein so wählt, daß zwischen ihrer n -ten Oberwelle und der Zentralfrequenz des BWO eine Differenz von genau 30 MHz besteht, so läßt sich das schmalbandige Regelsignal des FDS 30 als Frequenzmarke nutzen, indem man es auf den y -Eingang des zweiten KO-Kanals legt.

Hierbei ist zu beachten, daß entsprechend einer positiven und einer negativen Frequenzdifferenz auf dem Schirm des KO stets zwei Marken bei den Frequenzen

$$\nu_{\text{Marke}}^{\pm} = (n_{\text{PTS}} \nu_{\text{PTS}} \pm 30 \text{ MHz}) n_{\text{BWO}} \quad (3.1)$$

erscheinen.

n_{PTS} ist hierbei die n -te Oberwelle des auf die Zentralfrequenz ν_{PTS} eingestellten Synthesizers und n_{BWO} die für die Messung verwendete (dritte oder sechste) Oberwelle des BWO.

3.1.1.3 Das Quellendoppelmodulationsverfahren

Das Verfahren der Quellendoppelmodulation (engl. *source modulation*) basiert, wie der deutsche Begriff bereits andeutet, auf dem Prinzip einer zweifachen Modulation der Strahlungsquelle: Der langsamen Modulation des Frequenzsweeps wird eine hochfrequente Modulation kleiner Amplitude überlagert.

Für den langsamen Frequenzsweep (Sweepfrequenz 5 Hz) wird die Frequenz des PTS 500 computergesteuert in jeweils 1024 Schritten für den Hin- und Rücksweep variiert. Das hierzu verwendete Programm *Ansteuer* (Autor: W. Neustock) wird in [51] eingehend beschrieben. Das Ausgangssignal des Frequenzsynthesizers wird wiederum zusammen mit der Mikrowelle des BWO auf einen Mischer gegeben und die Differenzfrequenz von dem FDS 30 verarbeitet. Im Gegensatz zum Videoverfahren wird dessen Regelsignal nun nicht auf ein KO, sondern auf das Netzteil des BWO gegeben. Durch diesen Regelkreis wird die BWO-Frequenz phasenstarr an die Frequenz des Synthesizers gebunden: das BWO ist in seiner Frequenz *stabilisiert*.

Die zweite, hochfrequente Modulation wird, wie in den Vorbemerkungen beschrieben, über den Phasenmodulator an den FDS 30 und von diesem an das BWO weitergegeben, so daß letzteres ein mit 16 kHz moduliertes Ausgangssignal liefert. Dieses wird vervielfacht und passiert dann die Absorptionzelle. Das detektierte Signal wird vorverstärkt und – im Gegensatz zum Videoverfahren – auf den Eingang eines im $2f$ -Mode arbeitenden „Lock-in“-Verstärkers (Stanford Research Systems SR 510) gegeben, der von demselben Sinusgenerator gesteuert wird, der auch den Phasenmodulator speist. Durch die Detektion mit der doppelten Modulationsfrequenz erhält man hierbei die zweite Ableitung des Absorptionssignals und somit eine schärfere Linie [11, 35, 48].

Das so verarbeitete Signal wird über einen A/D-Wandler an den PC übergeben und dort sowohl im RAM gespeichert als auch auf dem Monitor visualisiert. Durch die Verwendung des Rechners lassen sich die Meßdaten mehrerer Zyklen (die jeweils aus Hin- und Rücksweep bestehen) aufaddieren, woraus sich die Möglichkeit ergibt, das Signal/Rauschen-Verhältnis wesentlich zu verbessern.

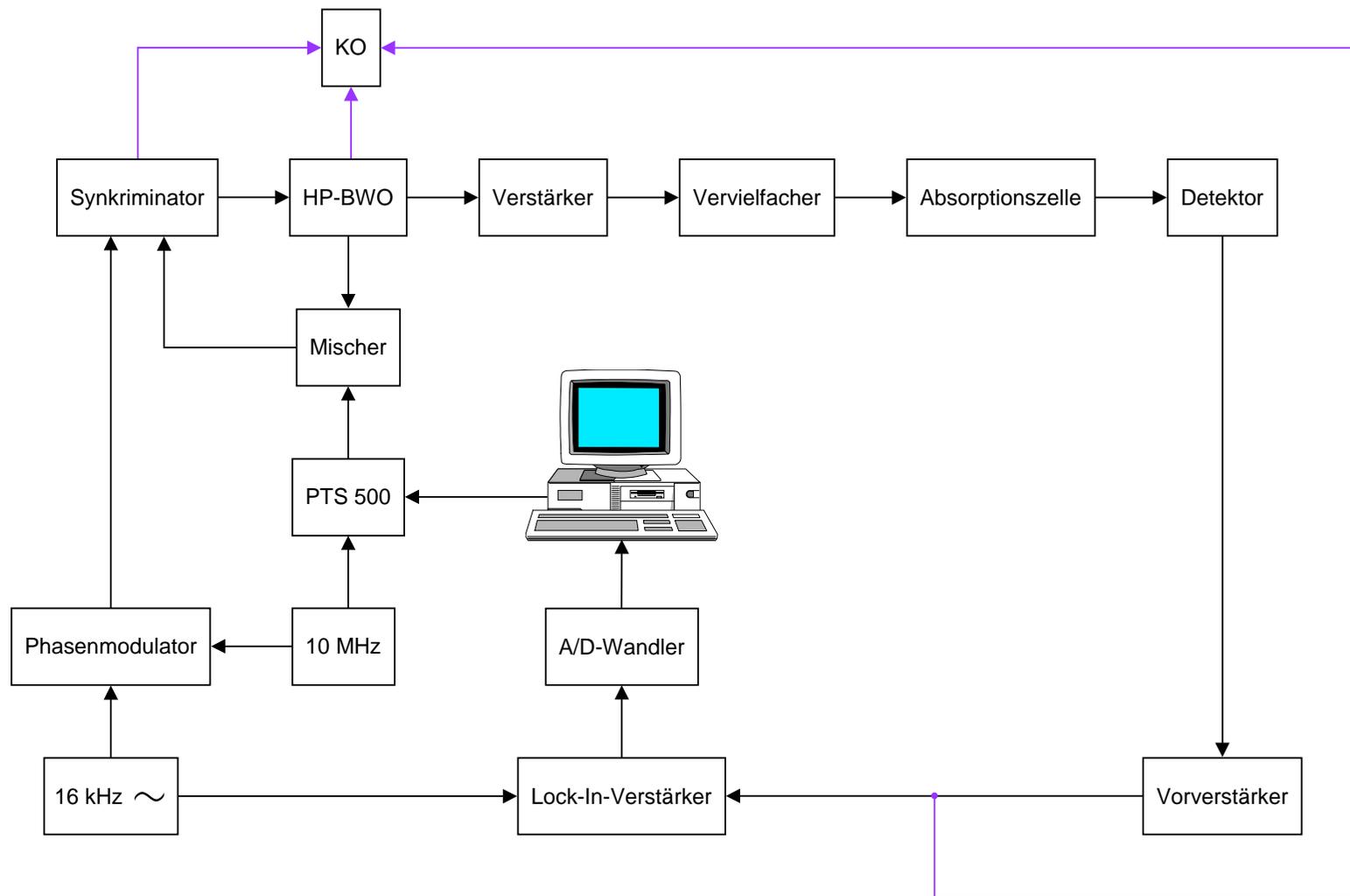


Abbildung 3.1 Aufbau des Spektrometers in der Konfiguration 1.

3.1.2 Konfiguration 2

Die Unterschiede zwischen den Konfigurationen **2** und **1** sind im Rahmen der oberflächlichen Beschreibungen, über die die Kapitel dieses Abschnittes nicht hinausgehen sollen, nur äußerst gering:

Da bei dem Klystron die Möglichkeit eines internen Frequenzsweeps nicht gegeben ist, wird im Videoverfahren für diesen Zweck die horizontale Ablenkspannung des KO verwendet. Diese Sägezahnspannung von ± 50 V moduliert die Repellerspannung des Klystrons und erzeugt so einen langsamen Frequenzsweep mit einem Takt von 50 Hz.

3.1.3 Konfiguration 3

Auch bei dieser in Abbildung 3.2 auf Seite 44 dargestellten Spektrometerkonfiguration läßt sich sowohl das Video- als auch das Quellendoppelmodulationsverfahren anwenden. In der Graphik sind wiederum farbig gezeichnete Linien nur für das Videoverfahren, schwarz gezeichnete für beide Verfahren relevant. Die Details der Konfiguration **3** werden im folgenden beschrieben.

3.1.3.1 Vorbemerkungen

Bei der Konfiguration **3**, die auf der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Konfiguration **1** aufbaut, wird – vereinfacht dargestellt – das frequenzstabilisierte Ku-Band-BWO als „Lokaloszillator“ (engl. *local oscillator*) für die Stabilisation der für die Messung verwendeten MMW-Quelle verwendet. (Bei der Konfiguration **1** ist der Frequenzsynthesizer PTS 500 der *local oscillator*.) Man spricht daher von einer „Zweikreisstabilisation“ (engl. *two loop stabilization*).

Zur Stabilisation der MMW-Quelle wird auch hier ein Synkriminator (ein russischer *PLL BWO Synchronizer*) verwendet, der im folgenden als *Synchronizer* bezeichnet wird, um Verwechslungen vorzubeugen. Er erhält (wie der FDS 30 in Konfiguration **1**) ein frequenzmoduliertes Sinussignal als Referenzfrequenz, in diesem Fall 35 MHz, die intern verzehnfacht werden. Bereitgestellt wird das 35-MHz-Signal von einem Frequenzsynthesizer (Philips PM 5193), der an den 10-MHz-Frequenzstandard des GPS-Systems und den 16-kHz-Sinusgenerator angeschlossen ist. (Das 10-MHz-Referenzsignal für die FDS 30 wird in der Konfiguration **3** natürlich nicht moduliert!)

Der Synchronizer bildet zusammen mit einem zweiten Mischer (in Abb. 3.2 als „Mischer II“ bezeichnet), der MMW-Quelle und dem frequenzstabilisierten Ku-Band-BWO (das zusammen mit der Verstärker-Versechsfacher-Kombination als Lokaloszillator fungiert) den zweiten Stabilisationskreis.

Die MMW- bzw. SubMMW-BWOs benötigen zum Betrieb ein starkes Magnetfeld von mindestens 1 T sowie hohe elektrische Gleichspannungen (typischerweise

1 – 3 kV). Diese Quellen bestehen also aus der Röhre, dem zugehörigen Netzgerät, dem Elektromagneten und dessen Netzteil. In Abbildung 3.2 werden diese Komponenten aus Gründen besserer Übersichtlichkeit nicht einzeln dargestellt.

3.1.3.2 Das Videoverfahren

Das allgemeine Prinzip, die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzbereiche des Videoverfahrens wurden bereits in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben. Im folgenden wird daher nur auf diejenigen Punkte eingegangen, in denen sich das Videoverfahren der Konfiguration 3 von dem der Konfiguration 1 unterscheidet:

Da die russischen BWOs wie das Reflexklystron aus Konfiguration 2 keinen internen Sweep durchführen können, wird ein zweiter RC-Generator (HP 3310B) für den langsamen Frequenzsweep verwendet. Dieser liefert ein Sägezahnsignal von 55 Hz.

Für die Frequenzmarken wird in Analogie zu Konfiguration 1 das schmalbandige Regelsignal des Synchronizers verwendet. Markiert werden so die Frequenzen

$$\nu^{\pm} = [(n_{\text{PTS}}\nu_{\text{PTS}} - 30 \text{ MHz}) n_{\text{BWO}}] n_{\text{LO}} \pm 350 \text{ MHz}, \quad (3.2)$$

wobei n_{PTS} die n -te Oberwelle des auf die Zentralfrequenz ν_{PTS} eingestellten Synthesizers, $n_{\text{BWO}} = 6$ die für die Messung verwendete sechste Oberwelle des BWO und $3 \leq n_{\text{LO}} \leq 6$ die n -te Oberwelle des *local oscillator* ist (vgl. den ersten Absatz in Kapitel 3.1.3.1).

Anzumerken bleibt: In der Konfiguration 3 profitiert das Videoverfahren hinsichtlich seiner Empfindlichkeit von der Tatsache, daß die Linienstärke bei linearen Molekülen gemäß Gleichung (2.71) proportional zu der dritten Potenz der Absorptionsfrequenz ist.

3.1.3.3 Das Quellendoppelmodulationsverfahren

Das allgemeine Prinzip entspricht wiederum dem der in Kapitel 3.1.1.3 beschriebenen Konfiguration 1:

Der PTS 500 wird von dem Meßrechner angesteuert und bildet zusammen mit Mischer I, FDS 30 und der Kombination aus Ku-Band-BWO, Verstärker und Versechsfacher den ersten Stabilisationskreis. Dieser ist über die BWO-Verstärker-Vervielfacher-Kombination mit dem zweiten Stabilisationskreis verknüpft, so daß die MMW-Quelle über diese zwei Kreise sowohl stabilisiert als auch hinsichtlich ihres Frequenzsweeps gesteuert wird.

Die nur für das Videoverfahren benötigten Verbindungen zwischen Synchronizer und KO bzw. Sägezahngenerator und BWO werden bei dem Quellendoppelmodulationsverfahren getrennt (siehe Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite).

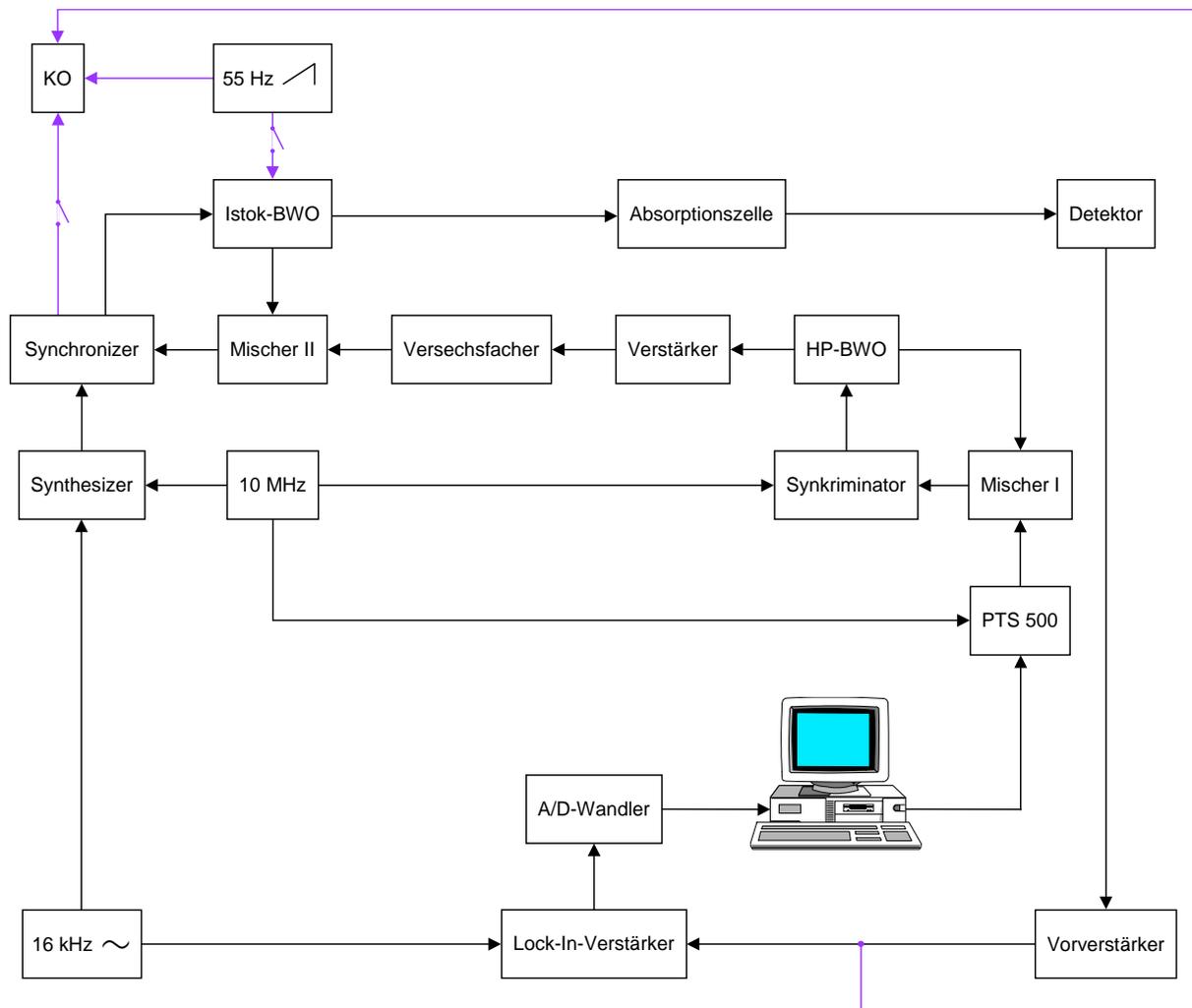


Abbildung 3.2 Aufbau des Spektrometers in der Konfiguration 3.

3.2 Die Absorptionszelle

Als Absorptionszelle wurde statt des in der MW-Spektroskopie üblichen Messinghohlleiters rechteckigen Querschnitts eine zylindrische, beidseitig mit Teflonscheiben verschlossene Glasröhre von 2.45 m Länge und 10 cm Durchmesser verwendet.

Diese „freie Absorptionszelle“ bietet gegenüber einer Hohlleiterzelle zwei entscheidende Vorteile:

Erstens eignet sie sich für den gesamten Frequenzbereich, in dem Messungen vorgenommen wurden, so daß keine apparativen Umbauten an der Zelle vorgenommen werden mußten.

Zweitens ist die Haltbarkeit instabiler Moleküle in einer Glaszelle wesentlich höher als in einer Metallzelle, da die Glasoberfläche keine katalytischen Eigenschaften besitzt. Insbesondere die von mir untersuchten Moleküle HCCNC und NCCCNC neigen in Gegenwart metallischer Flächen stark zur Polymerisation.

3.3 Der Detektor

Die Registrierung der Signale erfolgte mit Hilfe eines bei 4.2 K betriebenen *Putley-Detektors* [52–55] aus *n*-dotiertem Indiumantimonid. Dieser Detektortyp wird zuweilen auch als „Hot-Carrier“- , „Hot-Electron“- oder „Free-Electron-Bolometer“ bezeichnet [56, S. 106ff.], die Bezeichnung „Bolometer“ ist in diesem Zusammenhang jedoch etwas irreführend: *Bolometer* (temperaturempfindliche Meßwiderstände) zählen zu den thermischen Detektoren (die absorbierte Strahlungsleistung wird in Wärme umgesetzt, und mit der Temperaturerhöhung ändert sich der Widerstand des Bolometer-Elementes), während der Putley-Detektor ein auf dem Prinzip der Photoleitung basierender *Photodetektor* ist [57, S. 27].

Zur Erklärung der Funktionsweise dieses Detektors werden im folgenden die verschiedenen Photoleitungsmechanismen sowie die Halbleitereigenschaften von Indiumantimonid erläutert:

Als Photoleitung wird die durch elektromagnetische Strahlung erzeugte Änderung der Leitfähigkeit eines elektrischen Widerstandes bezeichnet, die auf eine direkte Wechselwirkung der Photonen mit den Ladungsträgern zurückzuführen ist (und nicht auf eine Erhöhung der Gittertemperatur). Im Zuge eines solchen Wechselwirkungsvorganges wird ein Ladungsträger aus einem Energiezustand mit niedriger Beweglichkeit in einen solchen mit größerer Beweglichkeit angeregt. Entsprechend der Natur der beteiligten Energiezustände wird die Photoleitung als *intrinsisch*, *extrinsisch* oder auf *Intraband-anregungen* zurückgehend klassifiziert:

Bei intrinsischen Photoleitern wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband angehoben (*innerer Photoeffekt*), wodurch

zwei bewegliche Ladungsträger erzeugt werden (das Elektron und das „Loch“). Da die Energie des Photons $h\nu$ hierbei mindestens so groß wie die Bandlücke E_g sein muß, darf die Wellenlänge der Strahlung die Grenzwellenlänge

$$\lambda_G = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (3.3)$$

nicht überschreiten. Reines InSb ist ein solcher intrinsischer Photoleiter; die Bandlücke beträgt bei 300 K allerdings bereits 0.17 eV, woraus sich nach Gleichung (3.3) eine maximale Wellenlänge von 7.29 mm ergibt [57, S. 200]. Da das Leitungsband bei dieser Temperatur allerdings bereits merklich besetzt ist, kann InSb nur unter Kühlung als Detektormaterial verwendet werden. In der Praxis erfolgt die Kühlung mit flüssigem Stickstoff, d. h., die Betriebstemperatur liegt bei 77 K. Entsprechend einer Bandlücke von 0.22 eV beträgt die Grenzwellenlänge dann 5.06 mm [57, S. 200]. Derartige Detektoren aus reinem Indiumantimonid werden für Nachrichtenübertragungs- und Bildfassungszwecke im 1. atmosphärischen Fenster von 3 – 5 mm genutzt [57, S. 198]; für einen Einsatz im MMW-Gebiet sind sie wegen der zu kleinen Grenzwellenlänge jedoch nicht geeignet.

Bei extrinsischen Photoleitern sind durch gezielte Dotierung Störstellen eingebaut; durch Absorption eines Photons kann dann ein Störstellen-Atom ionisiert und ein Ladungsträger in einen Bandzustand angehoben werden, in dem er frei beweglich ist. Auch hier existiert eine Grenzwellenlänge gemäß Gleichung (3.3), wobei statt E_g die Aktivierungsenergie E_D bzw. E_A der Störstelle einzusetzen ist (der Index D steht für Donatoren, der Index A für Akzeptoren). Eine solche extrinsische Photoleitung ist bei entsprechend n -dotiertem InSb in der Tat zu beobachten, und theoretisch ist damit eine langwellige Absorptionskante von 9.8 mm erreichbar; die hierfür notwendige Betriebstemperatur (die Störstellen dürfen nicht bereits thermisch ionisiert sein!) liegt aber für eine praktische Anwendung zu niedrig [57, S. 207].

Tatsächlich arbeiten Putley-Detektoren aus n -dotiertem Indiumantimonid bei 4.2 K jedoch nicht nur im FIR-, sondern auch im MMW-Bereich, also hinauf bis zu Wellenlängen von etwa 1 cm. Die Erklärung hierfür ist, daß ein weiterer Photoleitungsmechanismus auftritt, die sogenannte *Intraband-Photoleitung* [57, S. 27 und S. 207]. Sie basiert nicht auf der Anregung von Ladungsträgern über eine Energielücke, sondern auf der Erhöhung der Energie freier Elektronen innerhalb des Leitungsbandes:

Im allgemeinen wird die Energie, die ein Elektron durch Absorption eines Photons zwischen zwei Stößen aufnimmt, beim Stoßprozeß an das Gitter abgegeben, so daß sich die energetische Verteilung der Elektronen nicht verändert. Speziell bei n -dotiertem Indiumantimonid ist die Elektron-Phonon-Kopplung (wegen der niedrigen effektiven Masse der Ladungsträger und deren hoher Beweglichkeit) aber so schwach, daß sich der stationäre Zustand, bei dem die Elektronen im Mittel ebensoviel Energie an das Gitter abgeben, wie sie durch Absorption von Strahlung aufnehmen, erst bei gegenüber

dem Gitter erhöhter Elektronengastemperatur einstellen kann. Die Energieverteilung der Elektronen entspricht demzufolge der thermischen Verteilung bei einer Temperatur T_e , die größer als die konstante Gittertemperatur T von 4.2 K ist [56, S. 131ff.]. Man spricht in einem solchen Fall von „heißen“ Elektronen, und an dieser Stelle wird auch die Bezeichnung „Hot-Electron-Bolometer“ verständlich.

Bei der niedrigen Betriebstemperatur des Detektors wird die Beweglichkeit μ der freien Elektronen durch Streuung an ionisierten Störstellen begrenzt; es gilt dann [58]

$$\mu \propto T_e^{3/2}, \quad (3.4)$$

und da die Leitfähigkeit σ mit der Beweglichkeit μ der n freien Elektronen über die Beziehung

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (3.5)$$

verknüpft ist [58], steigt die Leitfähigkeit mit der „Elektronentemperatur“ an.

Diese mit der Absorption von Millimeterwellenstrahlung verbundene Erhöhung der Leitfähigkeit läßt sich zur Leistungsmessung ausnutzen, indem man einen konstanten kleinen Gleichstrom über den Kristall fließen läßt; die über ihm abfallende Spannung ist dann eine Funktion der eingestrahelten und absorbierten Leistung (und dient bei dem verwendeten Spektrometer als Signal für den nachgeschalteten Bandpaßvorverstärker).

Die Empfindlichkeit („Responsivität“) des Detektors läßt sich durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erhöhen [57, S. 210],[59]: Bei kleinen und mittleren Feldstärken bis etwa 0.5 T dominiert der sogenannte magnetische Ausfriereffekt, i. e., durch zunehmende Ionisierungsenergie der Störstellen frieren Elektronen aus dem Leitungsband auf gebundene Donatorenzustände aus. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit, und die Empfindlichkeit steigt. Bei höheren Magnetfeldstärken treten andere Quanteneffekte auf (die Entartung der Landau-Niveaus innerhalb des Leitungsbandes wird aufgehoben [57, S. 210]), die letztlich dazu führen, daß die Intraband- in eine extrinsische Photoleitung übergeht.

Bei dem verwendeten Putley-Detektor wird eine Steigerung der Responsivität jedoch durch die spezielle Geometrie des Halbleiter-Kristalls (eines Chips des Typs QFI/X der Firma QMC Instruments, Ltd.) erreicht:

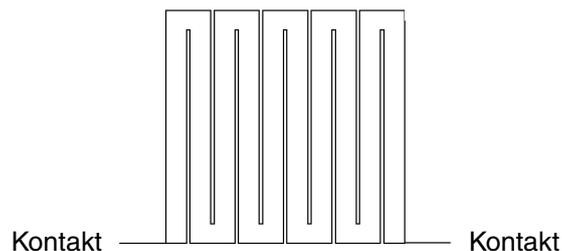


Abbildung 3.3 Geometrie des Detektorchips.

Durch den Zuschnitt des Chips gemäß Abbildung 3.3 auf der vorherigen Seite wird die mit der Absorption von Millimeterwellenstrahlung einhergehende Widerstandsänderung bei gleichbleibender absorbierender Oberfläche erhöht.

Die zum Betrieb benötigte Heliumverflüssigungsanlage, eine Sonderanfertigung der Firma Quantum Technology Corp., wird in [48] ausführlich beschrieben, weshalb an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird.

4 NCCCNC

4.1 Einleitung

3-Isocyan-2-propinnitril („Cyanisocyanacetylen“, NCCCNC, IPN) ist ein Konstitutionsisomer des 2-Butindinitrils („Dicyanacetylen“, NCCCCN). Wie aus Abbildung 4.1 hervorgeht, verläuft die Isomerisierung über eine planare Übergangsstruktur. Dieser Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche liegt $158.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ über dem Energieminimum von NCCCNC, dieses aber zugleich 109 kJ mol^{-1} über dem Potentialminimum von 2-Butindinitril. NCCCNC ist also erwartungsgemäß weniger stabil als NCCCCN.

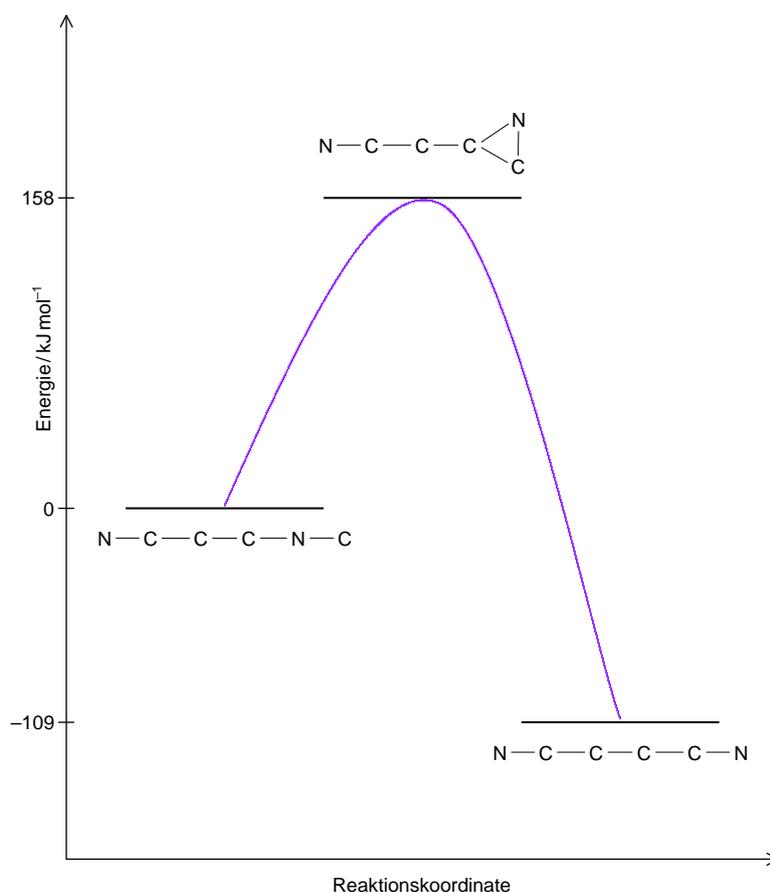


Abbildung 4.1 Potentielle Energie verschiedener IPN-Isomere (CCSD(T)-Werte aus [60]).

Das lineare, 6-atomige NCCCNC-Molekül besitzt 13 Schwingungsfreiheitsgrade, die sich auf 9 Normalschwingungen – 5 nicht entartete Streckschwingungen ν_1 bis ν_5 der Rasse Σ^+ und 4 jeweils zweifach entartete Knickschwingungen ν_6 bis ν_9 der Rasse Π – verteilen:

Tabelle 4.1 NCCCNC Fundamentalschwingungen

Schwingung	Symmetrie	ω (cm ⁻¹) ^a
ν_1	Σ^+	2357
ν_2	Σ^+	2239
ν_3	Σ^+	2073
ν_4	Σ^+	1202
ν_5	Σ^+	619
ν_6	Π	481
ν_7	Π	423
ν_8	Π	238
ν_9	Π	113

^a CCSD(T)-Werte aus [41].

Bei der Aufnahme der ersten Rotationsspektren stellte sich heraus, daß nur Schwingungsniveaus bis ca. 600 cm⁻¹ ausreichend besetzt sind, um mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Spektrometer untersucht werden zu können.

Somit läßt sich anhand der Daten aus Tabelle 4.1 eine Gesamtzahl von etwa 16 spektroskopisch zugänglichen Schwingungsniveaus berechnen. Bei diesen handelt es sich, wie aus Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite hervorgeht, ausschließlich um Grund-, Ober- und Kombinationstöne von Biegeschwingungen; die tiefstliegende Streckschwingung ν_5 liegt mit 619 cm⁻¹ bereits außerhalb des genannten Bereiches. Die durch die Schwingungsenergie gesetzte Grenze der Beobachtbarkeit liegt bei dem IPN-Molekül vergleichsweise niedrig. Eine Ursache hierfür ist, daß das Dipolmoment mit 1.11 D [41] von nur moderater Größe ist. Ein weiterer Grund ist darin zu sehen, daß NCCCNC eine hohe Anzahl tiefliegender Schwingungszustände besitzt, so daß die Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus relativ klein sind, da sich das molekulare Ensemble auf eine große Zahl verschiedener Niveaus verteilt.

4.2 Historie

Im Gegensatz zu dem seit fast einem Jahrhundert bekannten 2-Butindinitril [61] war das konstitutionsisomere 3-Isocyan-2-propinnitril bislang nahezu unerforscht:

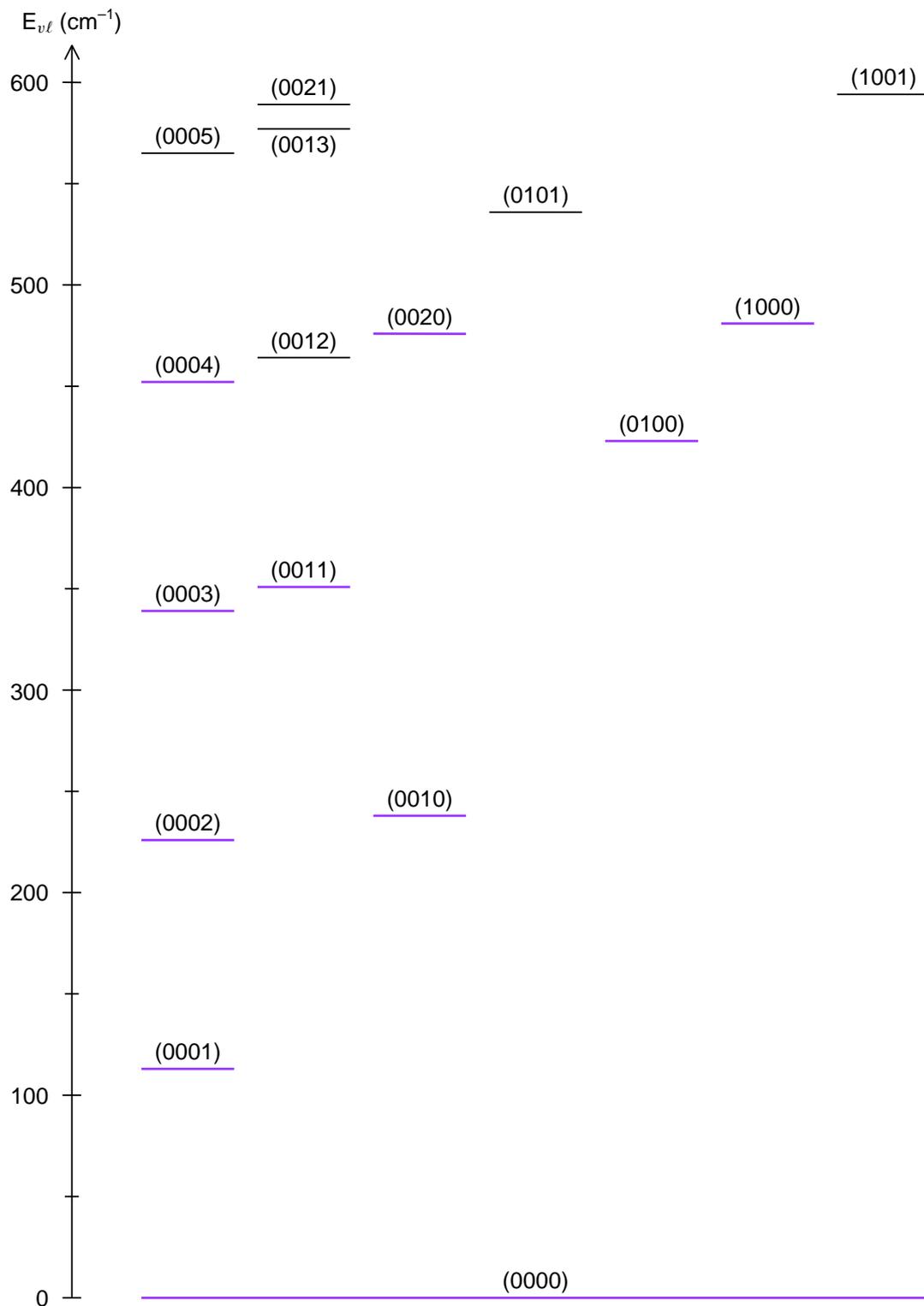


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung der Schwingungsenergieniveaus von NCCCNC bis 600 cm^{-1} , basierend auf den in Tabelle 4.1 auf der vorherigen Seite angegebenen Wellenzahlen. Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Schwingungszustände sind durch stärker gezeichnete Linien hervorgehoben. Die Nomenklatur der Schwingungszustände wird in Anhang E erläutert.

1993 gelang es A. M. Smith et al., IPN durch UV-Laser-Photolyse von NCCCCN in einer Argon-Matrix bei 16 K zu synthetisieren und dort auch FTIR-spektroskopisch zu untersuchen [62]. Hierbei wurden alle fünf Streckschwingungen ν_1 bis ν_5 identifiziert, und darüber hinaus konnte eine Fermi-Resonanz zwischen ν_1 und $2\nu_4$ beobachtet werden.

Zeitgleich mit dieser Veröffentlichung erschien eine theoretische Arbeit über Moleküle, die für die Chemie interstellarer Wolken von Interesse sind [63]. Hierin wird in einem kurzen Absatz auch das IPN erwähnt, und es werden erste (eher vorläufige) Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen zu diesem Molekül präsentiert. Der ersten Photochemie-Publikation [62] folgte 1994 eine zweite [64], in der zusätzliche Kombinations- und Obertöne behandelt werden.

Außer den genannten Veröffentlichungen erschien bis zum Beginn meiner eigenen Untersuchungen nur eine weitere Arbeit über NCCCNC:

In [65] befassen sich P. Botschwina et al. eingehend und ausschließlich mit der theoretischen Untersuchung des IPN-Moleküls und geben eine Vielzahl auf Basis von *ab-initio*-Rechnungen erhaltener molekularer Parameter an. Neben einigen vorwiegend für die Schwingungsspektroskopie interessanten Größen (wie den Wellenzahlen der Fundamentalschwingungen sowie zahlreicher Ober- und Kombinations-töne und den zugehörigen IR-Intensitäten) handelt es sich hierbei insbesondere um für die Rotationsspektroskopie relevante Konstanten (wie die Rotationskonstanten B_e und B_0 , die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten α_k sowie die ℓ -Typ-Wechselwirkungskonstanten q_i und $q_{t,j}$).

Ergänzend hierzu wurden 1997 die Ergebnisse neuerer CCSD(T)-Rechnungen im Rahmen eines wissenschaftlichen Kongresses präsentiert [66].

4.3 Motivation und Zielsetzung

Wie aus Kapitel 4.2 hervorgeht, war 3-Isocyan-2-propinnitril zu Beginn meiner eigenen Untersuchungen experimentell nahezu unerforscht. Erst die Synthese eines speziell für die Darstellung von IPN entwickelten Precursorkomplexes¹ durch C. Bartel (Arbeitsgruppe D. Lentz, FU Berlin) eröffnete die Möglichkeit, diese bis dahin kaum bekannte, in vielfacher Hinsicht interessante Verbindung gezielt zu untersuchen.

Da unsere Arbeitsgruppe durch eine langjährige Kooperation mit der Berliner Gruppe bereits Erfahrungen mit ähnlichen Precursorkomplexen zur Darstellung von Alkynylisocyaniden hat, wurde die bewährte Zusammenarbeit auch mit der neuen Verbindung IPN fortgesetzt. Die Zielsetzung umfaßte hierbei die folgenden Punkte:

¹ Einzelheiten hierzu finden sich in [67]. Die Darstellung des Precursorkomplexes wird auch in Anhang C.1 beschrieben.

- Zunächst sollte das Rotationsspektrum des Schwingungsgrundzustandes aufgenommen und somit das neue Molekül durch die Bestimmung der Rotationskonstante eindeutig nachgewiesen werden.
- Zur weiteren Charakterisierung des NCCCNC-Moleküls sollten die Rotationskonstanten mehrerer Isotopomere bestimmt und zur Ermittlung der molekularen Struktur verwendet werden.
- Darüber hinaus sollten Messungen an angeregten Schwingungszuständen durchgeführt und so die Wechselwirkungen zwischen Rotation und Schwingung untersucht werden.

4.4 Darstellung

Die Darstellung des freien 3-Isocyan-2-propinnitrils erfolgte durch Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(3-chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril)chrom(0)² **4** bei 340 °C und 1.5 Pa gemäß Abbildung 4.3. Als Versuchsaufbau wurde zunächst eine modifizierte

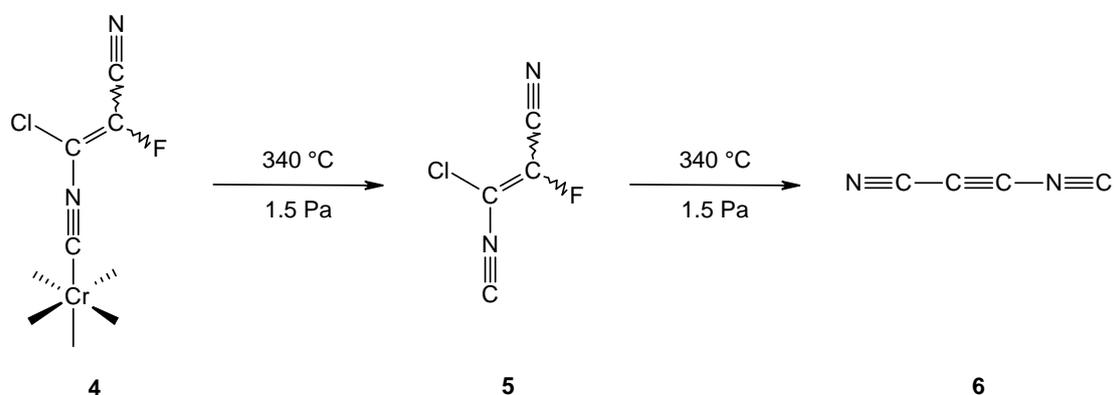


Abbildung 4.3 Syntheschema: Darstellung von NCCCNC.

Version der bei der Darstellung von HCCNC und DCCNC bewährten Pyrolyseapparatur (vgl. Abbildung 5.3 auf Seite 81) gewählt. Wie aus Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite ersichtlich ist, bestand die Modifikation in der Verwendung einer zweiten, vorgeschalteten Kühlfalle, die mittels einer Mischung aus Petrolether und flüssigem Stickstoff auf -80 °C gehalten wurde und zum Abfangen von nicht umgesetztem 3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **5** dienen sollte.

² Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, wurde dieser Precursorkomplex von C. Bartel aus der Arbeitsgruppe D. Lentz (FU Berlin) im Rahmen seiner Doktorarbeit [67] entwickelt. Einzelheiten zu seiner Synthese finden sich im Anhang C.1.

Durch die Einbeziehung der Meßzelle in die Vakuumapparatur sollte die Möglichkeit einer Online-Beobachtung der Pyrolysereaktion nach dem in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Videoverfahren eröffnet werden; diese Vorgehensweise hatte sich bereits bei den ersten MMW-spektroskopischen Untersuchungen an HCCNC [68] bewährt. Durch eine Online-Analyse lassen sich die Effekte einer Veränderung der Reaktionsbedingungen unmittelbar erkennen und letztere so optimieren: Bei den günstigsten Pyrolysebedingungen sind die beobachteten Absorptionslinien am stärksten.

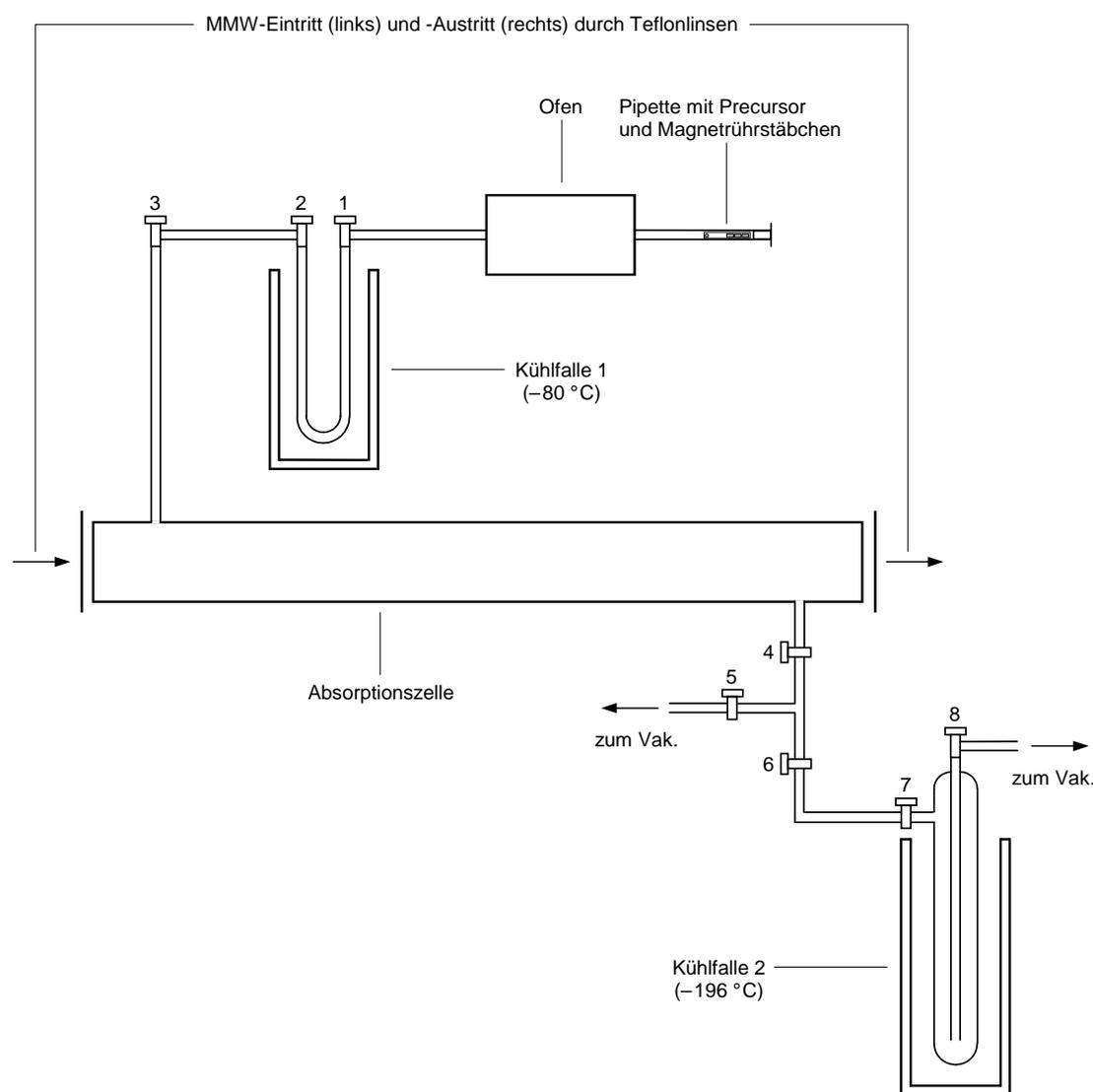


Abbildung 4.4 Aufbau der Pyrolyseapparatur für NCCCNC (mit Absorptionszelle).

Die mit diesem Aufbau unternommenen Versuche zur Darstellung von NCCCNC verliefen allerdings negativ; trotz (wie sich später herausstellte) korrekt eingestellter Frequenzen konnten auch bei stark veränderten Versuchsbedingungen (Pyrolysetemperaturen) keine Absorptionslinien beobachtet werden. Der Grund hierfür dürfte darin zu sehen sein, daß der Druck innerhalb des Vakuumsystems während der Pyrolyse auf ca.

15 Pa anstieg. Ein so hoher Druck könnte zum einen die Umisomerisierung der Zielsubstanz in 2-Butindinitril begünstigen und zum anderen zu einer so großen Linienbreite führen, daß keine Absorptionssignale mehr zu beobachten sind. Die Vermutung, daß eine Umisomerisierung stattfand, liegt wegen der in Kapitel 4.1 beschriebenen geringeren Stabilität des Konstitutionsisomers NCCCNC nahe (siehe hierzu Abbildung 4.1 auf Seite 49). Die zweite Vermutung basiert auf Erfahrungen mit anderen Molekülen und wird durch die Tatsache gestützt, daß NCCCNC ohnehin nur vergleichsweise geringe Linienintensitäten aufweist.

Nach den anfänglichen Fehlversuchen wurde ein anderer, in Abbildung 4.5 dargestellter Versuchsaufbau gewählt. Daß hierbei die Absorptionsszelle nicht Bestandteil der Vakuumapparatur war, verminderte die Verluste in der Pumpleistung erheblich, so daß der Gesamtdruck innerhalb des Vakuumsystems während der Pyrolyse nicht über 1.3 Pa anstieg. Da dieses Verfahren schließlich zu einem positiven Ergebnis führte, werden im folgenden die einzelnen Schritte näher erläutert:

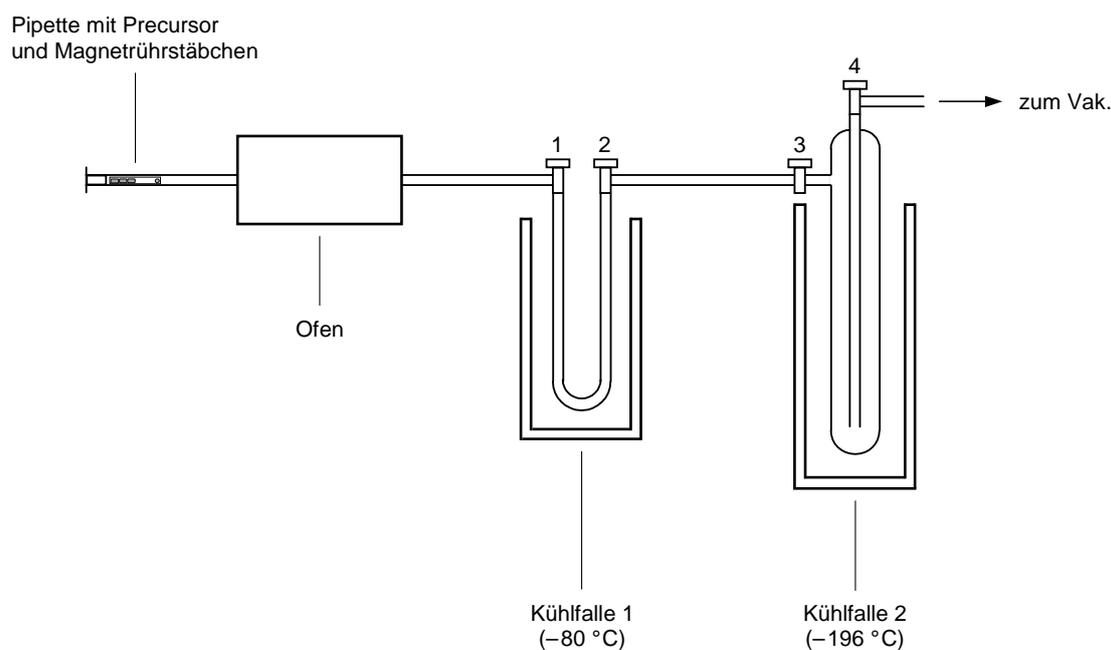


Abbildung 4.5 Aufbau der Pyrolyseapparatur für NCCCNC (ohne Absorptionsszelle).

Zunächst wurde die Apparatur bei noch nicht positionierten Thermogefäßen vollständig evakuiert (Hähne 1 – 4 geöffnet). Dann wurde Hahn 1 geschlossen und eine kleine Menge des kristallinen Precursors **4** in die Spitze der mit Magnetrührstäbchen versehenen Pipette gebracht. Nachdem diese wieder in das Duranglasrohr (Länge 30 cm, Innendurchmesser 1.25 cm) eingeführt und selbiges verschlossen worden war, wurde Hahn 1 langsam geöffnet und die Apparatur auf ca. 0.1 Pa evakuiert. Nach Positionierung der Thermogefäße für die Kühlfallen wurde die Pipette dann mit Hilfe eines Magnethebers bis auf etwa 2.5 cm an den auf 340 °C vorgeheizten Ofen herangebracht.

In diesem Bereich des Duranglasrohres war die Temperatur bereits so hoch, daß der Precursor sublimierte. Die Sublimationsgase wurden durch den Ofenbereich gepumpt, wo die eigentliche Umsetzung zu 3-Isocyan-2-propinnitril (und Nebenprodukten) erfolgte.

Wie dem in Abbildung 4.3 auf Seite 53 dargestellten Reaktionsschema zu entnehmen ist, entsteht bei der Pyrolyse zunächst freies 3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **5**, das im Ofenbereich weitgehend zu 3-Isocyan-2-propinnitril **6** weiterreagiert. Als Nebenprodukte erhält man elementares Chrom, Chlorfluorid und Kohlenmonoxid. Ersteres scheidet sich als Metallspiegel an der Innenwandung des im Ofen befindlichen Teils des Duranglasrohres ab. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte gelangen zunächst zu Kühlfalle 1, wo nicht umgesetztes **5** zurückgehalten wird. In Kühlfalle 2 kondensiert dann das Zielprodukt **6**, während die Nebenprodukte CO und ClF auch diese Kühlfalle ungehindert passieren.

4.5 Spektren

Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, war das Rotationspektrum von NCCCNC bei Beginn meiner eigenen Untersuchungen noch unerforscht. In einem solchen Fall besteht die übliche Vorgehensweise darin, vor Beginn der Messungen zunächst eine Simulation des Spektrums zu erstellen. Hierbei gilt das vorrangige Interesse dem Schwingungsgrundzustand, da dessen Absorptionslinien am stärksten sind. Für die Berechnung des zugehörigen Spektrums wird somit in erster Näherung nur die Rotationskonstante benötigt. Diese kann man in der Regel aus den Atommassen des zu untersuchenden Moleküls und den Strukturdaten ähnlicher Moleküle grob abschätzen; eine bessere Vorhersage liefern jedoch die modernen *ab-initio*-Verfahren.

Im vorliegenden Fall standen mir solche auf quantenmechanischer Basis erhaltenen Daten zur Verfügung ([65, 66], siehe auch Seite 52); somit konnte das Spektrum für den Schwingungsgrundzustand unter Verwendung der Werte $B_0 = 1409.6$ MHz und $D_0 \cong D_e = 30.9$ Hz berechnet werden.

Für die erste Messung wurde die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Spektrometerkonfiguration **1** verwendet, die sich wegen ihrer Unkompliziertheit besonders gut für diese Aufgabe eignet.

Im Anschluß an die in Kapitel 4.4 beschriebene Pyrolysereaktion wurde die zweite Kühlfalle von der Syntheselinie getrennt und direkt mit der Absorptionszelle verbunden. Nach vollständiger Evakuierung von Zelle und Anschlußstücken wurde das flüssigen Stickstoff enthaltende Thermogefäß entfernt, so daß sich die Kühlfalle langsam erwärmen konnte. Der Auftauprozess wurde mit Hilfe des Videoverfahrens auf dem Bildschirm des Kathodenstrahloszilloskops verfolgt; das Spektrometer war hierbei auf die vorausberechnete Frequenz 78934.887 MHz des Überganges $J + 1 \leftarrow J = 28 \leftarrow 27$ eingestellt.

Nachdem der Druck innerhalb der Zelle auf etwa 3 Pa angestiegen war, wurde der Erwärmungsprozess gestoppt und die Verbindung zwischen Kühlfalle und Zelle getrennt. Da bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Linie auf dem KO beobachtet werden konnte, wurde das relativ unempfindliche Videoverfahren nun durch das weitaus empfindlichere Quellendoppelmodulationsverfahren ersetzt und mit der Aufnahme breitbandiger Scans, die jeweils einen Frequenzbereich von etwa 100 MHz umfaßten, begonnen. Als Ausgangsfrequenz wurden 78500 MHz gewählt.

Die erste deutliche Absorptionslinie erschien jetzt in der 5. Aufnahme. Eine genauere Messung bei stark verkleinertem Meßbereich ergab eine Absorptionsfrequenz von etwa 78955.59 MHz – eine genauere Bestimmung ließ das das relativ schlechte Signal/Rauschen-Verhältnis zunächst nicht zu. Immerhin ließ sich von diesem Wert jedoch auf eine effektive Rotationskonstante von ca. 1409.92 MHz schließen, derzufolge die Frequenz des nächsthöheren Rotationsüberganges 81775.43 MHz betragen sollte (tatsächlich gefunden wurde die zugehörige Linie bei 81775.199 MHz).

Auf diese Weise konnten nach und nach alle mit der Spektrometerkonfiguration **1** zugänglichen Übergänge des Schwingungsgrundzustandes gemessen und so die Werte für B_0 und D_0 sukzessive präzisiert werden. (Der Wert der Zentrifugalverzerrungskonstante H_0 ließ sich erst später durch Messungen mit der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Konfiguration **3** bestimmen.)

Die genaue Kenntnis der Absorptionsfrequenzen ermöglichte es, im nächsten Schritt die Pyrolysebedingungen zu optimieren. Auf das hierbei üblicherweise angewandte Videoverfahren konnte in diesem Fall nicht zurückgegriffen werden, da die Linienstärke des IPN-Moleküls so klein ist, daß die Empfindlichkeit dieses Verfahrens nicht ausreicht. Stattdessen wurde die Optimierung durch simultane Messungen nach dem Quellendoppelmodulationsverfahren durchgeführt.

Es stellte sich heraus, daß die Pyrolysetemperatur gegenüber der analogen HCCNC-Synthese um etwa 100 K höher gewählt werden, d. h. auf 340 °C eingestellt werden muß. Als optimaler Meßdruck wurde der Bereich 1.0 – 1.5 Pa ermittelt.

Der nächste Schritt bestand in der systematischen Untersuchung angeregter Schwingungszustände. Die zugehörigen Absorptionslinien lassen sich bei linearen Molekülen in der Regel ohne Schwierigkeiten auffinden, da sich das Rotationsspektrum eines linearen Moleküls durch ein typisches Muster auszeichnet: Die Linien der angeregten Schwingungszustände bilden Satelliten zu den Linien des Grundzustandes, wobei die Linien der Knickschwingungszustände stets zu höheren Frequenzen hin verschoben sind, während die der Streckschwingungszustände (fast) immer bei niedrigeren Frequenzen auftreten.

Um die grundsätzliche Gestalt des Spektrums bezüglich der angeregten Biegeschwingungszustände zu erfassen, wurden zunächst, wie oben beschrieben, breitbandige Scans aufgenommen, wobei jeweils die Linie des Grundzustandes den Ausgangspunkt

tiefster Frequenz bildete.

Erwartungsgemäß folgt auf die Linie des Grundzustandes zunächst das charakteristische ℓ -Dublett des energetisch am höchsten liegenden Biegeschwingungszustandes $(v_6v_7v_8v_9) = (1000)$, gefolgt von den Dubletts der jeweils etwas tiefer liegenden Zustände (0100) , (0010) und (0001) . Die Zuordnung dieser 8 Linien bereitete keine Schwierigkeiten, da die verschiedenen ℓ -Zustände recht eindeutige Unterschiede in den Linienintensitäten aufweisen. Darüber hinaus erwiesen sich die *ab-initio*-Vorhersagen der entsprechenden q_t^* - und α_t -Werte [65, 66] als sehr hilfreich.

Anhand der aus den Spektren ermittelten α_t - und q_t^* -Konstanten der einfach angeregten Π -Normalschwingungen ließen sich in einem weiteren Schritt Vorhersagen für die entsprechenden Konstanten der Ober- und Kombinationstöne erstellen: Für die α_t -Konstanten gilt in guter Näherung

$$\alpha_{nt} \cong n \alpha_t \quad \text{und} \quad \alpha_{t't'} \cong \alpha_t + \alpha_{t'}, \quad (4.1)$$

während die q_t^* -Konstanten nahezu unabhängig von v sind, die der Ober- und Kombinationstöne also denen der Grundtöne entsprechen.

Für die Aufnahmen der zahlreichen höher angeregten Zustände wurden die entsprechenden Frequenzbereiche wiederum breitbandig gescannt (wie zuvor geschildert). Da genauere Einzelmessungen der zugehörigen Linien später nicht mehr vorgenommen werden konnten, sind die Frequenzunsicherheiten der Linien der höher angeregten Zustände mit ca. ± 20 kHz deutlich größer als die üblicherweise erreichten ± 5 kHz.³

Die Absorptionslinien des energetisch mit 619 cm^{-1} am tiefsten liegenden Streckschwingungszustandes $v_5 = 1$ konnten trotz der *ab-initio*-Vorhersage der Konstante α_5 nicht aufgefunden werden. Da dieser Zustand nicht wesentlich höher liegt als der ohne Schwierigkeiten zugängliche Zustand (1000) bei 481 cm^{-1} , ist zu vermuten, daß an dieser Stelle eine Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung vorliegt, so daß der Wert der effektiven α_5 -Konstante deutlich von dem *ab-initio*-Wert abweicht. Das Auftreten einer solchen Störung ist angesichts der hohen Anzahl von Ober- und Kombinationstönen sogar sehr wahrscheinlich.

Insgesamt wurden die Rotationsspektren von 10 verschiedenen Schwingungszuständen untersucht und 462 Absorptionsfrequenzen für das Hauptisotopomer bestimmt (siehe Tafel A.1 auf Seite 118). Die Messungen umfaßten einen (nicht lückenlosen) Frequenzbereich von rund 275 GHz; die Spanne der zugehörigen Rotationsquantenzahlen reichte von $J = 13$ bis $J = 110$.

³ Genaue Einzelmessungen der zum Teil sehr schwachen Linien wären mit einem hohen Aufwand an Meßzeit verbunden gewesen und hätten somit große Substanzmengen erfordert: Die in der Zelle vorhandene Probenmenge verringerte sich im Laufe eines Meßtages merklich (vermutlich infolge Isomerisierung oder Polymerisierung), so daß für jeden Meßtag eine neue Pyrolyse erforderlich war.

Der überwiegende Teil der Messungen wurde jedoch in den Bereichen 75 – 115 bzw. 245 – 305 GHz durchgeführt, dies entspricht den J -Bereichen 26 – 40 bzw. 86 – 108. In dem zweiten, höherfrequenten Bereich konnte eine deutlich größere Linienstärke als in dem erstgenannten beobachtet werden. Grund hierfür ist, daß die Linienintensität bei linearen Molekülen proportional zu ν^3 ist und speziell im Falle des IPN-Moleküls α_{\max} bei $J = 81$ das Maximum erreicht (siehe hierzu Abbildung 4.6 auf der nächsten Seite sowie Gleichung (2.67) auf Seite 20).

In den folgenden Kapiteln 4.5.1 bis 4.5.5 werden die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für die einzelnen Zustände vorgestellt. Eine graphische Darstellung der Spektren in Form modifizierter Fortrat-Diagramme erfolgt in Anhang A.

Auf die Untersuchung der Isotopomere wird in Kapitel 4.6 eingegangen.

4.5.1 Der Schwingungszustand (0000)

Tabelle 4.2 Rotationspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

	Schwingungszustand (0000)	
B_0	1409.975279(19)	MHz
D_0	34.5485(28)	Hz
H_0	2.15(13)	μHz
σ_{Fit}	4.165	kHz
Linien	46	

Im Schwingungsgrundzustand wurden die Absorptionsfrequenzen von 46 Rotationsübergängen gemessen, wobei die tiefste Frequenz ($J = 13$) 39478.935 MHz und die höchste ($J = 110$) 312825.733 MHz betrug. Die Anpassung an die Konstanten B_0 , D_0 und H_0 ergab eine Standardabweichung, die mit 4.165 kHz etwa gleich der angenommenen Meßunsicherheit ist.

Für die Zentrifugalverzerrungskonstanten wurden erwartungsgemäß ausgesprochen kleine Werte ermittelt – NCCCNC ist als langkettiges lineares Molekül zwar sehr biegsam (engl. *floppy*), infolge der Bindungsverhältnisse jedoch relativ wenig streckbar. Tatsächlich ließ sich die Zentrifugalverzerrungskonstante 6. Ordnung nur deshalb bestimmen, weil die Messungen dank der kleinen Rotationskonstante zu sehr hohen J -Werten ausgedehnt werden konnten.

Das Rotationsspektrum für den Schwingungsgrundzustand wird in Tafel A.2 auf Seite 119 schematisch dargestellt, die ermittelten Konstanten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

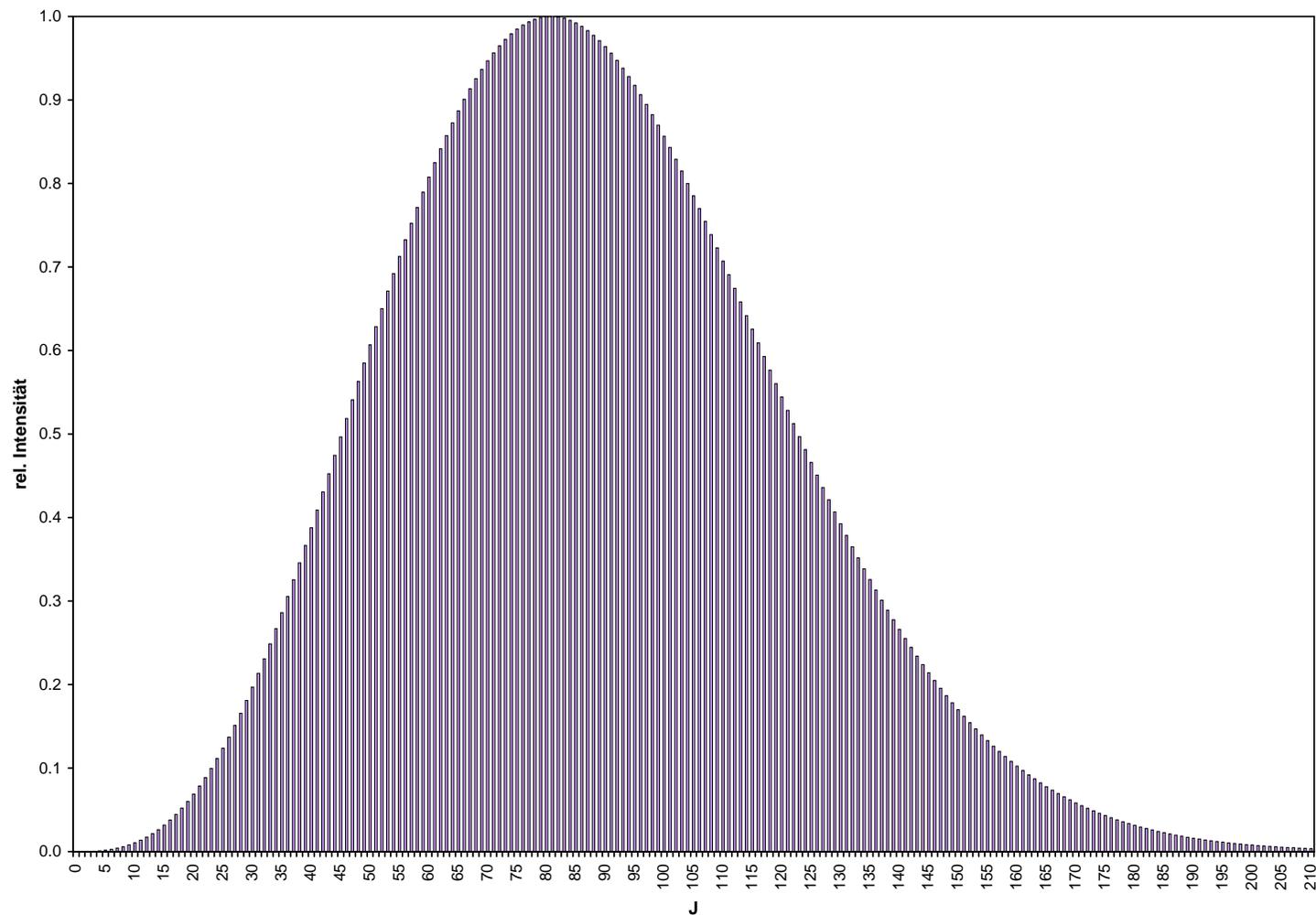


Abbildung 4.6 J -Abhängigkeit der Linienintensität bei NCCCNC. Für die Berechnung wurde der in Kapitel 2.1.6 beschriebene Ausdruck (2.75) verwendet; anschließend erfolgte eine Normierung auf den stärksten Übergang (in diesem Fall bei $J = 81$).

4.5.2 Der Schwingungszustand (0001)

Tabelle 4.3 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0001)		
B_9	1412.971358(17)	MHz
α_9	-2.996079(26)	MHz
D_9	36.2822(39)	Hz
β_9	-1.7337(48)	Hz
H_9	2.50(23)	μ Hz
q_9	1.244467(26)	MHz
q_{9J}	-1.1659(15)	Hz
σ_{Fit}	4.447	kHz
Linien	66	

Dieser Schwingungszustand liegt mit 113 cm^{-1} sehr tief; bei $28.5 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt sein Boltzmann-Faktor gemäß Gleichung (2.72) 0.58, so daß die Linienintensität nur unwesentlich geringer als die des Grundzustandes ist.⁴ Die Anpassung der 66 gemessenen Absorptionsfrequenzen lieferte die in Tabelle 4.3 aufgeführten molekularen Parameter. Die Standardabweichung des Fits liegt auch in diesem Fall im Bereich der Meßunsicherheit.

Die zweifache Entartung dieses durch $\ell = \pm 1$ charakterisierten Π -Zustandes wird durch das in Kapitel 2.1.4 erläuterte Phänomen des *rotational ℓ -type doubling* aufgehoben. Beschrieben wird es in diesem Fall durch die Konstanten q_9 und q_{9J} . Da q_9 ebenso wie B_9 mit dem Faktor $J + 1$ in den Frequenz Ausdruck eingeht, beträgt die Aufspaltung $\pm q_9 (J + 1)$ bei dem tiefsten beobachteten Übergang ($J = 14$) etwa 37 MHz und bei dem höchsten ($J = 99$) etwa 244 MHz.

Die Konstante α_9 ist negativ (wie für einen Biegeschwingungszustand zu erwarten), d. h., die Rotationskonstante B_9 ist größer als B_0 – das Dublett ist gegenüber der Linie des Grundzustandes zu höheren Frequenzen hin verschoben.

Die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_9 und H_9 entsprechen erwartungsgemäß etwa denen des Grundzustandes.

⁴ Tatsächlich ist dieser Zustand insgesamt sogar stärker besetzt als der Grundzustand, da der Entartungsgrad in Gleichung (2.72) zu beachten ist. Für die Rotationsspektroskopie ist jedoch nicht die Gesamtbesetzung, sondern die der einzelnen Unterzustände relevant.

4.5.3 Der Schwingungszustand (0010)

Tabelle 4.4 Rotationspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0010)		
B_8	1412.726909(18)	MHz
α_8	-2.751630(26)	MHz
D_8	35.2275(42)	Hz
β_8	-0.6790(50)	Hz
H_8	3.23(25)	μ Hz
q_8	0.604484(27)	MHz
q_{8J}	-0.3372(16)	Hz
σ_{Fit}	4.612	kHz
Linien	63	

Der Boltzmann-Faktor dieses Π -Schwingungszustandes beträgt seiner Schwingungsenergie von 238 cm^{-1} entsprechend 0.32, so daß die Stärke der Absorptionslinien etwa ein Drittel der Linienstärke des Schwingungsgrundzustandes beträgt.

Die Aufspaltung der in $\pm\ell$ entarteten Unterniveaus durch Rotations- ℓ -Typ-Verdopplung wird in Analogie zu dem in Kapitel 4.5.2 Gesagten durch die Konstanten q_8 und q_{8J} beschrieben. Wie aus Tabelle 4.4 hervorgeht, ist das Splitting in diesem Fall aber nur halb so groß wie in dem Zustand (0001). Dies entspricht durchaus den Erwartungen, da nach meinen Erfahrungen bei allen linearen Molekülen zwischen q_{2N-4}^* und q_{2N-3}^* ungefähr das Verhältnis 1 : 2 zu beobachten ist.

Im vorliegenden Fall hat dies zur Folge, daß die Absorptionslinien des Zustandes (0010) stets von dem Dublett des Zustandes (0001) eingeschlossen werden, da der Betrag der Konstante α_8 nur geringfügig kleiner als der der Konstante α_9 ist. (Das Zentrum des (0010)-Dubletts liegt somit etwas näher an der Linie des Grundzustandes als das des (0001)-Dubletts.) Der Wert der sextischen Zentrifugalverzerrungskonstante H_8 scheint gegenüber allen anderen H -Konstanten leicht erhöht zu sein. Obgleich der Unterschied nur recht klein ist, deutet er möglicherweise auf eine leichte Störung hin. In Betracht kommt z. B. eine Coriolis-Wechselwirkung mit dem Schwingungszustand (0002), der mit 226 cm^{-1} energetisch sehr nahe ist. Da Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen höherer Ordnungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht behandelt werden, soll auf diesen Punkt nicht näher eingegangen werden, zumal außer dem leicht erhöht wirkenden H_8 -Wert kein weiterer Hinweis auf eine derartige Störung vorliegt.

4.5.4 Der Schwingungszustand (0100)

Tabelle 4.5 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0100)		
B_7	1411.970011(17)	MHz
α_7	-1.994731(26)	MHz
D_7	34.9811(31)	Hz
β_7	-0.4326(42)	Hz
H_7	1.70(16)	μ Hz
q_7	0.382122(34)	MHz
q_{7J}	-0.1041(63)	Hz
q_{7JJ}	2.25(33)	μ Hz
σ_{Fit}	4.659	kHz
Linien	62	

Wiederum etwas dichter an der Linie des Grundzustandes konnte das ℓ -Dublett des nächsten Π -Schwingungszustandes identifiziert werden. Das zugehörige Schwingungsniveau liegt bei 423 cm^{-1} , der Boltzmann-Faktor beträgt demgemäß 0.13. Die Linienstärke ist somit bereits merklich kleiner als bei den zuvor behandelten Zuständen.

Das *rotational ℓ -type doubling* ist in diesem Zustand weniger stark ausgeprägt: Mit $q_5 = 0.382122(34)$ MHz liegt die Aufspaltung nur noch zwischen 12 MHz (bei $J = 15$) und 80 MHz bei ($J = 105$). Der Schwingungszustand (0100) ist der einzige, bei dem die in Gleichung (2.42) definierte Konstante q_{tJJ} bestimmt werden konnte bzw. in den Fit einbezogen wurde. Durch diesen Term wird, wie auch durch q_{tJ} , die J -Abhängigkeit der ℓ -Typ-Wechselwirkungskonstante q_t^* berücksichtigt, und seine Berücksichtigung bei der Anpassungsrechnung verringert die Differenzen $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ vor allem im Bereich hoher J -Werte. Die Standardabweichung des Fits verbessert sich damit von 6.274 kHz auf 4.659 kHz.

4.5.5 Der Schwingungszustand (1000)

Unter den einfach angeregten Biegeschwingungszuständen ist dies derjenige mit der höchsten Energie (481 cm^{-1} entsprechen einem Boltzmann-Faktor von 0.10) und zugleich der energetisch höchste aller untersuchten Zustände dieses Moleküls.

Die Größe der Aufspaltung der entarteten Π -Niveaus durch die Rotations- ℓ -Typ-Verdopplung ist nahezu identisch mit der des zuvor behandelten Zustandes; bei $J = 15$ beträgt die Frequenzdifferenz der beiden Linien des Dubletts 11 MHz, bei $J = 105$ etwa 74 MHz. Da die Konstanten α_5 und α_6 ebenfalls fast gleich groß sind, kommt es

Tabelle 4.6 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

	Schwingungszustand (1000)	
B_6	1411.926177(17)	MHz
α_6	-1.950897(26)	MHz
D_6	34.8669(34)	Hz
β_6	-0.3185(44)	Hz
H_6	1.83(19)	μ Hz
q_6	0.350652(27)	MHz
q_{6J}	-0.0550(14)	Hz
σ_{Fit}	4.602	kHz
Linien	60	

bereits bei dem tiefsten beobachteten Übergang ($J = 15$) zu einer Kreuzung der Zweige beider Zustände.

Unter Berücksichtigung des in den vorangehenden Kapiteln 4.5.1 bis 4.5.5 Gesagten ergibt sich also folgende Linienabfolge im Rotationsspektrum:

$$(0000) (0e) - (1000) (1e) - (0100) (1e) - (1000) (1f) - (0100) (1f) \\ - (0001) (1e) - (0010) (1e) - (0010) (1f) - (0001) (1f)$$

Diese Abfolge geht auch aus Tafel A.2 auf Seite 119 sehr deutlich hervor.

4.5.6 Der Schwingungszustand (0002)

Die Absorptionslinien dieses zweifach angeregten Schwingungszustandes konnten nach dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Verfahren unter Berücksichtigung der dort genannten Abschätzung (4.1) ohne Schwierigkeiten aufgefunden werden: Berechnet wurde $2\alpha_9 = -5.992158(52)$ MHz, gefunden $\alpha_{99} = -6.00787(34)$ MHz. Die Linienstärke ist entsprechend der mit 226 cm^{-1} relativ niedrigen Schwingungsenergie noch vergleichsweise groß: der Boltzmannfaktor beträgt 0.34.

Da es sich um den ersten Oberton einer Normalschwingung der Rasse Π handelt, enthält dieser Zustand gemäß der Multiplikationsregel [31, S. 127]

$$\Pi^2 = \Sigma^+ + \Delta \quad (4.2)$$

einen Σ^+ - sowie einen in $\pm\ell$ entarteten Δ -Zustand (dessen Entartung durch die ℓ -Typ-Wechselwirkungen jedoch aufgehoben wird). Die Konstanten q_9 und q_{9J} bleiben nach der Diagonalisierung der Energiematrix außerdiagonal, beschreiben also eine ℓ -Typ-Resonanz (vgl. Fußnote 2 auf Seite 10).

Tabelle 4.7 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

	Schwingungszustand (0002)	
B_{99}	1415.98315(34)	MHz
α_{99}	-6.00787(34)	MHz
D_{99}	38.42(14)	Hz
β_{99}	-3.87(14)	Hz
q_9	1.249014	MHz
q_{9J}	-1.4841	Hz
$x_{L(99)}$	6.9475(47)	GHz
$d_{JL(99)}$	-7.953(56)	kHz
σ_{Fit}	20.498	kHz
Linien	33	

Ihre Werte lassen sich in Obertönen mit geradem v_t prinzipiell nicht bestimmen – der Grund hierfür hängt mit den Auswahlregeln und den Eigenwerten der Energiematrix zusammen, soll an dieser Stelle aber nicht näher erläutert werden. Einzelheiten hierzu sind z. B. in [30] zu finden.

Ich habe diese Konstanten daher, der üblichen Vorgehensweise folgend, bei der Anpassungsrechnung auf Werte fixiert, die sich durch Interpolation aus den Zuständen (0001) und (0003) ergeben (siehe hierzu auch die entsprechenden Anmerkungen in Kapitel 4.5.7).

Bestimmen ließen sich indes die Anharmonizitätskonstante $x_{L(99)}$ und die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante $d_{JL(99)}$. Erstere hat einen positiven, letzteren einen kleinen negativen Wert; dies ist ein eindeutiges Zeichen dafür, daß das IPN-Molekül ein „echtes“ lineares Molekül ist – bei quasilinearen Molekülen sind die Vorzeichenverhältnisse in angeregten Zuständen der tiefstliegenden Knickschwingung andersherum [69, 70].

Die Standardabweichung des Fits ist bei diesem Schwingungszustand (wie bei allen untersuchten höher angeregten Zuständen des NCCCNC-Moleküls) aus den auf Seite 58 genannten Gründen wesentlich größer als bei den bislang besprochenen Zuständen. Tatsächlich entspricht sie aber auch hier der angenommenen Meßunsicherheit.

4.5.7 Der Schwingungszustand (0003)

Die Absorptionslinien dieses nächsthöheren Obertons der tiefsten Knickschwingung sind ebenfalls noch relativ intensiv: Der Schwingungsenergie von 339 cm^{-1} entsprechend beträgt der Boltzmann-Faktor 0.20.

Auch in diesem Fall differiert der mit $3\alpha_9 = -8.988237(78)$ MHz abgeschätzte Wert der Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante nur unwesentlich von dem ermittelten Wert $\alpha_{999} = -9.01225(55)$ MHz.

Tabelle 4.8 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0003)		
B_{999}	1418.98753(55)	MHz
α_{999}	-9.01225(55)	MHz
D_{999}	39.52(32)	Hz
β_{999}	-4.98(32)	Hz
q_9	1.25356(51)	MHz
$q_{9,J}$	-1.80(26)	Hz
$x_{L(99)}$	6.884(58)	GHz
$d_{JL(99)}$	-8.33(15)	kHz
σ_{Fit}	17.828	kHz
Linien	24	

Gemäß der Multiplikationsregel [31, S. 127]

$$\Pi^3 = \Pi + \Phi \quad (4.3)$$

enthält dieser Zustand die zwei jeweils in $\pm\ell$ entarteten Schwingungsrassen Π und Φ . In beiden Fällen wird die Entartung durch ℓ -Typ-Wechselwirkungen aufgehoben, die bei dem Schwingungszustand (0003) recht komplex sind: Die (im Fit nicht berücksichtigte) Konstante u_9 ist Bestandteil außerdiagonaler Terme, die eine ℓ -Typ-Resonanz höherer Ordnung zwischen den beiden Φ -Unterzuständen beschreiben. Die Konstante q_9^* tritt sowohl in Außerdiagonalelementen als auch in Diagonalelementen der faktorisierten Energiematrix auf, so daß sie zum einen eine *rotational ℓ -type resonance* und zum anderen ein *rotational ℓ -type doubling* hervorruft.

Da der Zustand (0003) ein ungerades v_t aufweist, ließen sich die letztgenannten ℓ -Typ-Wechselwirkungskonstanten q_9 und $q_{9,J}$ in diesem Fall bestimmen. Vergleicht man die aus der Anpassung erhaltenen Werte (Tabelle 4.8) mit denen aus der Analyse des Zustandes (0001) (Tabelle 4.3 auf Seite 61), so erkennt man eine Differenz, die zwar nur klein ist, aber deutlich über die Bereiche der Standardfehler hinausgeht.

Tatsächlich sind derartige leichte Abweichungen bei allen linearen Molekülen zu beobachten: Die Konstante q_t^* nimmt nicht in allen Schwingungszuständen exakt ein und denselben Wert an, da sie nicht völlig ℓ -unabhängig ist – dies wird bei der Definition dieser Konstante durch Gleichung (2.42) nicht berücksichtigt.

In dem ursprünglich publizierten YBA-Hamiltonian [19] enthält q_t^* zwar, wie bereits auf Seite 11 erwähnt, mit q_{tL} einen Term, der diese ℓ -Abhängigkeit beschreibt; in den

Veröffentlichungen über Untersuchungen linearer Moleküle wird dieser jedoch meines Wissens stets unterschlagen. Es schien mir daher legitim, ihn auch bei meinen Anpassungsrechnungen außer acht zu lassen. (Aus analogen Gründen finden sich ähnliche kleine Differenzen im übrigen auch bei den Konstanten $x_{L(99)}$ und $d_{JL(99)}$.)

4.5.8 Der Schwingungszustand (0004)

Tabelle 4.9 Rotationspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0004)		
B_{9999}	1421.99344(83)	MHz
α_{9999}	-12.01816(83)	MHz
D_{9999}	41.26(50)	Hz
β_{9999}	-6.71(50)	Hz
q_9	1.258109	MHz
q_{9J}	-2.1207	Hz
$x_{L(99)}$	6.8991(18)	GHz
$d_{JL(99)}$	-8.225(10)	kHz
σ_{Fit}	16.328	kHz
Linien	20	

Dies ist der höchste im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Oberton der Biegeschwingung (0001). Die Energie des Schwingungsniveaus beträgt 452 cm^{-1} , der zugehörige Boltzmann-Faktor 0.12. Damit befindet sich dieser Zustand bereits an der Grenze der Beobachtbarkeit, und dies schlägt sich in der geringen Anzahl von nur 20 gemessenen Übergangsfrequenzen nieder.

Die Multiplikationsregel lautet in diesem Fall [31, S. 127]

$$\Pi^4 = \Sigma^+ + \Delta + \Gamma, \quad (4.4)$$

d. h., der Zustand (0004) enthält eine nicht entartete Schwingung der Rasse Σ^+ ($\ell = 0$) sowie zwei jeweils in $\pm\ell$ entartete Schwingungen der Rassen Δ ($\ell = \pm 2$) bzw. Γ ($\ell = \pm 4$).

Zu jedem Übergang $J + 1 \leftarrow J$ gehören also 5 Absorptionslinien. Diese sind gegenüber der Linie des Grundzustandes sehr weit zu hohen Frequenzen verschoben – der Wert der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante α_{9999} beträgt $-12.01816(83) \text{ MHz}$ (berechnet: $4\alpha_9 = -11.98432(10) \text{ MHz}$).

Die Konstanten q_9 und q_{9J} mußten (siehe Kapitel 4.5.6) aus den für die Zustände (0001) und (0003) ermittelten Werten extrapoliert werden. Für den Fit verblieben

somit nur 4 anzupassende molekulare Parameter, so daß der kleine Datensatz knapp ausreichend war.⁵ Vergleicht man die Schwingungszustände (0001), (0002), (0003) und (0004), so erkennt man, daß die Aufspaltung der im Spektrum beobachteten ℓ -Dubletts mit steigender Gesamtschwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ kleiner wird:

Zustand	Untorzustand	$ \ell $	$\Delta\nu_{(e/f)}$ ^a	Graphik
(0001)	Π	1	74.546 MHz	Tafel A.2 auf Seite 119
(0002)	Δ	2	7.518 MHz	Tafel A.3 auf Seite 120
(0003)	Φ	3	0.165 MHz	Tafel A.4 auf Seite 121
(0004)	Γ	4	0.004 MHz	Tafel A.5 auf Seite 122

^a Frequenzdifferenz zwischen e - und f -Übergang für $J = 29$.

Bei dem Zustand (0004) ließ sich das Splitting des Γ -Untorzustandes daher in keinem Fall auflösen; bei dem Zustand (0003) waren die beiden Linien des Φ -Untorzustandes erst ab $J = 29$ als Dublett zu erkennen.

4.5.9 Der Schwingungszustand (0011)

Die Schwingungsenergie dieses Kombinationsschwingungszustandes beträgt 351 cm^{-1} , der Boltzmann-Faktor mithin 0.19. Die Linienstärke entspricht somit der des in Kapitel 4.5.7 vorgestellten Zustandes (0003).

Aus diesem Grund sowie wegen der guten Abschätzung des α -Wertes ($\alpha_8 + \alpha_9 = -5.747709(37) \text{ MHz}$, $\alpha_{89} = -5.75328(27) \text{ MHz}$) konnten die Absorptionslinien diese Zustandes ohne Schwierigkeiten identifiziert werden.

Gemäß der Multiplikationsregel [31, S. 129]

$$\Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta \quad (4.5)$$

enthält dieser Kombinationston zweier Normalschwingungen der Rasse Π die beiden nicht entarteten Unterzustände Σ^+ und Σ^- sowie einen zweifach entarteten Δ -Untorzustand.

Die auf komplizierte Weise miteinander verwobenen ℓ -Typ-Wechselwirkungen, die in einem Kombinationsschwingungszustand dieses Typs auftreten, wurden in Kapitel 2.1.4 ab Seite 15 bereits eingehend beschrieben.

Wie aus Tabelle 4.10 auf der nächsten Seite ersichtlich ist, mußten bei der Anpassungsrechnung mehrere molekulare Parameter auf „plausiblen“ Werten festgehalten werden, da das Rotationsspektrum nicht genügend Informationen für ihre Bestimmung

⁵ Die Zentrifugalverzerrungskonstante H wurde hier – wie bei allen höher angeregten Zuständen – nicht mit berücksichtigt, d. h. auf null fixiert. Angesichts der sehr kleinen Werte, die für diese Konstante sextischer Ordnung im Grundzustand und den einfach angeregten Zuständen ermittelt wurden, scheint dieses Vorgehen durchaus gerechtfertigt.

enthält. Hierzu wurden, der üblichen Vorgehensweise folgend, die Werte der entsprechenden Konstanten der Zustände (0001), (0002), (0010) und (0020) herangezogen.

Möglich war indes die Ermittlung der Konstante r_{89}^* , die in diesem Zustand das *vibrational ℓ -type doubling* beschreibt (siehe Kapitel 2.1.4, Gleichungen (2.38) und (2.39), sowie das o. g. Beispiel).

Tabelle 4.10 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0011)		
B_{89}	1415.72856(27)	MHz
α_{89}	-5.75328(27)	MHz
D_{89}	37.24(12)	Hz
β_{89}	-2.70(12)	Hz
q_8	0.604484	MHz
q_{8J}	-0.3372	Hz
q_9	1.244467	MHz
q_{9J}	-1.1659	Hz
$x_{L(88)}$	40.19	GHz
$x_{L(89)}$	9.625(32)	GHz
$x_{L(99)}$	6.9475	GHz
$d_{JL(88)}$	24.800	kHz
$d_{JL(89)}$	17.94(28)	kHz
$d_{JL(99)}$	-7.953	kHz
r_{89}	-6.313(16)	GHz
r_{89J}	-3.450(98)	kHz
σ_{Fit}	21.281	kHz
Linien	44	

4.5.10 Der Schwingungszustand (0020)

Dieser erste Oberton der Fundamentalschwingung (0010) zeichnet sich durch die höchste Schwingungsenergie aller untersuchten Zustände des IPN-Moleküls aus: 476 cm^{-1} entsprechen einem Boltzmann-Faktor von 0.10.

Trotz der geringen Linienstärke konnten 29 Absorptionslinien zugeordnet und ihre Frequenzen gemessen werden. Hierbei war die Identifizierung der zu diesem Zustand gehörenden Linien zusätzlich dadurch erschwert, daß die Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem α -Wert vergleichsweise hoch war: Berechnet wurden $2\alpha = -5.50326(52) \text{ MHz}$, gefunden $\alpha_{88} = -5.39710(28) \text{ MHz}$.

Das Splitting zwischen den ℓ -Dublett-Linien des Δ -Unterzustandes ist im Schwingungszustand (0020) viel kleiner als im Zustand (0002) (vgl. Kapitel 4.5.6).

Tabelle 4.11 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Schwingungszustand (0020)		
B_{88}	1415.37238(28)	MHz
α_{88}	-5.39710(28)	MHz
D_{88}	36.06(12)	Hz
β_{88}	-1.51(12)	Hz
$d_{JL(88)}$	24.800(47)	kHz
$x_{L(88)}$	40.19(82)	GHz
q_8	0.604484	MHz
q_{8J}	-0.3372	Hz
σ_{Fit}	16.141	kHz
Linien	29	

Dies entspricht völlig meinen Erfahrungen mit anderen linearen Molekülen: Die Aufspaltung des ersten Obertons der tiefsten Fundamentalschwingung ist größer als die des ersten Oberstons der zweittiefsten Fundamentalschwingung.

Die Konstanten q_8 und q_{8J} mußten bei diesem Schwingungszustand auf die Werte des zugehörigen ersten angeregten Zustandes fixiert werden, da der nächsthöhere Oberton (0030) nicht beobachtet wurde. Da sich die q_t^* -Konstanten in den verschiedenen Schwingungszuständen aber nur wenig ändern – vgl. die entsprechenden Werte der Zustände (0001) und (0003) –, dürften die hieraus resultierenden Fehler der übrigen Konstanten aber vernachlässigbar sein.

4.5.11 Übersicht

Tabelle 4.12 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls NCCCNC

Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($v_5 v_6 v_7 v_8$)				
		(0000)	(0001)	(0010)	(0100)	(1000)
B_v	MHz	1409.975279(19)	1412.971358(17)	1412.726909(18)	1411.970011(17)	1411.926177(17)
α_r	MHz		-2.996079(26)	-2.751630(26)	-1.994731(26)	-1.950897(26)
D_v	Hz	34.5485(28)	36.2822(39)	35.2275(42)	34.9811(31)	34.8669(34)
β_r	Hz		-1.7337(48)	-0.6790(50)	-0.4326(42)	-0.3185(44)
H_v	μ Hz	2.15(13)	2.50(23)	3.23(25)	1.70(16)	1.83(19)
q_r	MHz		1.244467(25)	0.604484(27)	0.382121(34)	0.350652(27)
q_{rJ}	Hz		-1.1659(15)	-0.3372(16)	-0.1038(62)	-0.0550(14)
q_{rJJ}	μ Hz				2.23(33)	
σ_{Fit}	kHz	4.165	4.447	4.612	4.659	4.602
Linien		46	66	63	62	60

Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($v_5 v_6 v_7 v_8$)				
		(0002)	(0003)	(0004)	(0011)	(0020)
B_v	MHz	1415.98315(34)	1418.98753(55)	1421.99344(83)	1415.72856(27)	1415.37238(28)
α_r	MHz	-6.00787(34)	-9.01225(55)	-12.01816(83)	-5.75328(27)	-5.39710(28)
D_v	Hz	38.42(14)	39.52(32)	41.26(50)	37.24(12)	36.06(12)
β_r	Hz	-3.87(14)	-4.98(32)	-6.71(50)	-2.70(12)	-1.51(12)
q_8	MHz				0.604484	0.604484
q_{8J}	Hz				-0.3372	-0.3372
q_9	MHz	1.249014	1.25356(51)	1.258109	1.244467	
q_{9J}	Hz	-1.4841	-1.80(26)	-2.1207	-1.1659	
$x_{L(88)}$	GHz				40.19	40.19(82)
$x_{L(89)}$	GHz				9.625(32)	
$x_{L(99)}$	GHz	6.9475(47)	6.884(58)	6.8991(18)	6.9475	
$d_{JL(88)}$	kHz				24.800	24.800(47)
$d_{JL(89)}$	kHz				17.94(28)	
$d_{JL(99)}$	kHz	-7.953(56)	-8.33(15)	-8.225(10)	-7.953	
r_{89}	GHz				-6.313(16)	
r_{89J}	kHz				-3.450(98)	
σ_{Fit}	kHz	20.498	17.828	16.328	21.281	16.141
Linien		33	24	20	44	29

4.6 Struktur

Für die Bestimmung der molekularen Struktur mußten gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2 neben der Rotationskonstante des Hauptisotopomers die B_0 -Konstanten von mindestens $N - 2 = 6 - 2 = 4$ weiteren Isotopomeren ermittelt werden. Aufgrund der insgesamt vergleichsweise geringen Linienstärke des NCCCNC-Moleküls konnten nur die ^{13}C -Isotopomere in natürlicher Isotopenverteilung vermessen werden, während dies bei den ^{15}N -Isotopomeren nicht mehr möglich war (siehe hierzu Fußnote 11 auf Seite 30).

Durch die Berliner Arbeitsgruppe wurden mir für die Untersuchungen an Isotopomeren zwei verschiedene isotopenmarkierte Precursorkomplexe zur Verfügung gestellt, so daß die Isotopomere $^{15}\text{NCCCNC}$ und $\text{N}^{13}\text{CCCNC}$ als direkte Pyrolyseprodukte erhältlich waren. Der Precursor für das an der Isocyan-Gruppe ^{15}N -markierte Isotopomer stellte sich leider als unbrauchbar heraus, so daß die Rotationskonstante der Spezies $\text{NCCC}^{15}\text{NC}$ nicht bestimmt werden konnte. Die Bestimmung einer vollständigen r_s -Struktur war somit nicht möglich – siehe Kapitel 4.6.2.

Tabelle 4.13 Rotationsspektroskopische Konstanten der NCCCNC-Isotopomere

Isotopomer	B_0 (MHz)	D_0 (Hz)	H_0 (μHz)	σ_{Fit} (kHz)	Linien
NCCCNC	1409.975279(19)	34.5485(28)	2.15(13)	4.165	46
$\text{N}^{13}\text{CCCNC}$	1395.686958(65)	33.996(30)	2.15	4.777	17
$\text{NC}^{13}\text{CCNC}$	1408.75183(11)	34.442(46)	2.15	5.711	12
$\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	1408.30207(13)	34.341(60)	2.15	6.415	12
$\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	1372.62448(14)	32.447(54)	2.15	6.456	12
$\text{N}^{13}\text{C}^{13}\text{CCNC}$	1394.59102(25)	33.54(11)	2.15	9.825	10
$\text{N}^{13}\text{CC}^{13}\text{CNC}$	1393.92022(12)	33.841(54)	2.15	5.772	12
$^{15}\text{NCCCNC}$	1374.080492(74)	32.812(31)	2.15	3.025	10
$^{15}\text{N}^{13}\text{CCCNC}$	1361.05537(51)	31.86(21)	2.15	14.695	8
$^{15}\text{NC}^{13}\text{CCNC}$	1373.07516(25)	32.82(10)	2.15	7.301	8
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	1372.29173(25)	32.31(10)	2.15	7.352	7
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	1337.69361(13)	31.309(50)	2.15	3.738	7

Insgesamt wurden 12 Isotopomere untersucht, deren Konstanten in Tabelle 4.13 aufgeführt sind. Die Rotationskonstanten derjenigen Isotopomere, die als direkte Pyrolyseprodukte zur Verfügung standen, sind natürlich mit einem kleineren Fehler behaftet als die der übrigen Spezies, die in natürlicher Häufigkeit untersucht wurden. Bei der Anpassungsrechnung wurde die quartische Zentrifugalverzerrungskonstante D_0 jeweils mit berücksichtigt, während die entsprechende Konstante 6. Ordnung nur für das

Hauptisotopomer ermittelt werden konnte. Im Falle der übrigen Isotopomere wurde für H_0 daher dieser Wert eingesetzt und im Fit festgehalten.

In Tafel A.8 auf Seite 125 sind die beobachteten Rotationsspektren aller untersuchten IPN-Isotopomere in Form eines modifizierten Fortrat-Diagramms graphisch dargestellt.

4.6.1 Effektive Struktur

Die Ermittlung der r_0 -Struktur erfolgte nach dem in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Verfahren: Die 13 in Tabelle 4.13 auf der vorherigen Seite aufgeführten B_0 -Konstanten wurden zunächst in die zugehörigen Trägheitsmomente I_0 umgerechnet; mit diesen wurde dann ein System von 13 Gleichungen des Typs (2.79) aufgestellt, das nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst wurde.

Hierbei wurden die in Anhang F genannten Werte für den Konversionsfaktor $B \cdot I$ und die atomaren Massen $m(^{12}\text{C})$, $m(^{13}\text{C})$, $m(^{14}\text{N})$ und $m(^{15}\text{N})$ verwendet.

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung sind in Abbildung 4.7 auf Seite 75 dargestellt und werden in Kapitel 4.6.4 diskutiert.

4.6.2 Substitutionsstruktur

Für die Berechnung der r_s -Struktur wurde das von Costain [43] eingeführte Verfahren angewandt; die Details dieser Methode sind Kapitel 2.2.5 zu entnehmen. Auch in diesem Fall waren die Rotationskonstanten zunächst in die entsprechenden Trägheitsmomente umzurechnen. Für die Berechnung der Substitutionskoordinaten mittels Gleichung (2.92) wurden paarweise die Trägheitsmomente des Hauptisotopomers sowie des entsprechend einfach substituierten Isotopomers verwendet, also z. B. die Trägheitsmomente I_0 des Isotopomerenpaares NCCCNC und $^{15}\text{NCCCNC}$ für die Bestimmung der Koordinate des Cyan-Stickstoffatoms.

Wie bereits erwähnt, konnte die B_0 -Konstante der Spezies $\text{NCCC}^{15}\text{NC}$ nicht bestimmt werden, so daß die fehlende Koordinate des Isocyan-Stickstoffatoms – Costains Empfehlung entsprechend – anhand des Schwerpunktsatzes (2.80) berechnet wurde, nachdem alle übrigen Koordinaten bereits bestimmt worden waren.

4.6.3 Gleichgewichtsstruktur

In Abbildung 4.7 auf Seite 75 werden zwei verschiedene „Versionen“ der r_e -Struktur genannt: eine rein theoretische und eine gemischt experimentell-theoretische. Die erstgenannte ist das Resultat reiner CCSD(T)-Rechnungen (ohne Verwendung experimenteller Daten). Diese Rechnungen wurden von P. Botschwina (Georg-August-Universität Göttingen) durchgeführt. Für die letztgenannte wurden die Gleichgewichtsrotationskonstanten B_e anhand der experimentellen B_0 - und der *ab-initio*- α_k -Werte berechnet und in

die entsprechenden Trägheitsmomente I_e konvertiert; anschließend wurde wie im Falle der r_0 -Struktur eine Anpassungsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt.

4.6.4 Übersicht

Die anhand der verschiedenen Methoden ermittelten Bindungslängen des NCCCNC-Moleküls werden einander in Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite gegenübergestellt.

Vergleicht man die sicherlich als Referenzstruktur zu betrachtende gemischt experimentell-theoretische r_e -Struktur mit den beiden rein experimentellen Strukturen, so ergibt sich ein klares Bild: Die Unterschiede zwischen r_e und r_s sind in fast jedem Einzelfall wesentlich größer als die zwischen r_e und r_0 ; nur bei der Cyan-Bindungslänge ist die Abweichung unerheblich.

Für diese ungewöhnlich großen Unterschiede zwischen der r_e - und r_s -Struktur gibt es zwei naheliegende Erklärungen:

1. Bei der Ermittlung der Substitutionsstruktur mußte die Koordinate des Isocyan-N-Atoms mittels der Schwerpunktbedingung berechnet werden, einer Bedingung, die nur für ein in der Gleichgewichtslage befindliches Molekül ohne Einschränkung gültig ist. Da somit die Position des betreffenden N-Atoms möglicherweise relativ schlecht bestimmt ist, gilt dies auch für die beiden hiervon betroffenen Bindungslängen C–N und N≡C.
2. Beide C-Atome der C≡C-Bindung befinden sich mit Substitutionskoordinaten von -56.07 bzw. 65.58 pm in geringem Abstand zum Schwerpunkt. Nach Costains Gesetz (2.96) sind diese Koordinaten daher mit relativ großen Fehlern von ± 0.27 bzw. ± 0.23 pm behaftet. Hiervon wiederum sind die Bindungslängen C–C, C≡C und C–N betroffen.

Bei derart kritischer Betrachtung verbleibt schließlich nur die Cyan-Bindungslänge, deren Wert verlässlich bestimmt sein sollte – und tatsächlich ist bei dieser Bindung, siehe Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite, der Unterschied zwischen r_s und r_e am geringsten.

Die soeben formulierte Problematik der ermittelten Substitutionsstruktur läßt sich natürlich auch im Vergleich mit der r_0 -Struktur erkennen: Die beiden experimentellen Strukturen zeigen insgesamt eine nur mäßig gute Übereinstimmung. Die Abweichung ist hinsichtlich des C≡C-Bindungsabstandes besonders groß, während sie im Falle des N≡C-Abstandes der Cyan-Gruppe vernachlässigbar klein ist.

Ein Vergleich der ermittelten Bindungslängen mit denen der einfachsten Vertreter der Alkinylcyanide bzw. -isocyanide (H–C≡C–C≡N [71, 72] bzw. H–C≡C–N≡C [73]) zeigt, daß infolge zunehmender Konjugation bei N≡C–C≡C–N≡C die Dreifachbindungen etwas verlängert, die Einfachbindungen hingegen etwas verkürzt sind.

Dieses Phänomen läßt sich auch bei den r_e -Strukturen der Reihen $\text{HC}_2\text{NC} - \text{HC}_4\text{NC} - \text{HC}_6\text{NC}$ bzw. $\text{HC}_3\text{N} - \text{HC}_5\text{N} - \text{HC}_7\text{N}$ beobachten [74].

Ein geeigneteres Objekt für den Vergleich der Strukturen ist allerdings das Isocyanogen-Molekül: Der erwähnte Effekt ist bei dem „Geschwisterpaar“ $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ und $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ in gleicher Form, wenn auch geringerer Ausprägung zu beobachten:

$\text{N}\equiv\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{N}\equiv\text{C}$					
115.99	136.79	121.13	130.49	117.79	r_0
115.96	136.43	121.64	130.74	117.51	r_s
116.11	137.12	120.74	130.50	118.19	r_e^a
116.76	137.80	121.31	131.13	118.92	r_e^b

^a gemischt exp./theor.
^b ab initio, CCSD(T)

$\text{N}\equiv\text{C} - \text{N}\equiv\text{C}$			
115.70	131.59	117.63	r_0
115.83	131.60	117.49	r_s
115.84	131.21	118.02	r_e^a
115.81	131.16	118.13	r_e^b

^a gemischt exp./theor.
^b ab initio, CCSD(T)

Abbildung 4.7 Strukturdaten von NCCCNC und NCNC. Alle Angaben in pm. Die Daten für NCCCNC wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt (siehe Text); die Daten für NCNC stammen aus [74] (r_0), [75] (r_s) und [76] (r_e). Die farbigen Punkte kennzeichnen den jeweiligen Molekülschwerpunkt.

5 HCCNC

5.1 Einleitung

Das lineare, 5-atomige HCCNC-Molekül besitzt 10 Schwingungsfreiheitsgrade, die sich auf 7 Normalschwingungen – 4 nicht entartete Streckschwingungen ν_1 bis ν_4 der Rasse Σ^+ und 3 jeweils zweifach entartete Biegeschwingungen ν_5 bis ν_7 der Rasse Π – verteilen:

Tabelle 5.1 HCCNC Fundamentalschwingungen

Schwingung	Symmetrie	ω (cm ⁻¹) ^a
ν_1	Σ^+	3338.96534(11)
ν_2	Σ^+	2218.639060(23)
ν_3	Σ^+	2036.662006(26)
ν_4	Σ^+	938.08691(1)
ν_5	Π	620.63131(7)
ν_6	Π	430.2278(901)
ν_7	Π	208.341645(877)

^a Werte für ν_1 bis ν_5 aus [77], ν_6 und ν_7 aus [78].

Die aus dem großen Dipolmoment von 2.93 D [71] resultierende hohe Linienintensität ermöglicht es, auch hochangeregte Schwingungszustände zu spektroskopieren: Der energetisch höchste im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Zustand (1010) liegt bei 1368 cm⁻¹, es konnten aber auch Übergänge noch höher liegender Schwingungsniveaus – z. B. (0120) bei 1481 cm⁻¹ – gemessen werden.¹ Insgesamt lassen sich aus den in Tabelle 5.1 aufgeführten Daten 27 Schwingungsniveaus innerhalb des für diese Arbeit relevanten Bereiches bis 1400 cm⁻¹ berechnen; 26 dieser Niveaus zeigt Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite.²

¹ Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der Schwingungszustände wird in Anhang E erläutert.

² In dem Energieniveaudiagramm sind nur solche Schwingungszustände berücksichtigt, bei denen höchstens zwei verschiedene Schwingungen gleichzeitig angeregt sind; der Zustand (0111) bei 1259 cm⁻¹ ist daher nicht dargestellt.

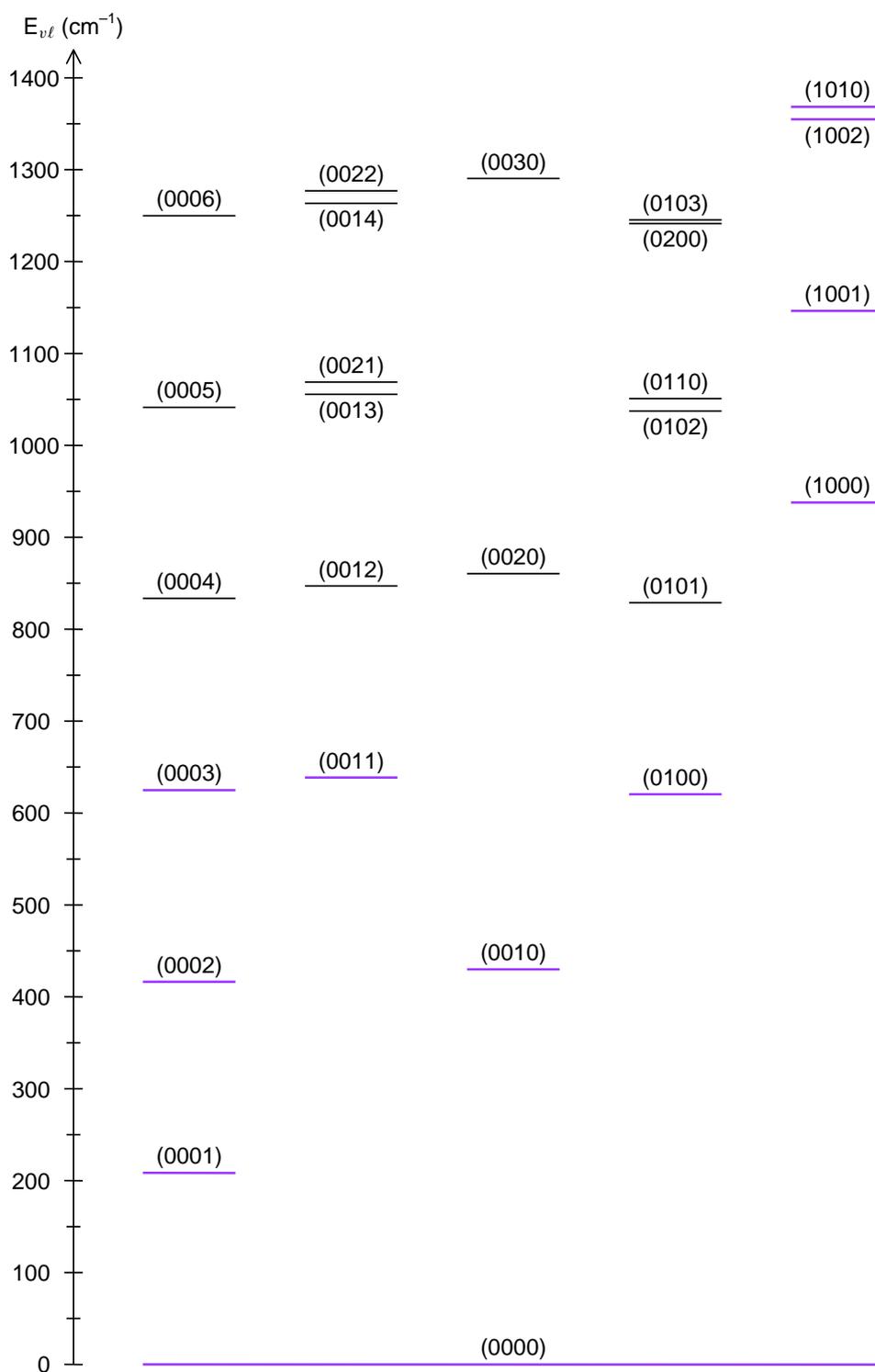


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung der Schwingungsenergieniveaus von HCCNC bis 1400 cm^{-1} , basierend auf den in Tabelle 5.1 auf der vorherigen Seite angegebenen Wellenzahlen. Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Schwingungszustände sind farbig hervorgehoben; die MMW-Daten der schwarz dargestellten Zustände fanden ausschließlich in der *global analysis* [78] Verwendung (siehe Text).

5.2 Historie

Ethynylisocyanid (EIC, HCCNC) ist im Gegensatz zu dem seit langem bekannten konstitutionsisomeren Propinnitril (HCCCN) lange Zeit experimentell nicht zugänglich gewesen, so daß seine Untersuchung zunächst auf theoretische Arbeiten [79–83] beschränkt blieb.

Nach erfolglosen Syntheseversuchen anderer Arbeitsgruppen [84, 85] gelang D. Lentz und D. Preugschat 1991 schließlich die gezielte Darstellung von EIC durch Pyrolyse eines geeigneten Precursors [71]. Hierdurch wurde die Möglichkeit eröffnet, dieses bis dahin unbekannte Molekül auch spektroskopisch zu untersuchen.

Die ersten Aufnahmen des Rotationsspektrums erfolgten durch M. Krüger et al. [71]; sie dienten sowohl dem Nachweis als auch der Charakterisierung der neuen Spezies: Unter Verwendung eines MB-MWFT-Spektrometers wurde der Übergang $J + 1 \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ von 6 Isotopomeren gemessen und so ein ausreichend großer Satz von Rotationskonstanten B_0 für die Bestimmung sowohl der r_0 - als auch der r_s -Struktur erhalten. Die Messungen der Übergänge $J + 1 \leftarrow J = 3 \leftarrow 2$ und $4 \leftarrow 3$ mit einem Stark-Spektrometer ermöglichten darüber hinaus die Ermittlung des Dipolmomentes. Die Ergebnisse der Hyperfeinstrukturanalyse (Kernquadrupol-, Spin-Rotation- und Spin-Spin-Kopplungskonstanten) wurden in einer separaten Arbeit [86] veröffentlicht.

Die rotationsspektroskopische Untersuchung von EIC wurde von A. Guarnieri et al. [68] auf angeregte Schwingungszustände erweitert: Mit einem im Quelldoppelmodulationsverfahren arbeitenden MMW-Spektrometer wurden Übergänge des Schwingungsgrundzustandes sowie der 4 einfach angeregten Schwingungszustände $(\nu_4\nu_5\nu_6\nu_7) = (0001), (0010), (0100)$ und (1000) aufgenommen. Auf der Basis der so gewonnenen Meßdaten konnten Rotations-, Zentrifugalverzerrungs- und ℓ -Typ-Verdopplungs-Konstanten bestimmt werden.

In analoger Weise habe ich im Rahmen meiner Diplomarbeit [11] unter Verwendung eines entsprechend isopenmarkierten Precursorkomplexes das Isotopomer DCCNC in den Schwingungszuständen $(0000), (0001), (0010)$ und (0100) untersucht [87].

Die erste schwingungsspektroskopische Arbeit zu EIC [77] umfaßt die eingehende Analyse der Fundamentalschwingungen ν_1 bis ν_5 (sowie einige Kombinations- und Obertöne) der Isotopomere HCCNC und DCCNC.

Bei [88] handelt es sich um eine gemischt experimentell-theoretische Arbeit, in der die Ergebnisse einer He(I)-PE-spektroskopischen Untersuchung den entsprechenden auf theoretischer Basis erhaltenen Resultaten gegenübergestellt werden.

Eine erst kürzlich erschienene Veröffentlichung [89] befaßt sich u. a. mit den 1- und 2-dimensionalen ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren von HCCNC und DCCNC.

5.3 Motivation und Zielsetzung

Zu Beginn meiner im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen bot Ethynylisocyanid trotz der bereits erschienenen Veröffentlichungen (vgl. Kapitel 5.2) ein lohnendes Ziel für weitere rotations- und schwingungsspektroskopische Studien, da einige Aspekte dieses interessanten Moleküls bis dahin kaum Beachtung gefunden hatten:

- Die Grundtöne der beiden tiefstliegenden Biegeschwingungen liegen energetisch recht niedrig (ν_6 bei 430 cm^{-1} und ν_7 bei 208 cm^{-1}), wodurch eine direkte hochauflösende IR-spektroskopische Messung erschwert wird. Dennoch lassen sich diese Zustände – indirekt – ohne Schwierigkeiten beobachten, und zwar über die zahlreichen „Heißen Banden“ (engl. *hot bands*), die die IR-Spektren der höherliegenden Fundamentalschwingungen begleiten. Obgleich diese *hot bands* teilweise bereits gemessen worden waren [77], stand eine eingehende Analyse der entsprechenden Bandensysteme noch aus.
- Es existierte keine rotationsspektroskopische Arbeit über höher angeregte Schwingungszustände (Kombinations- und Obertöne), obschon die aus dem großen Dipolmoment von 2.93 D [71] resultierende hohe Linienintensität die Untersuchung derartiger Zustände nahelegt.

Vor diesem Hintergrund wurde zusammen mit A. Fayt und C. Vigouroux (Université Catholique de Louvain, Belgien) in Gemeinschaftsprojekt begonnen, in dem die beiden genannten Aspekte kombiniert verfolgt wurden:

Die belgische Arbeitsgruppe befaßte sich mit den neuen, in der Arbeitsgruppe H. Bürger (Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal) mit höchstmöglicher Auflösung aufgenommenen FTIR-Spektren, und meine eigenen Messungen im MMW-Bereich – durchgeführt unter besonderer Berücksichtigung hochangeregter Schwingungszustände – ergänzten diese IR-Daten.

Die Auswertung erfolgte zweigleisig:

In der vorliegenden Arbeit wird die auf rotationsspektroskopischen Daten basierende Analyse derjenigen Schwingungszustände beschrieben, die hinreichend isoliert sind, um (mehr oder weniger gut) separat behandelt werden zu können. Aufgrund der großen Zahl energetisch ähnlicher Schwingungsniveaus ist die Anzahl völlig wechselwirkungsfreier Zustände jedoch sehr klein.

MMW-Daten wurden darüber hinaus aber auch von solchen Schwingungszuständen erfaßt, die sich wegen harmonischer oder anharmonischer Wechselwirkungen mit anderen Zuständen gar nicht isoliert betrachten lassen. In die von der Arbeitsgruppe A. Fayt durchgeführte *global analysis* gehen beide genannten MMW-Datensätze sowie zusätzlich die IR-Daten ein.

5.4 Darstellung

Ethynylisocyanid wurde nach dem bewährten Verfahren [68, 71, 86, 87, 89] durch Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(1,2-dichlorethenylisocyanid)chrom(0)³ **8** bei 240 °C und 1.5 Pa gemäß Abbildung 5.2 dargestellt.

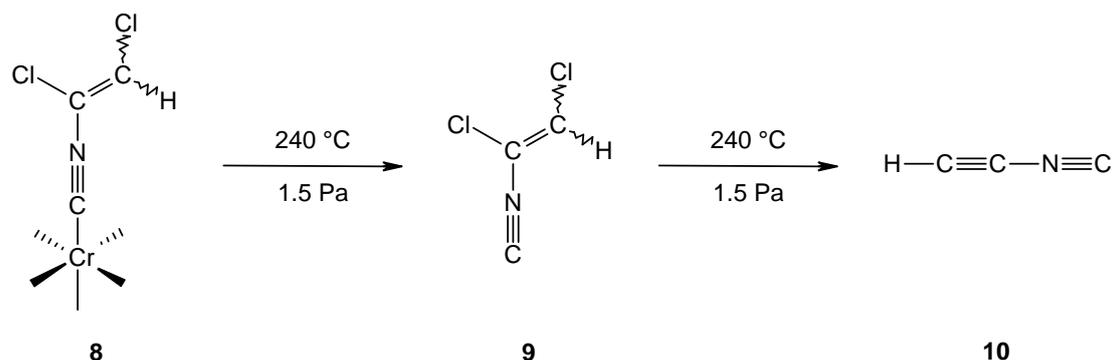


Abbildung 5.2 Syntheschema: Darstellung von HCCNC.

Für die Pyrolyse wurde der in Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

Die Apparatur wurde zunächst vollständig evakuiert (Hähne 1–6 geöffnet), dann wurde Hahn 1 geschlossen und eine kleine Menge des kristallinen Precursors **8** in die Spitze der mit Magnetrührstäbchen versehenen Pipette gebracht. Nachdem diese wieder in das Duranglasrohr (Länge 30 cm, Innendurchmesser 1.25 cm) eingeführt und selbiges verschlossen worden war, wurde Hahn 1 langsam geöffnet und die Apparatur auf ca. 0.1 Pa evakuiert. Nach Schließen von Hahn 3 wurde die Pipette dann mit Hilfe eines Magnethebers bis auf etwa 2 cm an den auf 240 °C vorgeheizten Ofen herangebracht. In diesem Bereich des Duranglasrohres war die Temperatur bereits so hoch, daß der Precursor sublimierte. Die Sublimationsgase wurden durch den Ofenbereich gepumpt, wo die eigentliche Umsetzung zu Ethynylisocyanid (und Nebenprodukten) erfolgte.

Wie dem in Abbildung 5.2 dargestellten Reaktionsschema zu entnehmen ist, entsteht bei der Pyrolyse zunächst freies 1,2-Dichlorethenylisocyanid **9**, das im Ofenbereich sofort und nahezu vollständig zu Ethynylisocyanid **10** weiterreagiert. Als Nebenprodukte erhält man elementares Chrom, Chlor und Kohlenmonoxid. Ersteres scheidet sich als Metallspiegel an der Innenwandung des im Ofen befindlichen Teils des Duranglasrohres ab. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte gelangen durch die Zelle hindurch zu der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle, wo das gewünschte Produkt HCCNC kondensiert, während die gasförmigen Nebenprodukte die Kühlfalle ungehindert passieren.

³ Dieser Precursorkomplex wurde in der Arbeitsgruppe D. Lentz (FU Berlin) nach einem dort entwickelten Verfahren synthetisiert; Einzelheiten hierzu finden sich in Anhang C.2.

Da der Druck innerhalb der Apparatur während der Pyrolyse auf 1.5 Pa anstieg, ließ sich das Reaktionsende (d. h. die vollständige Umsetzung des Precursors) nach ca. 2 h an seinem erneuten Absinken erkennen.

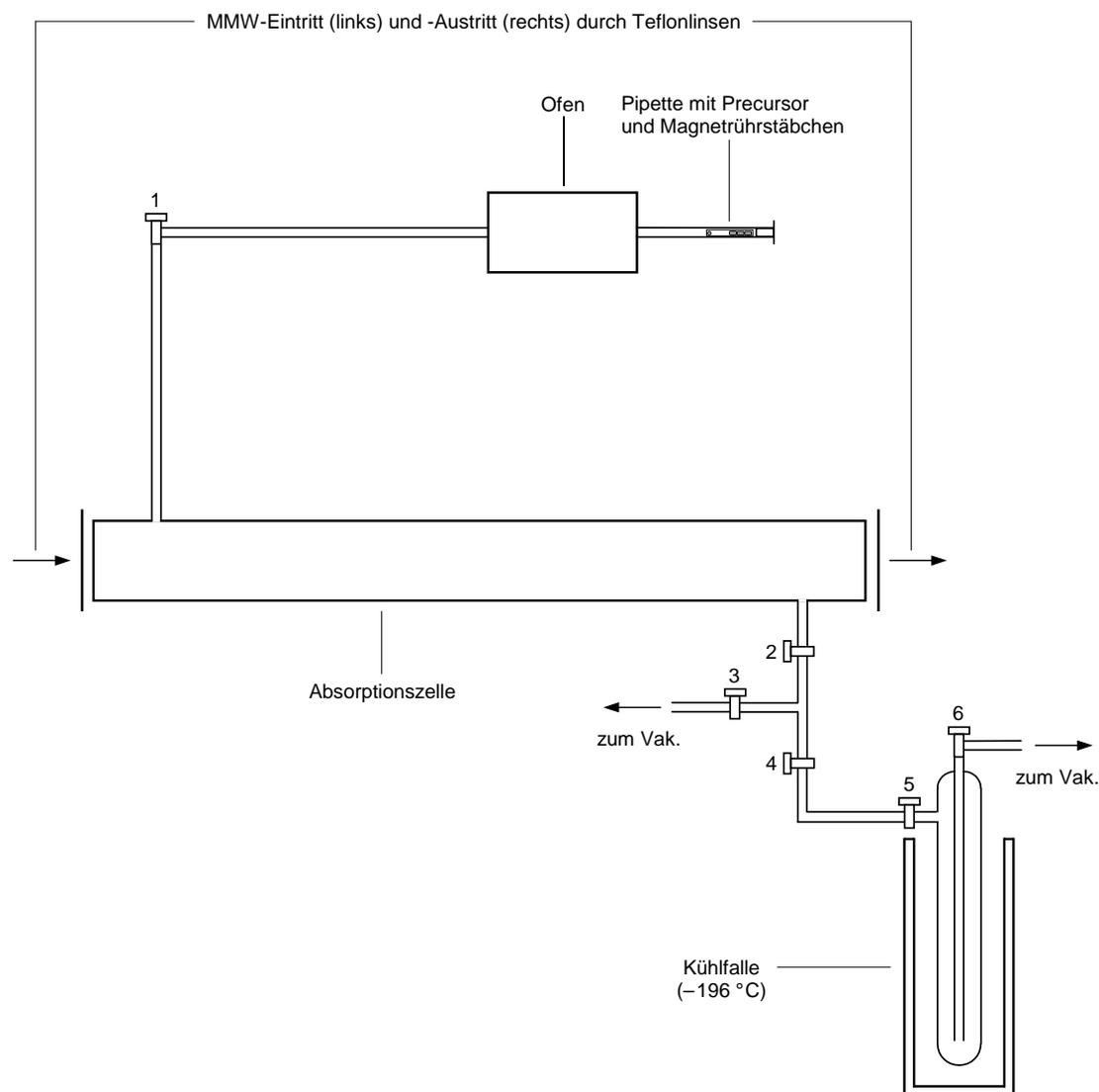


Abbildung 5.3 Aufbau der Pyrolyseapparatur für HCCNC.

Die optimalen Bedingungen für die Pyrolysereaktion waren zum Zeitpunkt meiner für die vorliegende Arbeit vorgenommenen Messungen durch die langjährige Erfahrung mit HCCNC und DCCNC bereits bekannt; eine Integration der Absorptionszelle in die Syntheseapparatur (die früher zur Online-Beobachtung der Reaktion notwendig war) war somit eigentlich nicht mehr erforderlich. Der Versuchsaufbau gemäß [Abbildung 5.3](#) wurde dennoch beibehalten, da er die Zuführung der Substanz vor einem Meßzyklus sowie ihre Rückführung danach ohne weitere Umbauten ermöglicht.

5.5 Spektren

Meine rotationsspektroskopischen Untersuchungen an HCCNC bestanden aus zwei Teilen:

Zum einen konnte ich auf bereits in der Arbeitsgruppe A. Guarnieri vorhandene Meßdaten zurückgreifen. Hierbei handelte es sich um Aufnahmen von Rotationsübergängen im MMW-Bereich bis ca. 220 GHz, die größtenteils jedoch noch nicht identifiziert waren. Ich habe diese Rohdaten wie eigene Meßdaten behandelt, d. h. jede einzelne Aufnahme in das Meßprogramm *Ansteuer* eingelesen, um die Zentralfrequenz des Überganges zu bestimmen. Dieses Vorgehen schien mir gegenüber der einfachen Adaption der vorhandenen (unvollständigen) Frequenzlisten den Vorteil zu haben, daß ich so zum einen **alle** Meßdaten erfassen und zum anderen die Güte der Einzelmessungen beurteilen und somit Meßdaten mit schlechtem Signal/Rauschen-Verhältnis oder gestörten Linienformen nach eigenem Ermessen aussortieren konnte.

Für meine eigenen Messungen an HCCNC habe ich ausschließlich die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Konfiguration **3** verwendet. Diese Aufnahmen umfaßten somit den Bereich von 240 bis 500 GHz, dies entspricht Übergängen des Typs $J + 1 \leftarrow J$ mit $23 \leq J \leq 49$. Wie aus Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite ersichtlich ist, wurde hierdurch ein hinsichtlich der Linienintensität recht günstiger Bereich erfaßt.

Die technischen Einzelheiten der Synthese und des apparativen Aufbaus sind den Kapiteln 5.4 bzw. 3.1 zu entnehmen; die Details der Messungen (von der Probenvorbereitung bis hin zur eigentlichen Spektrenaufnahme) entsprachen bei HCCNC weitgehend denen der NCCCNC-Untersuchung (vgl. Kapitel 4.5). Zu erwähnen sind jedoch folgende Unterschiede:

- HCCNC zeichnet sich im Vergleich mit NCCCNC durch eine größere Stabilität aus, so daß die Substanzprobe am Ende eines Meßtages in die Kühlfalle zurückgepumpt und für spätere Messungen wiederverwendet werden konnte. Siehe hierzu auch Kapitel 5.4, insbesondere Abbildung 5.3 auf der vorherigen Seite.
- Der für die Messung optimale Druckbereich lag bei EIC mit 1.5 – 3.0 Pa etwas höher als bei IPN.

Aufgrund der Tatsache, daß die Rotationsspektren des Schwingungsgrundzustandes sowie der einfach angeregten Schwingungszustände $(v_4v_5v_6v_7) = (0001)$, (0010) , (0100) und (1000) bei Beginn meiner eigenen Untersuchungen an HCCNC im Bereich tieferer Frequenzen bereits bekannt waren [68], konnten die Linien dieser Zustände in dem von mir experimentell erfaßten Gebiet höherer Frequenzen ohne Schwierigkeiten aufgefunden und zugeordnet werden.

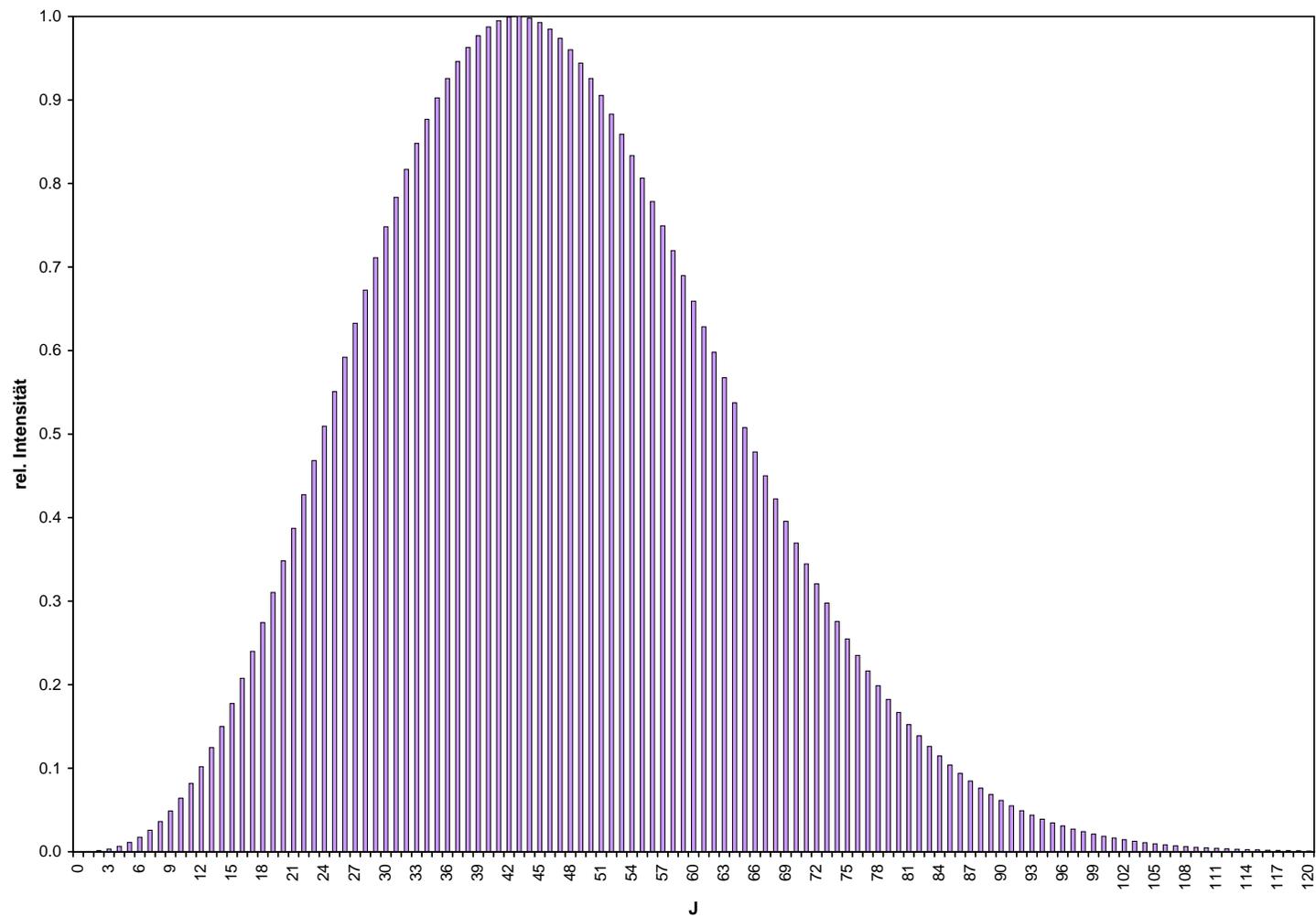


Abbildung 5.4 J -Abhängigkeit der Linienintensität bei HCCNC. Für die Berechnung wurde der in Kapitel 2.1.6 beschriebene Ausdruck (2.75) verwendet; anschließend erfolgte eine Normierung auf den stärksten Übergang (in diesem Fall bei $J = 43$).

Um die Übergänge der noch nicht bekannten höher angeregten Zustände zu identifizieren, wurden dieselben Verfahren wie bei dem Molekül NCCCNC angewandt (vgl. Kapitel 4.5). Zusätzlich konnte ich teilweise auf Frequenzvorhersagen der Arbeitsgruppe A. Fayt zurückgreifen (auf die Details der Kooperation mit der belgischen Arbeitsgruppe wird in Kapitel 5.3 eingegangen).

Auf die genannte Weise konnten die molekularen Parameter der bereits bekannten Zustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000) hinsichtlich ihrer Genauigkeit verbessert werden.

Ferner wurden erstmalig die Rotationsspektren der höher angeregten Zustände (0002), (0003), (0011), (1001), (1002) und (1010) untersucht und analysiert.

Selbst in dieser überschaubaren Anzahl untersuchter Schwingungszustände finden sich bereits einige Wechselwirkungen, so daß die isolierte Betrachtung einzelner Niveaus, wie sie in der vorliegenden Arbeit vorgenommen wird, teilweise nur unter Vorbehalt möglich ist.

Wie bereits in Kapitel 5.3 erwähnt, habe ich darüber hinaus noch eine Reihe weiterer angeregter Schwingungszustände spektroskopiert, und zwar die Zustände (0004), (0005), (0006), (0007), (0012), (0013), (0020), (0021), (0030), (0101), (0102), (0103), (0110), (0111), (0120) und (0200). Diese sind in die von A. Fayt und C. Vigouroux durchgeführte *global analysis* eingegangen [78], werden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht behandelt, da ihre komplexen Wechselwirkungen untereinander die Analyse isolierter Zustände gänzlich unmöglich machen.

Für diese Arbeit wurden somit nur 533 der insgesamt 1292 gemessenen Rotationsübergänge verwendet, und in den folgenden Kapiteln werden nur 11 der insgesamt 26 untersuchten Schwingungszustände vorgestellt.

5.5.1 Die Schwingungszustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000)

Diese fünf Schwingungszustände sind bereits 1992 in der Arbeitsgruppe A. Guarnieri untersucht worden [68], deshalb wird ihre Diskussion in einem Kapitel zusammengefasst. In den Tabellen 5.2 bis 5.6 werden jeweils die von mir bestimmten neuen Werte denen aus [68] gegenübergestellt. Hierbei habe ich die Konstanten α_k und β_k anhand der zugehörigen B - bzw. D -Konstanten ergänzt; sie sind in der Publikation [68] selbst nicht angegeben.

Bezüglich des Schwingungsgrundzustandes (0000) ist anzumerken, daß die Unterschiede der Konstanten B_0 und D_0 erwartungsgemäß im Rahmen der Standardabweichungen liegen (vgl. Tabelle 5.2 auf der nächsten Seite). Die Zentrifugalverzerrungskonstante sextischer Ordnung wurde in der ersten Untersuchung nur sehr schlecht bestimmt (tatsächlich konnte sie gar nicht bestimmt werden – der Standardfehler war mehr als

viermal so groß wie der ermittelte Wert), da der untersuchte Frequenzbereich damals nur Übergänge mit $0 \leq J \leq 32$ umfaßt hat. Darüber hinaus waren die Übergänge $22 \leftarrow 21$ und $33 \leftarrow 32$ mit nur sehr mäßigem Signal/Rauschen-Verhältnis aufgenommen und trotz der hieraus resultierenden großen Frequenzunsicherheit in den Fit einbezogen worden. In meiner neuen Analyse habe ich diese Linien (sowie einige weitere) nicht für die Anpassung verwendet, sondern stattdessen eine Reihe neu bestimmter Übergangsfrequenzen hinzugefügt. Der Datensatz konnte so um 10 Linien vergrößert und vor allem auf den Bereich höherer Frequenzen (bis $J = 49$) ausgedehnt werden, wodurch eine deutlich bessere Bestimmung der H_0 -Konstante möglich war.

Tabelle 5.2 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Konstante	Schwingungszustand (0000)		Einheit
	diese Arbeit	[68]	
B_0	4967.83808(12)	4967.83821(55)	MHz
D_0	0.626507(88)	0.6268(10)	kHz
H_0	0.081(20)	-0.12(51)	mHz
σ_{Fit}	8.999	23	kHz
Linien	30	20	

Für den ersten angeregten Zustand (**0001**) der energetisch tiefsten Knickschwingung ν_7 bei etwa 208 cm^{-1} gilt das gleiche wie für den Grundzustand: Der einzige signifikante Unterschied tritt bei den Werten für H_7 auf (siehe Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Konstante	Schwingungszustand (0001)		Einheit
	diese Arbeit	[68]	
B_7	4983.49368(10)	4983.49360(36)	MHz
α_7	-15.65560(16)	-15.655390(66)	MHz
D_7	0.656447(81)	0.65678(71)	kHz
β_7	-0.02994(12)	-0.0300(12)	kHz
H_7	0.135(20)	0.54(36)	mHz
q_7	8.28839(14)	8.28877(38)	MHz
q_{7J}	-23.289(42)	23.10(31) ^a	Hz
σ_{Fit}	9.758	20	kHz
Linien	42	36	

^a In [68] wird q_t^* definiert als $q_t - q_{t,J} J(J+1)$.

Zu beachten ist das unterschiedliche Vorzeichen in den Definitionen der ℓ -Typ-Wechselwirkungskonstante q_t^* : In dieser Arbeit wurde diese Konstante in Kapitel 2.1.4 als

$$q_t^* = q_t + q_{tJ}J(J+1) + q_{tJJ}J^2(J+1)^2 \quad (2.42)$$

definiert, in [68] hingegen (sinngemäß) als

$$q_t^* = q_t - q_{tJ}J(J+1) \quad (5.1)$$

(sinngemäß, weil in der zitierten Publikation andere Indices verwendet wurden).

Der Fundamentalschwingungszustand **(0010)** der nächsthöheren Knickschwingung ν_6 weist eine Schwingungsenergie von ca. 430 cm^{-1} auf.

Zu den in Tabelle 5.4 aufgeführten molekularen Parametern dieses Zustandes ist anzumerken, daß der Eindruck sehr guter Übereinstimmung dadurch gestört wird, daß ich bei meinem Fit die Konstante q_{6JJ} mit angepaßt habe, um der J -Abhängigkeit von q_6^* gerecht zu werden. Gemäß Gleichung (5.1) wurde dieser Term in [68] nicht berücksichtigt. Durch die Einbeziehung von q_{6JJ} nehmen die Konstanten q_6 und q_{6J} natürlich geringfügig andere Werte an, was die etwas größere Abweichung zwischen den neuen und den alten Parameter erklärt. Bezüglich der Konstante H_6 gelten auch für diesen Zustand die obigen Hinweise.

Tabelle 5.4 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (0010)			
Konstante	diese Arbeit	[68]	Einheit
B_6	4978.50120(15)	4978.50045(55)	MHz
α_6	-10.66311(19)	-10.66224(78)	MHz
D_6	0.62592(12)	0.6253(16)	kHz
β_6	0.00059(15)	0.0015(19)	kHz
H_6	1.350(30)	1.5(15)	mHz
q_6	4.57491(30)	4.57663(63)	MHz
q_{6J}	-8.86(25)	11.87(80) ^a	Hz
q_{6JJ}	-1.270(61)		mHz
σ_{Fit}	14.534	22	kHz
Linien	39	34	

^a In [68] wird q_t^* definiert als $q_t - q_{tJ}J(J+1)$.

Es fällt auf, daß die Standardabweichung des Fits in diesem Fall relativ groß ist. Dies weist auf eine Störung hin, die jedoch offensichtlich so schwach ist, daß sie von den angepaßten Konstanten vollständig „absorbiert“ wird – die Werte dieser Konstanten

sind also möglicherweise effektive Werte und mit entsprechender Vorsicht zu behandeln. Eine Betrachtung des Energieniveauschemas (Abbildung 5.1 auf Seite 77) legt die Vermutung nahe, daß der Zustand (0010) mit dem Zustand (0002) gekoppelt ist – siehe hierzu auch Kapitel 5.5.2.

Der Grundton (**0100**) der mit etwa 621 cm^{-1} energetisch höchstliegenden Knickschwingung ν_5 ist durch eine anharmonische Wechselwirkung mit dem Π -Unterzustand des Schwingungszustandes (0003) bei ca. 625 cm^{-1} gekoppelt [77, 78].

Die Werte der in [68] publizierten Konstanten (wiedergegeben in Tabelle 5.5) sind daher effektive Werte, und die Standardabweichung des Fits ist mit 58 kHz ungewöhnlich groß. In meiner eigenen Analyse dieses Zustandes habe ich nur Übergänge mit $35 \leq J \leq 48$ berücksichtigt, was den Fit (zumindest hinsichtlich der Standardabweichung) deutlich verbessert – möglicherweise ist die Wechselwirkung in diesem J -Bereich weniger stark ausgeprägt. Da in einem solchen Fall aber grundsätzlich der Parameter der anharmonischen Wechselwirkung (in diesem Fall k_{5777}) in die Anpassung einbezogen werden sollte, sind gewisse Vorbehalte bezüglich der in Tabelle 5.5 aufgeführten Konstanten angebracht.

Tabelle 5.5 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Konstante	Schwingungszustand (0100)		Einheit
	diese Arbeit	[68]	
B_5	4970.4270(18)	4970.5172(14)	MHz
α_5	-2.5889(18)	-2.6789(15)	MHz
D_5	0.68551(99)	0.7908(43)	kHz
β_5	-0.05901(99)	-0.1640(44)	kHz
H_5	6.77(17)	52.6(38)	mHz
q_5	3.2275(36)	3.27307(67)	MHz
q_{5J}	-19.5(20)	52.(3) ^a	Hz
q_{5JJ}	2.43(35)		mHz
σ_{Fit}	15.665	58	kHz
Linien	14	34	

^a In [68] wird q_t^* definiert als $q_t - q_{tJ}J(J+1)$.

Die Streckschwingung ν_4 liegt mit rund 938 cm^{-1} energetisch so tief, daß ihr erster Anregungszustand (**1000**) ohne Schwierigkeiten spektroskopiert werden kann (siehe hierzu den letzten Absatz in Kapitel 5.1).

In diesem Fall konnte die Genauigkeit, mit der die zugehörigen Konstanten bestimmt wurden, durch die neue Untersuchung wesentlich verbessert werden (siehe Tabelle 5.6 auf der nächsten Seite).

Der Grund hierfür ist vor allem in der Verdopplung des Datensatzes zu sehen: In [68] wurden die drei zu bestimmenden Größen B_4 , D_4 und H_4 auf der Basis von nur 7 Übergangsfrequenzen angepaßt, während ich für meine eigene Analyse 14 Linien verwendet habe. Zusätzlich wurde der J -Bereich der Anpassung von $7 \leq J \leq 19$ auf $4 \leq J \leq 45$ erweitert.

Tabelle 5.6 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Konstante	Schwingungszustand (1000)		Einheit
	diese Arbeit	[68]	
B_4	4959.54226(17)	4959.5412(17)	MHz
α_4	8.29582(21)	8.2970(17)	MHz
D_4	0.59447(16)	0.5914(88)	kHz
β_4	0.03204(18)	0.0354(89)	kHz
H_4	0.349(45)	-2.7(122)	mHz
σ_{Fit}	9.586	18	kHz
Linien	14	7	

In diesem Fall sind die ermittelten Konstanten jedoch definitiv effektive Konstanten: Im Rahmen der *global analysis* [78] wurde festgestellt, daß eine starke anharmonische Resonanz besteht zwischen dem Zustand (1000) und der Σ^+ -Komponente des Zustandes (0020), der bei etwa 860 cm^{-1} liegt. Diese Störung ist anhand der rotationsspektroskopischen Analyse des isolierten Schwingungszustandes (1000) nicht auf Anhieb zu erkennen, da sich die drei Parameter B , D und H ohne Schwierigkeiten an die gemessenen Frequenzen anpassen lassen.

Auf nähere Einzelheiten soll an dieser Stelle aus den bereits genannten Gründen nicht eingegangen werden; festzuhalten ist jedoch:

Der effektive Wert der Konstante B_4 ist infolge der Wechselwirkung etwa 3.5 MHz kleiner als der ungestörte – oder besser: *entstörte* – Wert. Dies erklärt die große Differenz zwischen dem experimentell ermittelten Wert $\alpha_4 = 8.29582(21)$ MHz und dem von P. Botschwina berechneten *ab-initio*-Wert $\alpha_4 = 11.8$ MHz [83] (siehe hierzu auch Kapitel 5.5.5). Ähnliches gilt (in weniger starker Ausprägung) für die Zentrifugalverzerrungskonstanten.

Die Rotationsspektren der in diesem Kapitel behandelten Schwingungszustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000) werden in den Tafeln A.10 auf Seite 127 und A.14 auf Seite 131 in Form modifizierter Fortrat-Diagramme graphisch dargestellt.

5.5.2 Der Schwingungszustand (0002)

Die Absorptionslinien dieses zweifach angeregten Schwingungszustandes konnten trotz der nur mäßig guten Übereinstimmung der Werte $2\alpha_7 = -31.3112(32)$ MHz und $\alpha_{77} = -31.37018(24)$ MHz (siehe Gleichung (4.1) in Kapitel 4.5) dank ihrer großen Linienstärke ohne Schwierigkeiten zugeordnet werden. (Aufgrund der bei HCCNC insgesamt sehr großen Linienintensität ist die Schwingungsenergie dieses Zustandes mit etwa 417 cm^{-1} im untersten Viertel des beobachtbaren Bereiches angesiedelt.)

Tabelle 5.7 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (0002)		
B_{77}	4999.20826(21)	MHz
α_{77}	-31.37018(24)	MHz
D_{77}	0.69772(13)	kHz
β_{77}	-0.07121(16)	kHz
H_{77}	-0.489(32)	mHz
q_7	8.25839	MHz
q_{7J}	-16.068	Hz
q_{7JJ}	-6.77	mHz
$x_{L(77)}$	18.3130(31)	GHz
$d_{JL(77)}$	-85.099(70)	kHz
σ_{Fit}	12.795	kHz
Linien	46	

Die graphische Darstellung des Rotationsspektrums in Tafel A.11 auf Seite 128 zeigt, daß dieser Schwingungszustand nicht frei von Störungen ist. Aufgrund seiner Nähe zu dem Zustand (0010) 430 cm^{-1} ist eine Coriolis-Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zuständen wahrscheinlich. Bei der Anpassungsrechnung wurden daher die Frequenzen vieler Übergänge mit hohen J -Werte ausgeschlossen; die 5 in Tabelle 5.7 genannten Konstanten wurden somit an insgesamt 46 Frequenzen aus dem Bereich $1 \leq J \leq 48$ angepaßt.

Die Konstanten q_7 , q_{7J} und q_{7JJ} , die in diesem Zustand eine ℓ -Typ-Resonanz beschreiben, habe ich auf Werte fixiert, die sich durch Interpolation aus den Zuständen (0001) und (0003) ergeben; die Begründung hierfür wird auf Seite 65 gegeben.

Wie im Falle des NCCCNC-Moleküls haben auch die Anharmonizitätskonstante $x_{L(77)}$ bzw. die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante $d_{JL(77)}$ des HCCNC-Moleküls einen positiven bzw. negativen Wert; HCCNC kann somit als „echtes“ lineares Molekül angesehen werden [69, 70].

5.5.3 Der Schwingungszustand (0003)

Die Absorptionslinien dieses dreifach angeregten Zustandes der Biegeschwingung ν_7 ließen sich ebenfalls leicht identifizieren, obschon die berechnete Differenz zwischen B_0 und B_{777} mit $3\alpha_7 = -46.96680(48)$ MHz deutlich von dem tatsächlichen Wert $\alpha_{777} = -46.6136(13)$ MHz abweicht.

Gemäß der Multiplikationsregel [31, S. 127]

$$\Pi^3 = \Pi + \Phi \quad (5.2)$$

enthält dieser Zustand zwei jeweils in $\pm\ell$ entartete Unterzustände, einen mit $|\ell| = 1$ (Π) und einen mit $|\ell| = 3$ (Φ).

Tabelle 5.8 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (0003)		
B_{777}	5014.4516(13)	MHz
α_{777}	-46.6136(13)	MHz
D_{777}	0.6848(12)	kHz
β_{777}	-0.0583(12)	kHz
H_{777}	-21.36(18)	mHz
q_7	8.2284(12)	MHz
q_{7J}	-8.85(69)	Hz
q_{7JJ}	-13.55(22)	mHz
$x_{L(77)}$	20.269(47)	GHz
$d_{JL(77)}$	-57.73(20)	kHz
σ_{Fit}	49.568	kHz
Linien	44	

Aufgrund der bereits in Kapitel 5.5.1 erwähnten anharmonischen Wechselwirkung zwischen dem Π -Unterzustand mit $\ell = \pm 1$, $(0003)^{le/f}$, und dem Zustand (0100) sollte bei der Anpassung der entsprechende Wechselwirkungsparameter k_{5777} berücksichtigt werden. Da derartige Wechselwirkungen aber nicht zu dem Themenkomplex der vorliegenden Arbeit gehören, sei für eine detaillierte Darstellung auf [78] verwiesen.

Die ohne die Wechselwirkungskonstante ermittelten molekularen Parameter aus Tabelle 5.8 sind somit effektive Konstanten.

Die Störung dieses Schwingungszustandes ist auch aus dem Fortrat-Diagramm (Tafel A.12 auf Seite 129) ersichtlich.

5.5.4 Der Schwingungszustand (0011)

Dieser Schwingungszustand liegt mit ca. 639 cm^{-1} immer noch relativ niedrig, so daß die zugehörigen Absorptionslinien mit einem ausgezeichneten Signal/Rauschen-Verhältnis aufgenommen werden konnten. Ihre Identifizierung war allerdings schwieriger als bei den meisten übrigen Zuständen, da der berechnete Wert $\alpha_6 + \alpha_7 = -26.31871(16)$ MHz deutlich von dem tatsächlichen Wert $\alpha_{67} = -26.69616(18)$ MHz abweicht.

Da der Zustand (0011) von HCCNC bereits im Theorie-Teil dieser Arbeit (ab Seite 15) als Beispiel verwendet wurde, wird auf eine erneute Darstellung der komplexen ℓ -Typ-Wechselwirkungen dieses Schwingungszustandes an dieser Stelle verzichtet.

Tabelle 5.9 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (0011)		
B_{67}	4994.53425(13)	MHz
α_{67}	-26.69616(18)	MHz
D_{67}	0.63984(12)	kHz
β_{67}	-0.01334(15)	kHz
H_{67}	2.734(27)	mHz
q_6	4.3877(91)	MHz
q_{6J}	-8.86	Hz
q_{6JJ}	-1.270	mHz
q_7	8.7182(93)	MHz
q_{7J}	-23.289	Hz
$x_{L(66)}$	-23.0112	GHz
$x_{L(67)}$	15.1379(69)	GHz
$x_{L(77)}$	18.3130	GHz
$d_{JL(66)}$	-33.479	kHz
$d_{JL(67)}$	302.30(20)	kHz
$d_{JL(77)}$	-85.099	kHz
r_{67}	5.508(12)	GHz
r_{67J}	-149.83(22)	kHz
σ_{Fit}	12.675	kHz
Linien	52	

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Werte der Anharmonizitätskonstanten $x_{L(tt)}$ bzw. $x_{L(t't')}$ sowie der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten $d_{JL(tt)}$ bzw. $d_{JL(t't')}$ anhand der Übergänge dieses Zustandes prinzipiell nicht bestimmbar sind; sie mußten bei der Anpassungsrechnung also fixiert werden. Im Falle der Konstanten $x_{L(77)}$ und $d_{JL(77)}$ wurden hierfür die Werte aus der Analyse des Zustandes (0002) verwendet. Da der Schwingungszustand (0020) jedoch sehr stark gestört ist und ich ihn

daher nicht analysiert habe, konnte ich $x_{L(66)}$ und $d_{JL(66)}$ nicht von diesem Zustand übernehmen; stattdessen habe ich auf die im Rahmen der *global analysis* [78] bestimmten Werte zurückgegriffen.

In der Darstellung des Rotationsspektrums in Tafel A.12 auf Seite 129 wird die Kopplung der e -Komponenten dieses Zustandes durch die sehr starke *rotational ℓ -type resonance* deutlich (siehe hierzu die oben erwähnte Beschreibung der Wechselwirkungen in Kapitel 2.1.4): Im Bereich hoher J -Werte nimmt der Kurvenverlauf dieser beiden Unterzustände eine völlig andere Gestalt an als im Bereich tiefer J -Werte.

5.5.5 Der Schwingungszustand (1001)

Tabelle 5.10 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (1001)		
B_{47}	4974.80742(16)	MHz
α_{47}	-6.96934(20)	MHz
D_{47}	0.62420(10)	kHz
β_{47}	0.00231(13)	kHz
H_{47}	0.391(22)	mHz
q_7	8.25926(21)	MHz
q_{7J}	-22.304(56)	Hz
σ_{Fit}	9.072	kHz
Linien	24	

Bei dem Zustand (1001) handelt es sich um den Kombinationston der einfach angeregten tiefsten Knickschwingung ν_7 und der einfach angeregten tiefsten Streckschwingung ν_4 . Seine Schwingungsenergie beträgt etwa 1166 cm^{-1} , so daß die Absorptionslinien deutlich schwächer als die der bislang besprochenen Zustände sind. Die Linienstärke des HCCNC-Moleküls ist aber aus den in Kapitel 5.1 genannten Gründen allgemein sehr groß, so daß im Bereich $4 \leq J \leq 48$ insgesamt 24 Linien mit einem immer noch guten Signal/Rauschen-Verhältnis beobachtet werden konnten.

Die Identifikation der Linien wurde durch die in Kapitel 5.5.1 auf Seite 88 beschriebene Wechselwirkung zwischen den Zuständen (0020) und (1000) erschwert, denn die für den letztgenannten Zustand ermittelte Konstante α_4 ist eine effektive Konstante. Dementsprechend groß ist die Abweichung zwischen $\alpha_4 + \alpha_7 = -7.35978(26) \text{ MHz}$ und $\alpha_{47} = -6.96934(20) \text{ MHz}$.

Gemäß der Multiplikationsregel [31, S. 126]

$$\Sigma^+ \otimes \Pi = \Pi \quad (5.3)$$

handelt es sich um einen reinen Π -Zustand ($\ell = \pm 1$), so daß im Spektrum Dublett-Linien zu beobachten sind.

Die Aufspaltung durch *rotational ℓ -type doubling* wird durch die Konstante q_7^* beschrieben, und der in Tabelle 5.5.1 genannte, für diesen Zustand ermittelte Wert stimmt sehr gut mit dem des Zustandes (0001) überein.

5.5.6 Der Schwingungszustand (1002)

Tabelle 5.11 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (1002)		
B_{477}	4990.14932(28)	MHz
α_{477}	-22.31124(31)	MHz
D_{477}	0.65179(43)	kHz
β_{477}	-0.02528(44)	kHz
H_{477}	-1.85(17)	mHz
q_7	8.25839	MHz
q_{7J}	-16.068	Hz
q_{7JJ}	-6.77	mHz
$x_{L(77)}$	18.6992(12)	GHz
$d_{JL(77)}$	-62.470(81)	kHz
σ_{Fit}	10.250	kHz
Linien	17	

Der durch $v_4 = 1, v_7 = 2$ definierte Kombinationston (1002) liegt bei etwa 1355 cm^{-1} , so daß die zugehörigen Absorptionlinien bereits relativ schwache Intensitäten aufweisen.

Das Auffinden bzw. die Zuordnung dieser wenig intensiven Linien war mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, da die bereits in Kapitel 5.5.5 für den Zustand (1001) diskutierten Probleme der schlechten α -Vorhersage in analoger Weise auch im Zustand (1002) auftreten: Verglichen mit dem experimentell ermittelten Wert $\alpha_{477} = -22.31124(31) \text{ MHz}$ ist die Vorausberechnung $\alpha_4 + 2\alpha_7 = -23.01538(38) \text{ MHz}$ sehr schlecht. Allerdings bietet sich in diesem Fall eine Alternative an: $\alpha_{47} + \alpha_7 = -22.62494(26) \text{ MHz}$ liefert ein deutlich besseres Ergebnis, wodurch zugleich die Vermutung bestätigt wird, daß die Konstante α_4 durch eine Störung beeinflusst ist.

Obleich die *global analysis* für diesen Zustand keine Wechselwirkungen mit anderen Zuständen ergeben hat, habe ich viele hochfrequente Übergänge der beiden e -Komponenten nicht anpassen können und daher von dem Fit ausgeschlossen. Das

Fortrat-Digramm dieses Schwingungszustandes (Abbildung A.15 auf Seite 132) deutet mit seinen kuriosen Kurvenverläufen in der Tat auf eine Störung im Bereich hoher J -Werte hin.

Für die Anpassung der in Tabelle 5.11 auf der vorherigen Seite aufgeführten 5 molekularen Parameter wurde somit eine nur knapp ausreichende Anzahl von 17 Linien verwendet. Dennoch ist die Standardabweichung des Fits – bei Mißachtung der genannten „Störlinien“ – angesichts der geringen Linienstärke recht gut, und auch die Fehler der ermittelten Konstanten sind erfreulich klein.

Die ℓ -Typ-Wechselwirkungskonstanten q_7 , q_{7J} und q_{7JJ} mußten aus den bereits mehrfach genannten Gründen auf „plausible“ Werte fixiert werden – ich habe die für den Zustand (0002) ermittelten Werte verwendet.

Die Differenzen zwischen den aus dem Zustand (0002) ermittelten Konstanten $x_{L(77)}$ und $d_{JL(77)}$ und den entsprechenden Ergebnissen des Zustandes (1002) liegen im Bereich der üblichen Abweichungen.

5.5.7 Der Schwingungszustand (1010)

Tabelle 5.12 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Schwingungszustand (1010)		
B_{46}	4971.68683(12)	MHz
α_{46}	−3.84875(17)	MHz
D_{46}	0.632032(74)	kHz
β_{46}	−0.00553(11)	kHz
H_{46}	0.433(15)	mHz
q_6	5.42232(24)	MHz
q_{6J}	66.48(15)	Hz
q_{6JJ}	0.294(30)	mHz
σ_{Fit}	5.496	kHz
Linien	16	

Unter den im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelten Schwingungszuständen ist dies derjenige mit der höchsten Schwingungsenergie: 1368 cm^{-1} . Damit ist die Grenze der in breitbandigen Frequenzsweeps erkennbaren Linien in etwa erreicht; für gezielte Messungen einzelner Übergänge mit entsprechend erhöhten Samplingraten dürfte die Grenze jedoch erheblich höher anzusetzen sein – meiner Schätzung nach in Abhängigkeit von der Frequenz bei etwa $1800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Die Anpassung der 6 in Tabelle 5.12 aufgeführten molekularen Parameter erfolgte auf der Basis von 16 Übergangsfrequenzen. Die Standardabweichung des Fits ist sehr

klein, und alle Konstanten ließen sich mit hoher Genauigkeit bestimmen. (Hierbei wurde allerdings eine Auswahl der Linien nach der Qualität der Linienform getroffen.)

Die Schwierigkeit der Zuordnung war bei dem Zustand (1010) gegenüber dem Zustand (1002) nochmals deutlich erhöht, da der ermittelte Wert der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstante $\alpha_{46} = -3.84875(17)$ MHz extrem stark von den Vorausberechnungen $\alpha_4 + \alpha_6 = -2.36729(28)$ MHz bzw. $\alpha_{47} - \alpha_7 + \alpha_6 = -1.97685(32)$ MHz abweicht. Bezüglich der Zustände (0010) und (1010) läßt dies – wie auch die auffällig großen Abweichungen der q_6^* -Konstanten (man vergleiche die entsprechenden Werte in Tabelle 5.13 auf der nächsten Seite) – nur zwei Interpretationen zu:

Entweder ist die Zuordnung der Linien des Zustandes (1010) nicht korrekt (dies halte ich natürlich für sehr unwahrscheinlich, denn wenn ich Zweifel an der Zuordnung hätte, erschiene der Zustand nicht in dieser Arbeit), oder aber die aus dem Zustand (0010) bestimmte Konstante α_6 ist stärker von der vermuteten Coriolis-Wechselwirkung zwischen (0010) und (0002) beeinflußt als bisher angenommen. In beiden Fällen müßte die *global analysis* des komplexen Rotations- bzw. - Rotations-Schwingungs-Spektrums von HCCNC zumindest in diesen Punkten fortgesetzt werden.

5.5.8 Übersicht

Tabelle 5.13 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCNC

Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($v_4 v_5 v_6 v_7$)			
		(0000)	(0001)	(0010)	(0100)
B_v	MHz	4967.83808(12)	4983.49368(10)	4978.50120(15)	4970.4270(18)
α_t	MHz		-15.65560(16)	-10.66311(19)	-2.5889(18)
D_v	kHz	0.626507(88)	0.656447(81)	0.62592(12)	0.68551(99)
β_t	kHz		-0.02994(12)	0.00059(15)	-0.05901(99)
H_v	mHz	0.081(20)	0.135(20)	1.350(30)	6.77(17)
q_t	MHz		8.28839(14)	4.57491(30)	3.2275(36)
q_{tJ}	Hz		-23.289(42)	-8.86(25)	-19.5(20)
q_{tJJ}	mHz			-1.270(61)	2.43(35)
σ_{Fit}	kHz	8.999	9.758	14.534	15.665
Linien		30	42	39	14
Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($v_4 v_5 v_6 v_7$)			
		(0002)	(0003)	(0011)	
B_v	MHz	4999.20826(21)	5014.4516(13)	4994.53425(13)	
α_t	MHz	-31.37018(24)	-46.6136(13)	-26.69616(18)	
D_v	kHz	0.69772(13)	0.6848(12)	0.63984(12)	
β_t	kHz	-0.07121(16)	-0.0583(12)	-0.01334(15)	
H_v	mHz	-0.489(32)	-21.36(18)	2.734(27)	
q_6	MHz			4.3877(91)	
q_{6J}	Hz			-8.86	
q_{6JJ}	mHz			-1.270	
q_7	MHz	8.25839	8.2284(12)	8.7182(93)	
q_{7J}	Hz	-16.068	-8.85(69)	-23.289	
q_{7JJ}	mHz	-6.77	-13.55(22)		
$x_{L(66)}$	GHz			-23.0112	
$x_{L(67)}$	GHz			15.1379(69)	
$x_{L(77)}$	GHz	18.3130(31)	20.269(47)	18.3130	
$d_{JL(66)}$	kHz			-33.479	
$d_{JL(67)}$	kHz			302.30(20)	
$d_{JL(77)}$	kHz	-85.099(70)	-57.73(20)	-85.099	
r_{67}	GHz			5.508(12)	
r_{67J}	kHz			-149.83(22)	
σ_{Fit}	kHz	12.795	49.568	12.675	
Linien		46	44	52	
Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($v_4 v_5 v_6 v_7$)			
		(1000)	(1001)	(1002)	(1010)
B_v	MHz	4959.54226(17)	4974.80742(16)	4990.14932(28)	4971.68683(12)
α_t	MHz	8.29582(21)	-6.96934(20)	-22.31124(31)	-3.84875(17)
D_v	kHz	0.59447(16)	0.62420(10)	0.65179(43)	0.632032(74)
β_t	kHz	0.03204(18)	0.00231(13)	-0.02528(44)	-0.00553(11)
H_v	mHz	0.349(45)	0.391(22)	-1.85(17)	0.433(15)
q_6	MHz				5.42232(24)
q_{6J}	Hz				66.48(15)
q_{6JJ}	mHz				0.294(30)
q_7	MHz		8.25926(21)	8.25839	
q_{7J}	Hz		-22.304(56)	-16.068	
q_{7JJ}	mHz			-6.77	
$x_{L(77)}$	GHz			18.6992(12)	
$d_{JL(77)}$	kHz			-62.470(81)	
σ_{Fit}	kHz	9.586	9.072	10.250	5.496
Linien		14	24	17	16

6 HCCF

6.1 Einleitung

Das lineare, 4-atomige HCCF-Molekül besitzt 7 Schwingungsfreiheitsgrade, die sich auf 5 Normalschwingungen – 3 nicht entartete Streckschwingungen ν_1 bis ν_3 der Rasse Σ^+ und 2 jeweils zweifach entartete Biegeschwingungen ν_4 und ν_5 der Rasse Π – verteilen:

Tabelle 6.1 HCCF Fundamentalschwingungen

Schwingung	Symmetrie	ω (cm ⁻¹) ^a
ν_1	Σ^+	3356.963
ν_2	Σ^+	2239.203
ν_3	Σ^+	1061.445
ν_4	Π	583.704
ν_5	Π	366.639

^a Werte aus [90].

Im Vergleich mit den zuvor behandelten Molekülen NCCCNC und HCCNC lassen sich bei HCCF nur relativ wenige Schwingungszustände rotationsspektroskopisch untersuchen. Dies liegt nicht an dem mit 0.7207(3) D [91] vergleichsweise kleinen Dipolmoment, sondern an der geringeren Anzahl von Normalschwingungen: Aus den in Tabelle 6.1 aufgeführten Daten ergeben sich für den spektroskopierbaren Bereich unterhalb 1400 cm⁻¹ nur die 9 in Abbildung 6.1 auf der nächsten Seite dargestellten Schwingungsniveaus.

Vergleicht man HCCF mit NCCCNC, so fällt auf, daß die durch die Schwingungsenergie gesetzte Grenze der Beobachtbarkeit bei HCCF trotz des kleineren Dipolmomentes wesentlich höher liegt (siehe hierzu Seite 50). Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß HCCF eine viel kleinere Anzahl tiefliegender Schwingungsniveaus besitzt, so daß die einzelnen Niveaus relativ stark besetzt sind, da sich das molekulare Ensemble auf eine vergleichsweise kleine Zahl verschiedener Schwingungsniveaus verteilt.

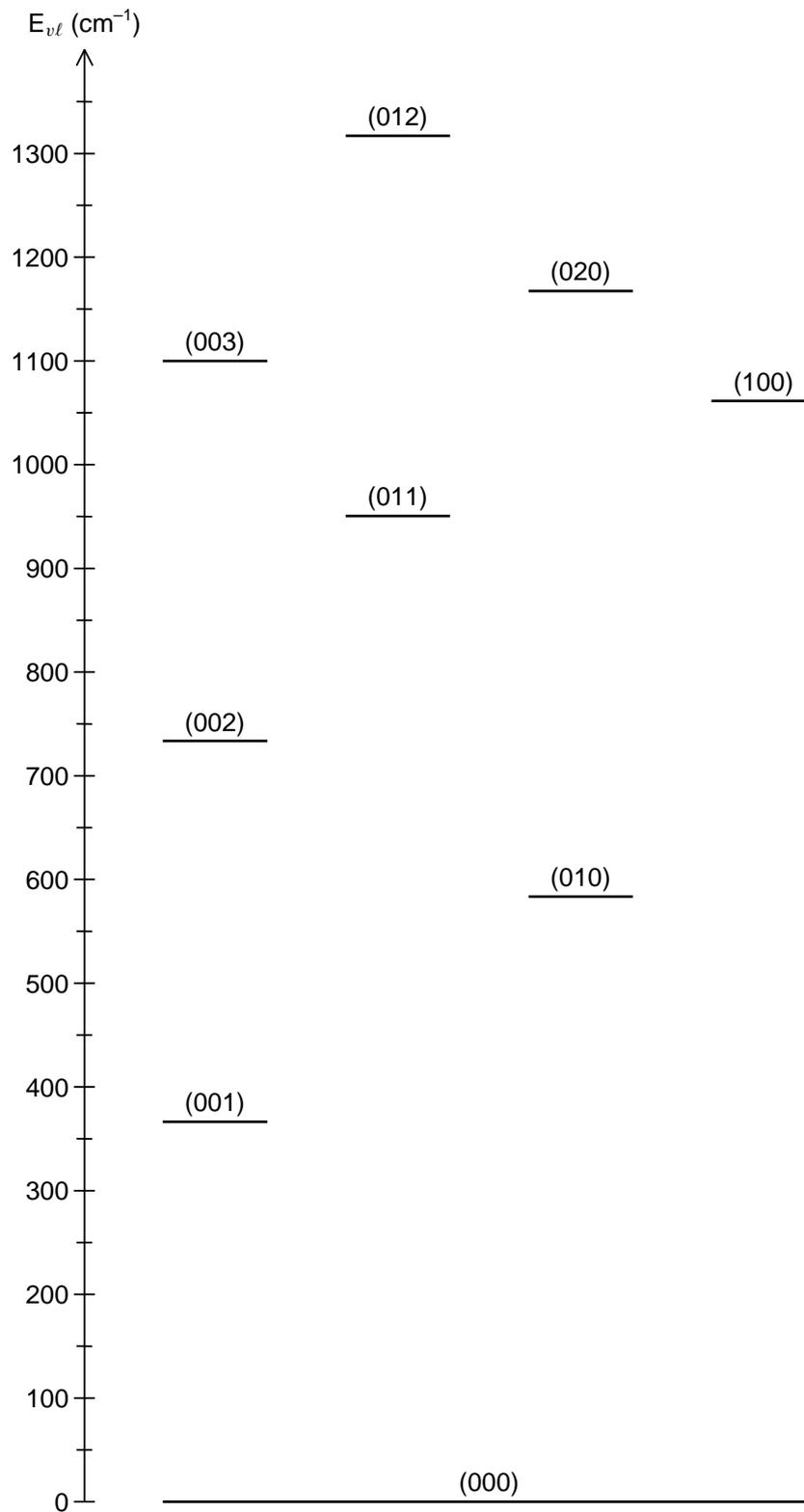


Abbildung 6.1 Schematische Darstellung der Schwingungsenergieniveaus von HCCF bis 1400 cm^{-1} , basierend auf den in Tabelle 6.1 auf der vorherigen Seite angegebenen Wellenzahlen. Die Nomenklatur der Schwingungszustände wird in Anhang E erläutert.

6.2 Historie

Im Gegensatz zu den beiden in den vorangehenden Kapiteln 4 und 5 behandelten Verbindungen ist Fluorethin („Fluoroacetylen“, HCCF) schon seit langem bekannt: Die erste Synthese gelang W. J. Middleton und W. H. Sharkey bereits 1958 [92]¹ In den folgenden 42 Jahren ist Fluorethin sowohl theoretisch als auch experimentell eingehend untersucht worden; einen Überblick über die wichtigsten Arbeiten zu HCCF liefert die folgende Tabelle 6.2:

Tabelle 6.2 Auswahl einiger Publikationen über HCCF

Jahr	Titel	Ref.
1959	Fluoroacetylene	[92]
1960	Microwave Spectrum and Structure of Fluoroacetylene	[93]
1961	Infrared Spectra and Potential Constants of Some Monoacetylenes	[94]
1961	The Infrared Spectra of Monofluoro- and Monoiodo-acetylene	[95]
1963	Structural Studies of Linear Molecules by Microwave Spectroscopy	[96]
1967	Molecular g Value, Magnetic Properties, and the Ground-State Electronic Structure of Fluoroacetylene	[97]
1968	Magnetic Suszeptibility Anisotropy and Molecular Quadrupole Moment of Fluoroacetylene	[98]
1969	A study of Fermi resonance in monofluoroacetylene	[99]
1971	Investigation of the ν_1 and $2\nu_1$ Infrared Bands of Monofluoroacetylene	[100]
1971	The ν_1 and $2\nu_1$ Infrared Bands of Monofluoroacetylene	[100]
1975	Fermi Resonance in the Spectrum of Deuterated Monofluoroacetylene	[101]
1975	Investigation of the Structure of the ν_3 Band of Monofluoroacetylene	[102]
1976	Laser Stark and Laser Microwave Double Resonance Spectroscopy of Fluoroacetylene with the CO ₂ Laser	[91]
1978	Production, in Electrical Discharges, of FCN, FCCH, and Related Substances as Monitored by Microwave Spectroscopy	[103]
1978	The vibrational Zeeman Effect in HC≡CF	[104]
1979	Laser-Microwave Two-Photon and Double Resonance Spectroscopy of Two Linear Molecules; HCCF and FCN	[105]
1979	The Microwave Spectrum of Fluoroacetylene in Ground and Vibrationally Excited States and Some Laser Enhanced Effects	[106]
1982	Une nouvelle preparation du fluoroacetylene – sa reaction avec les organometalliques. Synthese d'alcyne et d'encyne divers	[107]
1989	Extended Analysis of the Rotational Spectrum of HCCF	[108]
1990	The prediction of spectroscopic properties from quartic correlated force fields: HCCF, HFCO, SiH ₃ ⁺	[109]
1990	Vibrational overtone spectra of monofluoroacetylene: a preliminary report	[110]
1992	Diode Laser Spectrum of HCCF in the Region of the ν_3 Fundamental Band: A Combined Analysis of Infrared and Microwave Spectra	[111]

¹ Dieses erste sowie einige weitere Syntheseverfahren werden in Kap. 6.4 näher beschrieben.

Tabelle 6.2 – Fortsetzung

Jahr	Titel	Ref.
1992	Perturbations in the Infrared Spectrum of Monofluoroacetylene, and Their Relationship to Intramolecular Vibrational Energy Redistribution	[112]
1992	Vibration-Rotation Spectra of Monofluoroacetylene: 1700 to 7500 cm ⁻¹	[90]
1993	Ab initio spectroscopic constants and the equilibrium geometry of HCCF	[113]
1993	High resolution photoacoustic overtone spectroscopy of monofluoroacetylene, HCCF, with a titanium:sapphire ring laser	[114]
1993	Rotation-vibration interaction and Fermi resonances of HCCF in the vibron model	[115]
1993	Vibrational analysis of monofluoroacetylene (HCCF) in the vibron model	[116]
1994	A „Bernstein-McKean-Duncan“ plot and the equilibrium geometry of monofluoroacetylene	[117]
1994	The equilibrium structure of monofluoroacetylene	[118]
1995	Ab initio calculations of stretching vibrational transitions for the linear molecules HCN, HNC, HCCF and HC ₃ N up to high overtones	[119]
1995	Overtone spectra and anharmonic resonances in haloacetylenes	[120]
1995	Quartic anharmonic resonances in acetylenes and haloacetylenes	[121]
1996	Color Center Laser-Microwave Double Resonance Spectroscopy of the ν_1 Vibrational State of HCCF	[122]
1998	Ab Initio Calibration Study of the Heat of Formation, Geometry, and Anharmonic Force Field of Fluoroacetylene	[123]
1998	Lamb-Dip Millimeter-Wave and High-Resolution Far Infrared Spectra of HCCF	[124]

6.3 Motivation und Zielsetzung

Wie aus der obigen Tabelle 6.2 ersichtlich ist, liegt bereits eine Vielzahl publizierter Untersuchungsergebnisse zu dem Fluorethinmolekül vor. Es handelt sich hierbei jedoch überwiegend um IR-spektroskopische oder theoretische Arbeiten – die Zahl rein rotationsspektroskopischer Untersuchungen ist relativ klein.

Das Rotationsspektrum des Schwingungsgrundzustandes sowie der angeregten Schwingungszustände $(\nu_3\nu_4\nu_5) = (001), (002), (003), (010), (011), (012)$ und (020) wurde von der Arbeitsgruppe A. Guarnieri bereits 1988 eingehend analysiert [108]. Das Thema der vorliegenden Untersuchung an HCCF ist somit – bis auf den Zustand (100) – identisch mit dem der bereits vor 12 Jahren veröffentlichten Arbeit.

Der Grund für eine erneute Beschäftigung mit dem Rotationsspektrum dieses Moleküls war folgender:

1998 publizierten L. Dore et al. die Ergebnisse einer neuen rotationsspektroskopischen Untersuchung des Schwingungsgrundzustandes von HCCF im MMW- und SubMMW-Bereich [124]. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Absorptionsfrequenzen von 21 Rotationsübergängen gemessen, wobei die tiefste Frequenz ($J = 2$) 58236.730 MHz und die höchste ($J = 65$) 1277211.978 MHz betrug.

Durch die Ausdehnung des Meßbereiches bis in das THz-Gebiet konnten neben der Rotationskonstante B_0 vor allem die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_0 und H_0 mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Bezüglich der beiden Zentrifugalverzerrungskonstanten trat nun eine deutliche Diskrepanz zwischen den neuen von L. Dore et al. [124] ermittelten und den älteren Kieler [108] Werten auf (siehe hierzu Tabelle 6.3 auf Seite 107). Die Unterschiede sind inakzeptabel groß: Bei D_0 betragen sie das 5fache und bei H_0 sogar das 8fache der Standardabweichung, und im Falle der sextischen Konstante liegen 3 Größenordnungen zwischen den Werten aus [108] und denen aus [124].

Diese auffälligen Differenzen legten die Vermutung nahe, daß die für die Anpassungsrechnung verwendeten Meßdaten der ersten Kieler Untersuchung zumindest teilweise fehlerbehaftet waren. Dieser Umstand ließ eine Neuaufnahme der Spektren unumgänglich erscheinen.

Das Ziel meiner Untersuchungen an HCCF war somit die Bestimmung eines fehlerfreien Konstantensatzes für alle bereits in [108] untersuchten Schwingungszustände auf der Basis neu aufgenommener Rotationsspektren.

6.4 Darstellung

Die erste, bereits in Kapitel 6.2 erwähnte HCCF-Synthese [92] ging von Fluormaleinsäureanhydrid **11** aus, das bei 800 Pa und 650 °C pyrolysiert wurde (Abbildung 6.4):

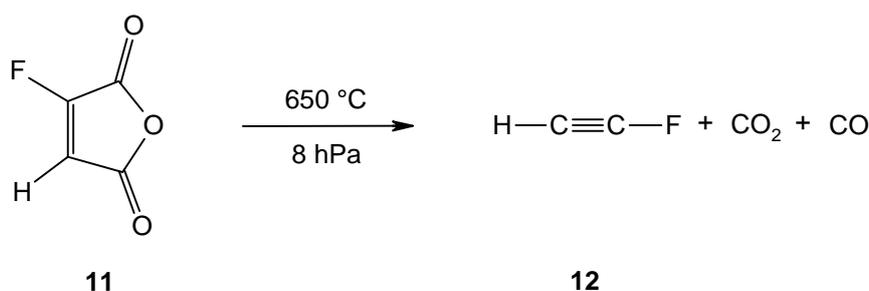


Abbildung 6.2 Syntheschema: Darstellung von HCCF aus Fluormaleinsäureanhydrid.

Das Produkt HCCF **12** wurde hierbei anhand seines Massen-, IR- sowie ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrums eindeutig nachgewiesen.

1962 stellten H. G. Viehe und E. Franchimont [125] eine alternative Darstellungsmethode vor, nach der Zutropfen von 1,2-Dibrom-fluorethen **13** zu Magnesium in THF Fluorethin in etwa 80prozentiger Ausbeute liefert (Abbildung 6.3 auf der nächsten Seite). Als Nebenprodukt dieser Grignard-Reaktion erhält man Ethin, dessen Anteil am gasförmigen Rohprodukt je nach Reinheit des Ausgangsmaterials höchstens 10% beträgt [125].

Als Precursor habe ich, wie aus dem Reaktionsschema 6.4 hervorgeht, kommerziell erhältliches 1,3,5-Trifluorbenzol **18** gewählt, und für die Darstellung wurde der in Abbildung 6.4 dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

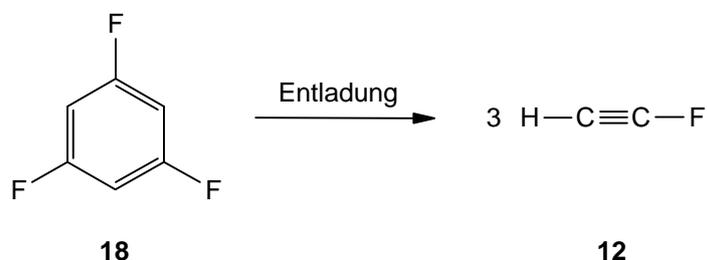


Abbildung 6.5 Syntheschema: Darstellung von HCCF aus 1,3,5-Trifluorbenzol.

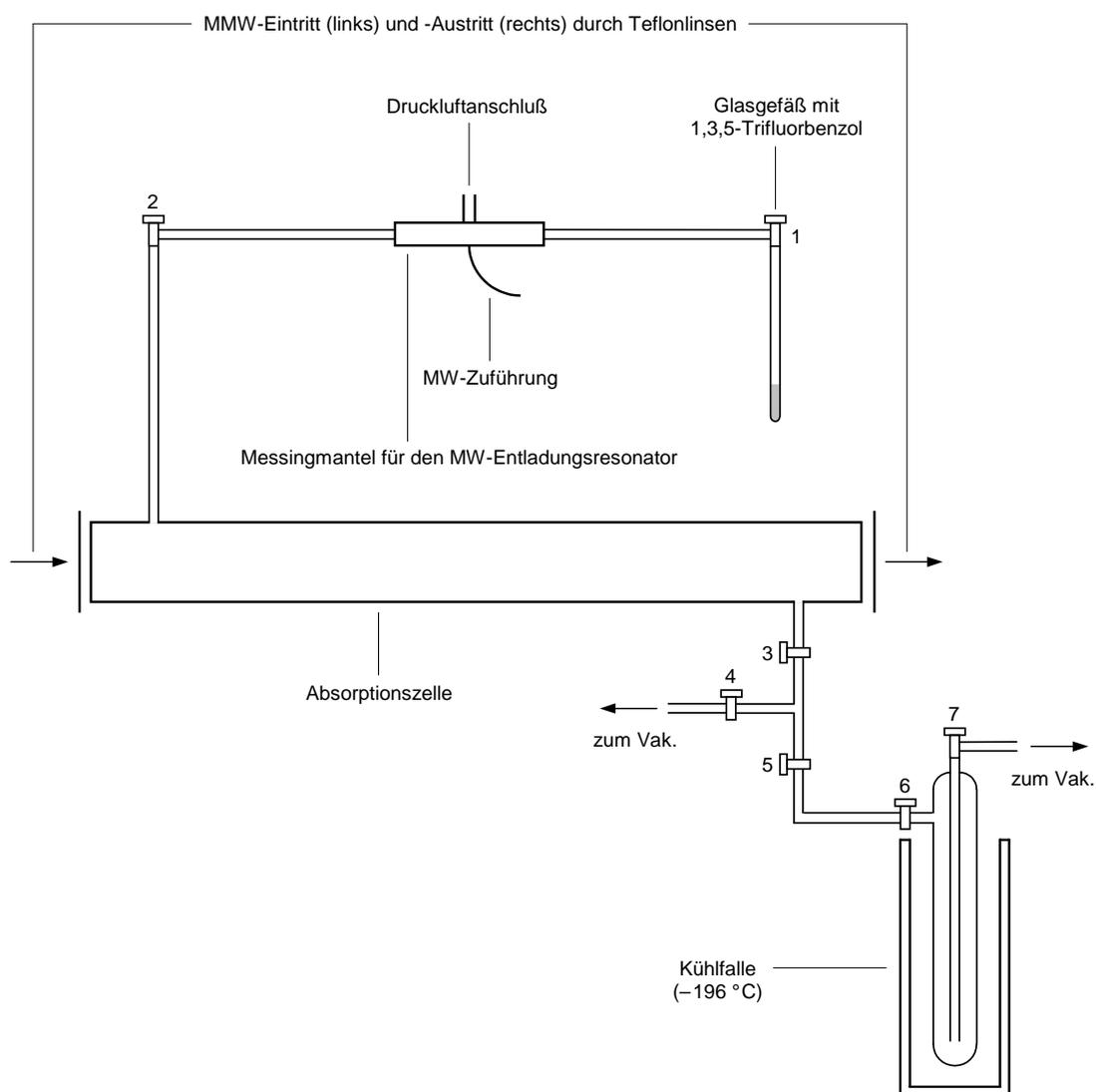


Abbildung 6.6 Aufbau der Apparatur zur Präparation von HCCF durch MW-Entladung.

2 ml der flüssigen Ausgangssubstanz wurden in ein Glasgefäß überführt, dieses in die Syntheseapparatur integriert und die Apparatur anschließend vollständig evakuiert (Hahn 1 geschlossen, Hähne 2–7 geöffnet). Nach vollständiger Evakuierung wurden die Hähne 5 und 7 geschlossen, die zur Kühlung der Quarzröhre benötigte Druckluftzufuhr geöffnet und die MW-Quelle für die Entladung eingeschaltet. Durch Öffnen von Hahn 1 wurde zunächst die verbliebene kleine Luftmenge abgepumpt; anschließend ging der Precursor in den gasförmigen Zustand über und passierte die Entladungszone.

Die Leistung der eingestrahnten MW sowie die Strömungsgeschwindigkeit wurden nun behutsam so eingestellt, daß die Entladungsreaktion selbständig zündete. Der Syntheseverlauf wurde mittels des Videoverfahrens verfolgt und durch vorsichtige Justierung von MW-Leistung und Strömungsgeschwindigkeit so lange optimiert, bis die auf dem Kathodenstrahloszilloskop sichtbare HCCF-Absorptionslinie maximale Intensität erreichte. Das Spektrometer war hierbei auf die Frequenz eines Rotationsüberganges innerhalb des Schwingungsgrundzustandes eingestellt. Dann wurde Hahn 4 geschlossen, und die Hähne 5 und 7 wurden wieder geöffnet, so daß das gebildete Fluorethin in der Kühlfalle gesammelt werden konnte. Die Reaktion wurde bei optimierten Bedingungen etwa 20 min bis zur vollständigen Umsetzung des Precursors fortgesetzt.

6.5 Spektren

Für die Messungen an Fluorethin wurde die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Spektrometerkonfiguration **3** verwendet, als Strahlungsquellen kamen die russischen BWOs Istok OB-30 und Istok OB-32 zum Einsatz. Die tiefste gemessene Absorptionsfrequenz (Rotationsübergang $12 \leftarrow 11$ des Zustandes (100)) betrug 232032.867 MHz, die höchste (Rotationsübergang $26 \leftarrow 25$ des Unterzustandes (003)^{1f}) 509480.082 MHz.

Hinsichtlich der Linienintensität wären Messungen in einem höheren Frequenzbereich günstiger gewesen, da die Linienstärke erst bei $J = 30$ ihren Maximalwert erreicht (siehe Abbildung 6.7 auf der nächsten Seite). Da mir jedoch keine Strahlungsquelle für höhere Frequenzen zur Verfügung stand, mußte ich mit nicht ganz so intensiven Übergängen Vorlieb nehmen. Da die Intensität der Absorptionslinien bei Fluorethin generell recht hoch ist – vgl. Kapitel 6.1 –, konnten die Übergänge in allen untersuchten Schwingungszuständen trotz des nicht optimalen J -Bereiches mit einem guten Signal/Rauschen-Verhältnis aufgenommen werden.

Untersucht wurden die 9 in Abbildung 6.1 auf Seite 98 dargestellten Schwingungszustände $(v_3v_4v_5) = (000), (001), (002), (003), (010), (011), (012), (020)$ und (100), hierbei wurden insgesamt 323 Übergangsfrequenzen gemessen.

Die technischen Details der Synthese und des apparativen Aufbaus sind den Kapiteln 6.4 bzw. 3.1 zu entnehmen; die Messungen selbst erfolgten im Prinzip auf dieselbe Weise wie die an NCCCNC und HCCNC:

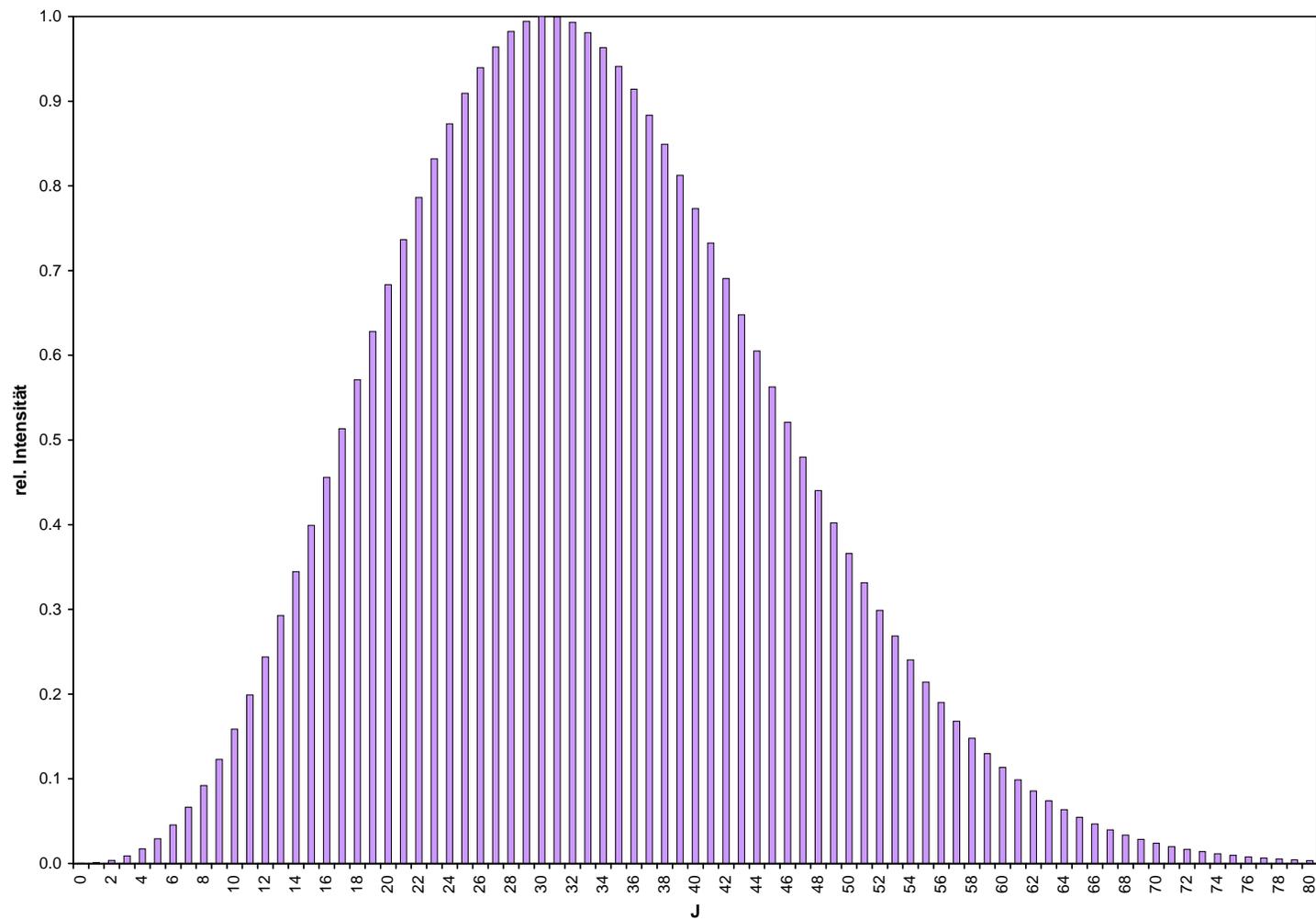


Abbildung 6.7 J -Abhängigkeit der Linienintensität bei HCCF. Für die Berechnung wurde der in Kapitel 2.1.6 beschriebene Ausdruck (2.75) verwendet; anschließend erfolgte eine Normierung auf den stärksten Übergang (in diesem Fall bei $J = 30$).

Nach abgeschlossener Synthese wurden alle zuführenden Verbindungen an der Zelle geschlossen und selbige sowie die Kühlfalle mit dem präparierten HCCF und die zugehörigen Anschlußstücke vollständig evakuiert (Hähne 1 und 2 in Abbildung 6.4 auf Seite 103 geschlossen, Hähne 3–6 geöffnet). Anschließend wurden die Hähne 4 und 6 geschlossen, und das Thermogefäß mit dem flüssigen Stickstoff wurde entfernt, so daß sich die Kühlfalle langsam erwärmen konnte. Der Auftauprozeß verlief im Falle des Fluorethins im Gegensatz zu den weniger flüchtigen Alkynylisocyaniden stets sehr rasch, so daß in der Regel mehr Substanz in die Zelle gelangte, als für die Messungen notwendig war. Der Überschuß wurde abgepumpt, wobei die Absorptionslinie mit Hilfe des Videoverfahrens auf dem Bildschirm des Kathodenstrahlzilloskops beobachtet wurde (das Spektrometer war, siehe Kapitel 6.4, seit Synthesebeginn auf die Frequenz eines Rotationsüberganges eingestellt). Für die Messungen erwies sich der Druckbereich 1.0 – 1.5 Pa als ideal.

Vor Beginn der Spektrenaufnahme wurden anhand der Daten aus [124] bzw. [108] Vorausberechnungen für die in dem gewählten Frequenzbereich zu erwartenden Übergangsfrequenzen durchgeführt. Hierbei wurden auf Basis der in den genannten Arbeiten veröffentlichten Frequenzlisten neue Anpassungsrechnungen durchgeführt und die so erhaltenen Konstanten für die Vorausberechnung verwendet.

Auf diese Weise ließen sich die Linien des Schwingungsgrundzustandes auf Anhieb auffinden; die Vorausberechnungen für die angeregten Schwingungszustände waren weniger genau, so daß anfangs in einigen Fällen breitbandige Scans durchgeführt werden mußten, um die Linien zu finden.

Der Fundamentalschwingungszustand (100) der tiefstliegenden Streckschwingung ν_3 (Schwingungsenergie 1061.445 cm^{-1}) wurde zwar in [108] nicht behandelt, aber da ich die zugehörigen Linien ohne Schwierigkeiten identifizieren und messen konnte, habe ich diesen Schwingungszustand mit in meine Untersuchung einbezogen. (Die Konstanten B_3 und D_3 waren bereits in [111] veröffentlicht worden, so daß eine entsprechende Vorausberechnung durchgeführt werden konnte, mit deren Hilfe das Auffinden der Linien relativ einfach war.)

In den Tabellen der folgenden Kapitel 6.5.1 bis 6.5.8 werden die Ergebnisse meiner neuen Studie denen der MMW-spektroskopischen Untersuchung durch F. Rohwer et al. [108] sowie denen der kombinierten IR/MW-spektroskopischen Untersuchung durch M. Niedenhoff et al. [111] gegenübergestellt. Im Falle des Schwingungsgrundzustandes werden daneben auch die sehr genauen von L. Dore et al. [124] erhaltenen Konstanten aufgeführt.

Da die Spektren des Fluorethinmoleküls in den genannten sowie in vielen weiteren Publikationen bereits hinreichend ausführlich diskutiert worden sind, beschränke ich mich im folgenden auf einige wenige Erläuterungen, die vorwiegend die Unterschiede zwischen den verschiedenen Konstantensätzen betreffen.

Das Resümee soll jedoch bereits an dieser Stelle vorweggenommen werden:

Durch die neue Untersuchung konnten die molekularen Parameter der bereits in [108] behandelten angeregten Schwingungszustände hinsichtlich ihrer Genauigkeit um ein bis zwei Dezimalstellen verbessert werden. Die Übereinstimmungen zwischen dem alten und dem neuen Konstantensatz ist dabei durchweg sehr gut.

6.5.1 Der Schwingungszustand (000)

Tabelle 6.3 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Konstante	Schwingungszustand (000)		Einheit
	diese Arbeit	[108]	
B_0	9706.18429(11)	9706.1815(12)	MHz
D_0	3.48305(12)	3.43(1)	kHz
H_0		-0.30(4)	Hz
σ_{Fit}	5.684	30	kHz
Linien	15	11	
	[111]	[124]	
B_0	9706.1807(22)	9706.18459(4)	MHz
D_0	3.4564(86)	3.4835(2)	kHz
H_0		0.00020(3)	Hz
σ_{Fit}	–	30.0	kHz
Linien	–	21	

Die in Kapitel 6.3 beschriebene Diskrepanz zwischen den neueren von L. Dore et al. [124] ermittelten und den älteren Kieler [108] D_0 - und H_0 -Werten hat den Anlaß für meine erneute Beschäftigung mit dem Rotationsspektrum von HCCF gegeben.

Wie aus Tabelle 6.3 ersichtlich ist, stimmt der im Rahmen meiner Neuuntersuchung ermittelte Wert von D_0 nicht mit dem in [108] veröffentlichten überein, sondern mit dem aus [124]. Den Wert von H_0 konnte ich anhand meiner Meßdaten nicht bestimmen, da ihr Einfluß auf die Frequenzen in dem von mir untersuchten J -Bereich nicht größer als die Meßunsicherheit ist: Die Einbeziehung dieser Konstante in den Polynomfit ergab $H_0 = -0.00022(56)$ Hz. Dies bestätigt ebenfalls das Ergebnis aus [124].

Eine von mir mit dem Programm *Linmol* durchgeführte neue Anpassungsrechnung unter Verwendung der in [108] angegebenen Absorptionsfrequenzen lieferte interessanterweise ein anderes Ergebnis als das in der Veröffentlichung genannte (vgl. Tabelle 6.4 auf der nächsten Seite).

Hierfür sind zwei Erklärungen denkbar:

Tabelle 6.4 Fitergebnis HCCF – (000) – Neuer Fit alter Frequenzdaten

Konstante	neues Ergebnis	[108]	Einheit
B_0	9706.1794(24)	9706.1815(12)	MHz
D_0	3.395(27)	3.43(1)	kHz
H_0	−0.391(85)	−0.30(4)	Hz
σ_{Fit}	30.551	30	kHz
Linien	11	11	

Entweder sind die in [108] tabellierten Übergangsfrequenzen nicht die Basis des dort angegebenen Fitergebnisses (etwa weil sich in der Publikation Fehler in die Frequenzliste und/oder die Konstantenliste eingeschlichen haben), oder das damals für die Anpassungsrechnung verwendete Programm *Linfit* war fehlerhaft.

Unabhängig davon, welche dieser Erklärungen zutrifft, läßt sich in bezug auf den Schwingungsgrundzustand zusammenfassend feststellen:

- Die Einwände seitens L. Dore et al. waren berechtigt: Die in [108] publizierten Werte der Zentrifugalverzerrungskonstanten D_0 und H_0 sind nicht korrekt.
- Die in [108] angegebene Kombination aus Frequenzen und Konstanten ist in sich nicht konsistent.

6.5.2 Der Schwingungszustand (001)

Tabelle 6.5 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (001)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_5	9733.83552(13)	9733.8327(15)	9733.8334(19)	MHz
α_5	−27.65123(17)	−27.6512(19)	−27.6527(29)	MHz
D_5	3.58562(13)	3.52(2)	3.5745(85)	kHz
β_5	−102.57(18)	−90.(22)	−118.1(121)	Hz
H_5		−0.41(6)		Hz
q_5	19.35454(26)	19.355(2)	19.35540(20)	MHz
q_{5J}	−61.61(26)	65.8(74) ^a	−62.69(29)	Hz
σ_{Fit}	8.709	50	–	kHz
Linien	28	22	–	

^a In [108] wird q_t^* definiert als $q_t - q_{t,J} J(J+1)$.

Bei dem einfach angeregten Zustand (001) der tieferen Biegeschwingung ν_5 ist (unter Beachtung der Standardabweichungen) eine völlige Übereinstimmung zwischen meinen Ergebnissen und denen der älteren Kieler Untersuchung [108] festzustellen. Dasselbe gilt für den Vergleich mit den Werten aus [111]. Die Genauigkeit, mit der die Konstanten bestimmt sind, ist bei der neuen Untersuchung im Vergleich mit der alten deutlich höher. Dies gilt natürlich insbesondere für die Zentrifugalverzerrungskonstante D_0 , da der J -Bereich in [108] $1 \leq J \leq 12$, in meiner Untersuchung hingegen $11 \leq J \leq 25$ war.

Angesichts dieser guten Übereinstimmung ist es zunächst unverständlich, warum die Standardabweichung des Fits bei der neuen Untersuchung so viel kleiner ist als bei der alten. Um diesem Phänomen nachzuspüren, bin ich wie bei dem Schwingungsgrundzustand vorgegangen, habe also einen neuen Fit unter Verwendung der in [108] tabellierten Frequenzen durchgeführt. Das Ergebnis war, wie zuvor bei dem Grundzustand, daß sich die publizierten Konstanten bei Verwendung der publizierten Meßwerte nicht reproduzieren ließen: Mein Fit ergab eine Standardabweichung von 84.791 statt 50 kHz, und auch die Konstanten selbst zeigten mehr oder weniger deutliche Unterschiede. Für die Zentrifugalverzerrungskonstante ergab meine Anpassungsrechnung beispielsweise den Wert 3.641(12) statt 3.52(2) MHz.

Da derartige Differenzen auch bei dem Grundzustand aufgetreten sind (und sich im übrigen auch bei den anderen Schwingungszuständen in analoger Weise finden), gehe ich davon aus, daß die Ursache in einem fehlerhaften Fitprogramm zu sehen ist. Anscheinend hatte das für [108] verwendete Programm Schwierigkeiten, das Minimum der Zielfunktion zu finden oder es als solches zu erkennen; der Bug ist also meines Erachtens in der Verarbeitung des Konvergenzkriteriums zu suchen.

Darüber hinaus ergaben meine Nachforschungen, daß für $J = 12$ erhebliche Unterschiede zwischen den in [108] veröffentlichten und den von mir gemessenen Frequenzen bestehen (die Unterschiede betragen typischerweise rund 250 kHz). Dies deutet darauf hin, daß bei den alten Kieler Messungen ein systematischer Fehler innerhalb der Meßapparatur vorlag (beispielsweise ein fehlender Frequenzstandard).

6.5.3 Der Schwingungszustand (002)

Die Kommentare zu dem Zustand (001) gelten für den ersten Oberton (002) derselben Schwingung in gleicher Weise. Im Gegensatz zu der alten Kieler Untersuchung (und der von M. Niedenhoff et al.) habe ich hier die Konstante q_{5J} nicht gleich null gesetzt, sondern auf einen aus (001) und (003) interpolierten Wert fixiert (siehe hierzu auch die Erläuterungen zu dem analogen Schwingungszustand (0002) des NCCCNC-Moleküls auf Seite 65).

Tabelle 6.6 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (002)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_{55}	9760.58377(15)	9760.5845(37)	9760.5788(29)	MHz
α_{55}	-54.39948(19)	-54.403(39)	-54.3981(36)	MHz
D_{55}	3.68650(13)	3.69(2)	3.678(11)	kHz
β_{55}	-203.46(17)	-260.(22)	-221.6(140)	Hz
q_5	19.28817	19.28	19.28510	MHz
q_{5J}	-61.81			Hz
$x_{L(55)}$	26.50434(29)	26.49(2)	26.586(42)	GHz
$d_{JL(55)}$	120.722(36)	120.8(7)	122.33(90)	kHz
σ_{Fit}	9.242	90	-	Hz
Linien	36	28	-	

Das Fortrat-Diagramm des Schwingungszustandes (002) ist unter ästhetischen Gesichtspunkten besonders empfehlenswert, daher sei an dieser Stelle auf [Tafel A.18](#) auf Seite [135](#) verwiesen.

6.5.4 Der Schwingungszustand (003)

Tabelle 6.7 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (003)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_{555}	9786.79542(14)	9786.793(6)	9786.7924(46)	MHz
α_{555}	-80.61113(18)	-80.6115(61)	-80.6117(51)	MHz
D_{555}	3.78696(11)	3.83(3)	3.775(25)	kHz
β_{555}	-303.91(16)	-400.(32)	-318.6(264)	Hz
q_5	19.22179(13)	19.211(3)	19.2150(19)	MHz
q_{5J}	-62.02(14)			Hz
$x_{L(55)}$	26.03658(70)	26.66(24)	26.21(20)	GHz
$d_{JL(55)}$	120.044(23)	121.7(11)	120.56(86)	kHz
σ_{Fit}	8.171	400	-	kHz
Linien	33	25	-	

Für den zweiten Oberton (003), der bei etwa 1100 cm^{-1} liegt, gelten wiederum die gleichen Kommentare.

Zusätzlich anzumerken ist hier, daß die Abweichungen bezüglich q_5 deshalb etwas außerhalb des durch den Standardfehler erkläraren Bereiches liegen, weil ich – im Gegensatz zu [108, 111] – die J -Abhängigkeit von q_5^* durch Einbeziehung der Konstante q_{5J} berücksichtigt habe, wodurch sich für q_5 ein leicht veränderter Wert ergibt.

Die graphische Darstellung des Rotationsspektrums des Schwingungszustandes (003) erfolgt in Tafel A.19 auf Seite 136.

6.5.5 Der Schwingungszustand (010)

Tabelle 6.8 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (010)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_4	9714.999526(99)	9714.9956(15)	9714.9986(18)	MHz
α_4	-8.81524(15)	-8.8141(19)	-8.8179(28)	MHz
D_4	3.50684(11)	3.43(2)	3.4933(91)	kHz
β_4	-23.79(16)	0.(22)	-36.9(125)	Hz
q_4	12.82080(20)	12.821(2)	12.82026(32)	MHz
q_{4J}	-22.35(21)	22.7(75) ^a	-21.05(46)	Hz
σ_{Fit}	6.875	30	-	kHz
Linien	28	22	-	

^a In [108] wird q_t^* definiert als $q_t - q_{tJ}J(J+1)$.

Zu dem ersten angeregten Zustand (010) der Biegeschwingung mit der höheren Schwingungsenergie – 583.704 cm⁻¹ – sind nahezu keine Anmerkungen zu machen: Die Übereinstimmung der drei aufgeführten Konstantensätze ist (im Rahmen der jeweiligen Standardfehler) perfekt, die Genauigkeit der Konstanten in der neuen Untersuchung 1 bis 2 Dezimalstellen höher als in den beiden älteren.

6.5.6 Der Schwingungszustand (011)

Der Zustand (011) bei ca. 950 cm⁻¹ zeichnet sich – wie üblich – durch eine lange Liste von Konstanten aus, von denen eine Hälfte auf „plausible“ Werte fixiert werden muß, da das Rotationsspektrum dieses Zustandes nicht genug Informationen für ihre Bestimmung enthält.

Hierbei wurde in allen drei Untersuchungen der üblichen Vorgehensweise entsprochen, die Konstanten auf Werten festzuhalten, die durch die Analyse anderer Schwingungszustände ermittelt werden konnten.

Tabelle 6.9 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (011)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_{45}	9742.44130(19)	9742.403(5)	9742.3852(36)	MHz
α_{45}	-36.25701(22)	-36.2215(51)	-36.2045(42)	MHz
D_{45}	3.60938(20)	3.61(5)	3.701(26)	kHz
β_{45}	-126.34(23)	-180.(51)	-244.6(274)	Hz
q_4	12.82080	12.818	12.82026	MHz
q_{4J}	-22.35			Hz
q_5	19.35454	19.349	19.35540	MHz
q_{5J}	-61.61			Hz
$x_{L(44)}$	146.06			GHz
$x_{L(45)}$	5.4117(46)	6.7(7)	6.820(85)	GHz
$x_{L(55)}$	26.50434			GHz
$d_{JL(44)}$	-161.83			kHz
$d_{JL(45)}$	22.97(20)	28.1(45)	26.586	kHz
$d_{JL(55)}$	120.723			kHz
r_{45}	54.6159(54)	57.4(25)	57.6(12)	GHz
r_{45J}	-398.01(12)	-395.5(64)	-393.8(20)	kHz
σ_{Fit}	15.958	230	-	kHz
Linien	42	34	-	

Auffällig groß ist die Standardabweichung der Anpassung bei [108]. Sie ist in diesem Fall vermutlich darauf zurückzuführen, daß wegen einer zu geringen Auflösung viele Linienmultipletts nicht als solche in den Fit eingegangen sind.

Infolgedessen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse in einigen Fällen ($x_{L(45)}$, $d_{JL(45)}$) nicht so gut wie üblich.

6.5.7 Der Schwingungszustand (012)

Für den Kombinationston (011) bei etwa 1317 cm^{-1} ergibt sich eine ebenso lange Konstantenliste; in diesem Fall sind jedoch deutlich mehr molekulare Parameter anhand des Spektrums dieses Zustandes bestimmbar.

Da dieser Zustand sich durch eine Vielzahl komplexer ℓ -Typ-Wechselwirkungen (Verdopplungen und Resonanzen) auszeichnet, ist der in Kapitel 2.1.3 beschriebene recht einfache Hamiltonian prinzipiell kaum noch ausreichend für die Analyse des Rotationsspektrums dieses Schwingungszustandes.

Die in Tabelle 6.10 auf der nächsten Seite aufgeführten Konstanten sind somit eher als effektive Konstanten aufzufassen, die je nach Meßdatensatz recht unterschiedliche

Werte annehmen können – dies erklärt die recht deutlichen Unterschiede zwischen den drei Konstantensätzen.

Tabelle 6.10 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Konstante	Schwingungszustand (012)			Einheit
	diese Arbeit	[108]	[111]	
B_{455}	9769.07834(31)	9769.248(3)	9769.1132(31)	MHz
α_{455}	-62.89405(33)	-63.0665(32)	-62.9325(38)	MHz
D_{455}	3.70883(44)	3.82(2)	3.741(20)	kHz
β_{455}	-225.78(46)	-390.(22)	-284.6(218)	Hz
q_4	12.8783(13)	12.850(6)	12.8732(55)	MHz
q_{4J}	-15.8(18)			Hz
q_5	19.4395(13)	19.41(5)	19.35540	MHz
q_{5J}	-62.79(69)		-164.(47)	Hz
$x_{L(44)}$	146.06			GHz
$x_{L(45)}$	4.1175(62)	6.30(15)	3.42(36)	GHz
$x_{L(55)}$	26.50434	28.72(8)	25.51(32)	GHz
$d_{JL(44)}$	-161.83			kHz
$d_{JL(45)}$	14.90(20)	104.3(12)	34.(11)	kHz
$d_{JL(55)}$	120.723			kHz
r_{45}	61.007(12)	64.05(45)	60.20(76)	GHz
r_{45J}	-396.46(29)	-258.0(24)	-302.5(21)	kHz
σ_{Fit}	17.363	120	-	kHz
Linien	37	32	-	

6.5.8 Der Schwingungszustand (020)

Der erste Oberton (020) der Knickschwingung ν_4 liegt bei ca. 1167 cm^{-1} .

Zu den verschiedenen Konstantensätzen ist festzustellen, daß in [108] offenbar die Konstante $x_{L(44)}$ festgehalten wurde und somit q_4 angepaßt werden konnte. Dies ist ein unübliches, aber sicherlich nicht inkorrektes Verfahren. Die Übereinstimmung der Werte ist dennoch erfreulich gut, obgleich die Standardabweichung der Anpassung aus [108] wiederum sehr groß ist.

Wie bei dem Zustand (002) habe ich auch hier die in [108, 111] nicht berücksichtigte Konstante q_{4J} in den Fit einbezogen.

Tabelle 6.11 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (020)				
Konstante	diese Arbeit	[108]	[111]	Einheit
B_{44}	9723.34102(49)	9723.356(11)	9723.3373(37)	MHz
α_{44}	-17.15673(50)	-17.175(11)	-17.1566(43)	MHz
D_{44}	3.52718(36)	3.60(3)	3.553(12)	kHz
β_{44}	-44.14(38)	-170.(32)	-96.6(148)	Hz
q_4	12.82080	12.81(55)	12.82026	MHz
q_{4J}	-22.35			Hz
$x_{L(44)}$	146.06(11)	147.00	149.0(45)	GHz
$d_{JL(44)}$	-161.83(13)	-162.5(31)	-160.3(10)	kHz
σ_{Fit}	20.729	330	-	kHz
Linien	27	27	-	

6.5.9 Der Schwingungszustand (100)

Tabelle 6.12 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Schwingungszustand (100)			
Konstante	diese Arbeit	[111]	Einheit
B_3	9669.05073(26)	9669.0651(66)	MHz
α_3	37.13355(28)	37.1156(70)	MHz
D_3	3.52459(27)	3.5033(83)	kHz
β_3	-41.54(29)	-46.9(120)	Hz
σ_{Fit}	12.698	-	kHz
Linien	14	-	

Das Rotationsspektrum des Zustandes (100), i. e. der einfach angeregten Streckschwingung ν_3 bei 1061.445 cm^{-1} , wurde in [108] nicht beobachtet.

Der Vergleich des von mir ermittelten Konstantensatzes mit dem von M. Niedenhoff et al. erhaltenen zeigt in diesem Fall erneut eine hervorragende Übereinstimmung.

6.5.10 Übersicht

Tabelle 6.13 Rotationsspektroskopische Konstanten des Moleküls HCCF

Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($\nu_3 \nu_4 \nu_5$)				
		(000)	(001)	(010)	(100)	
B_ν	MHz	9706.18429(11)	9733.83552(13)	9714.999526(99)	9669.05073(26)	
α_r	MHz		-27.65123(17)	-8.81524(15)	37.13355(28)	
D_ν	kHz	3.48305(12)	3.58562(13)	3.50684(11)	3.52459(27)	
β_r	kHz		-0.10257(18)	-0.02379(16)	-0.04154(29)	
q_r	MHz		19.35454(26)	12.82080(20)		
q_{rJ}	Hz		-61.61(26)	-22.35(21)		
σ_{Fit}	kHz	5.684	8.709	6.875	12.698	
Linien		15	28	28	14	
Konstante	Einheit	Schwingungszustand ($\nu_4 \nu_5 \nu_6 \nu_7$)				
		(002)	(003)	(011)	(012)	(020)
B_ν	MHz	9760.58377(15)	9786.79542(14)	9742.44130(19)	9769.07834(31)	9723.34102(49)
α_r	MHz	-54.39948(19)	-80.61113(18)	-36.25701(22)	-62.89405(33)	-17.15673(50)
D_ν	kHz	3.68650(13)	3.78696(11)	3.60938(20)	3.70883(44)	3.52718(36)
β_r	kHz	-0.20346(17)	-0.30391(16)	-0.12634(23)	-0.22578(46)	-0.04414(38)
q_4	MHz			12.82080	12.8783(13)	12.82080
q_{4J}	Hz			-22.35	-15.8(18)	-22.35
q_5	MHz	19.28817	19.22179(13)	19.35454	19.4395(13)	
q_{5J}	Hz	-61.81	-62.02(14)	-61.61	-62.79(69)	
$x_{L(44)}$	GHz			146.06	146.06	146.06(11)
$x_{L(45)}$	GHz			5.4117(46)	4.1175(62)	
$x_{L(55)}$	GHz	26.50434(29)	26.03658(70)	26.50434	26.50434	
$d_{JL(44)}$	kHz			-161.83	-161.83	-161.83(13)
$d_{JL(45)}$	kHz			22.97(20)	14.90(20)	
$d_{JL(55)}$	kHz	120.722(36)	120.044(23)	120.723	120.723	
r_{45}	GHz			54.6159(54)	61.007(12)	
r_{45J}	kHz			-398.01(12)	-396.46(29)	
σ_{Fit}	kHz	9.242	8.171	15.958	17.363	20.729
Linien		36	33	42	37	27

A Tafeln

Die Tafeln auf den folgenden Seiten geben die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Rotationsspektren der Moleküle NCCCNC, HCCNC und HCCF in schematischer Form wieder. Bei den Abbildungen handelt es sich um modifizierte Fortrat-Diagramme, d. h., die Rotationsquantenzahl J ist gegen die vereinfachte effektive Rotationskonstante

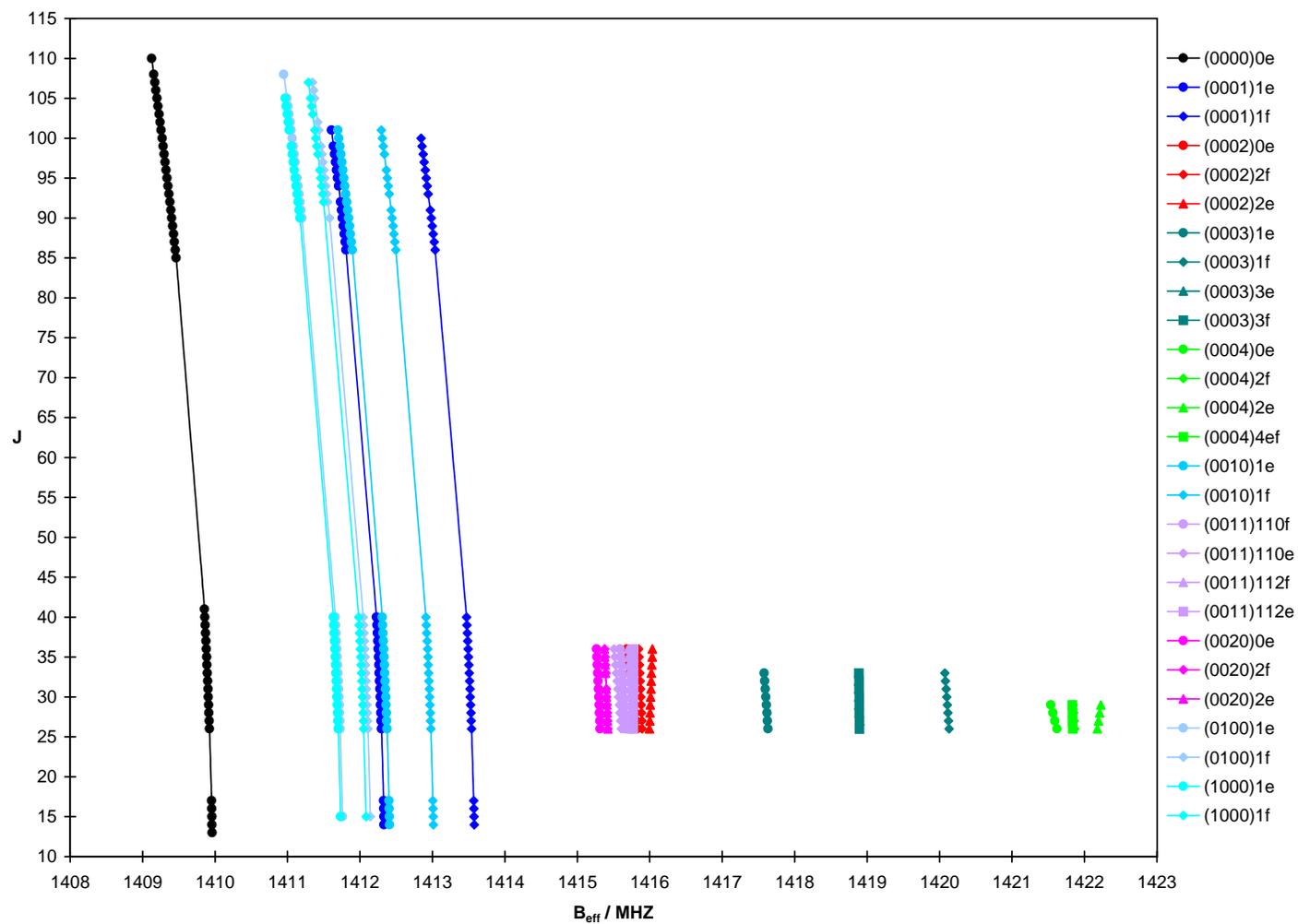
$$B_{\text{eff}} = \frac{\nu_{\text{obs}}}{2(J+1)} \quad (\text{A.1})$$

aufgetragen, wobei ν_{obs} die in MHz angegebene beobachtete Absorptionsfrequenz für den Übergang $J+1 \leftarrow J$ ist.

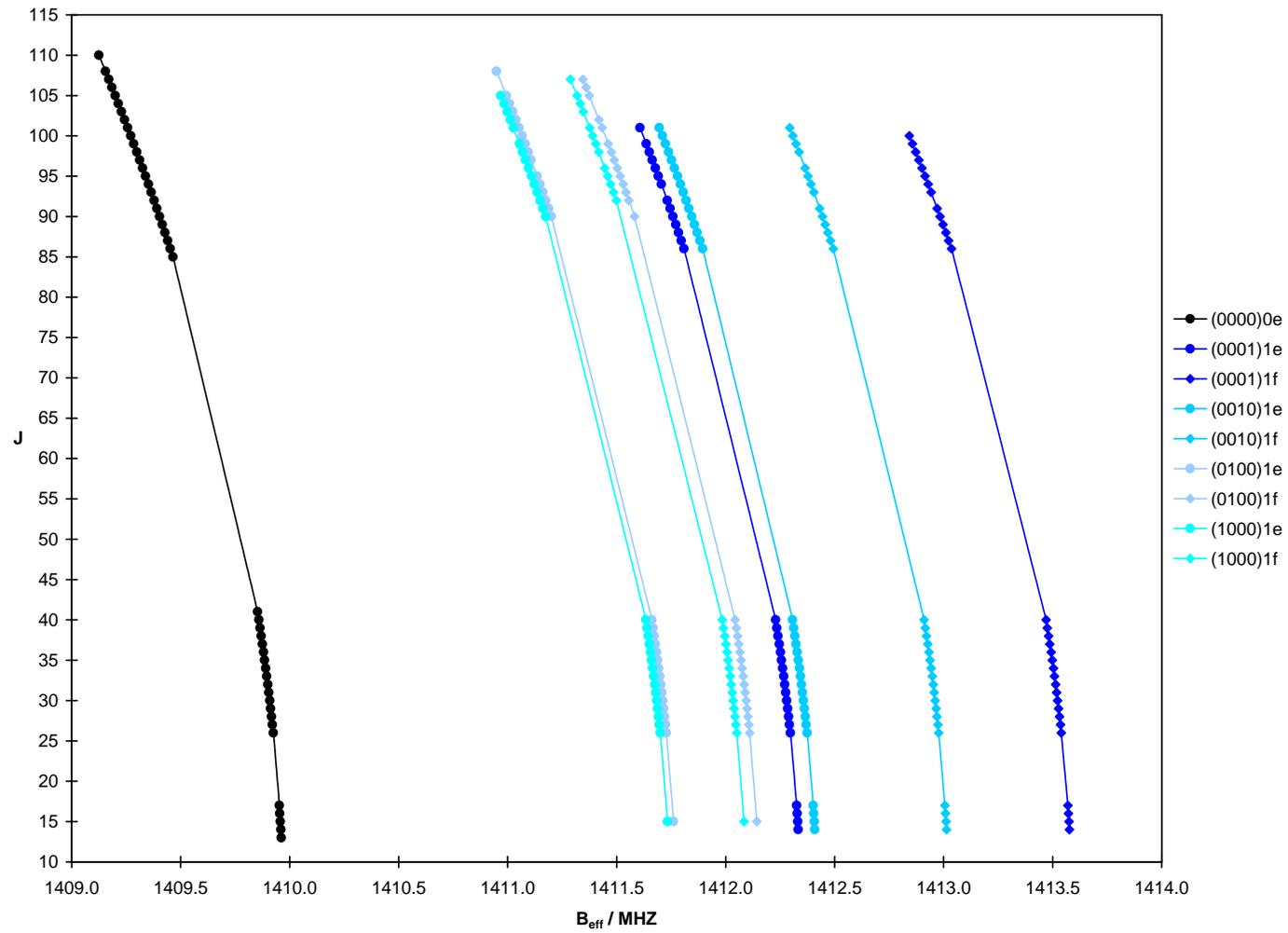
Diese Darstellungsweise ist einerseits sehr hilfreich bei der Analyse der Spektren und vermittelt andererseits einen Eindruck von der Gesamtstruktur des Rotationsspektrums:

- Fallen mehrere Absorptionslinien in einen engen Frequenzbereich, so ist die Zuordnung häufig nicht auf Anhieb möglich. Bei graphischer Darstellung der Frequenzen in Form eines Fortrat-Diagramms wird die Identifikation in den meisten Fällen stark vereinfacht, da die Übergangsfrequenzen eines bestimmten Zustandes, Unterzustandes oder Isotopomers hierbei als Reihe von Punkten erscheinen, die sich mit einer glatten Linie verbinden lassen.
- In einigen Fällen bildet die Zentrifugalverzerrung eine zusätzliche Zuordnungshilfe: Im einfachsten Fall, d. h. bei Schwingungszuständen mit $|\ell_i| = 0 \vee 1$, wird die Krümmung der Kurven im Fortrat-Diagramm nur durch die Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt – parallele Linien symbolisieren deshalb Unterzustände gleicher D - bzw. H -Werte, die folglich zu ein und demselben Schwingungszustand gehören müssen, da die D - und H -Werte unterschiedlicher Schwingungszustände nicht identisch sind. (Die unterschiedlichen Kurvenkrümmungen lassen sich aber ggf. erst bei Wahl eines geeigneten Maßstabes erkennen.)
- Bei höher angeregten Schwingungszuständen treten andere Effekte in den Vordergrund, so daß die Kurven eines Zustandes (die seine verschiedenen Unterzustände beschreiben) nicht mehr parallel verlaufen. Die Fortrat-Auftragung kann aber auch in solchen Fällen bei der Zuordnung hilfreich sein, da die J -Abhängigkeit

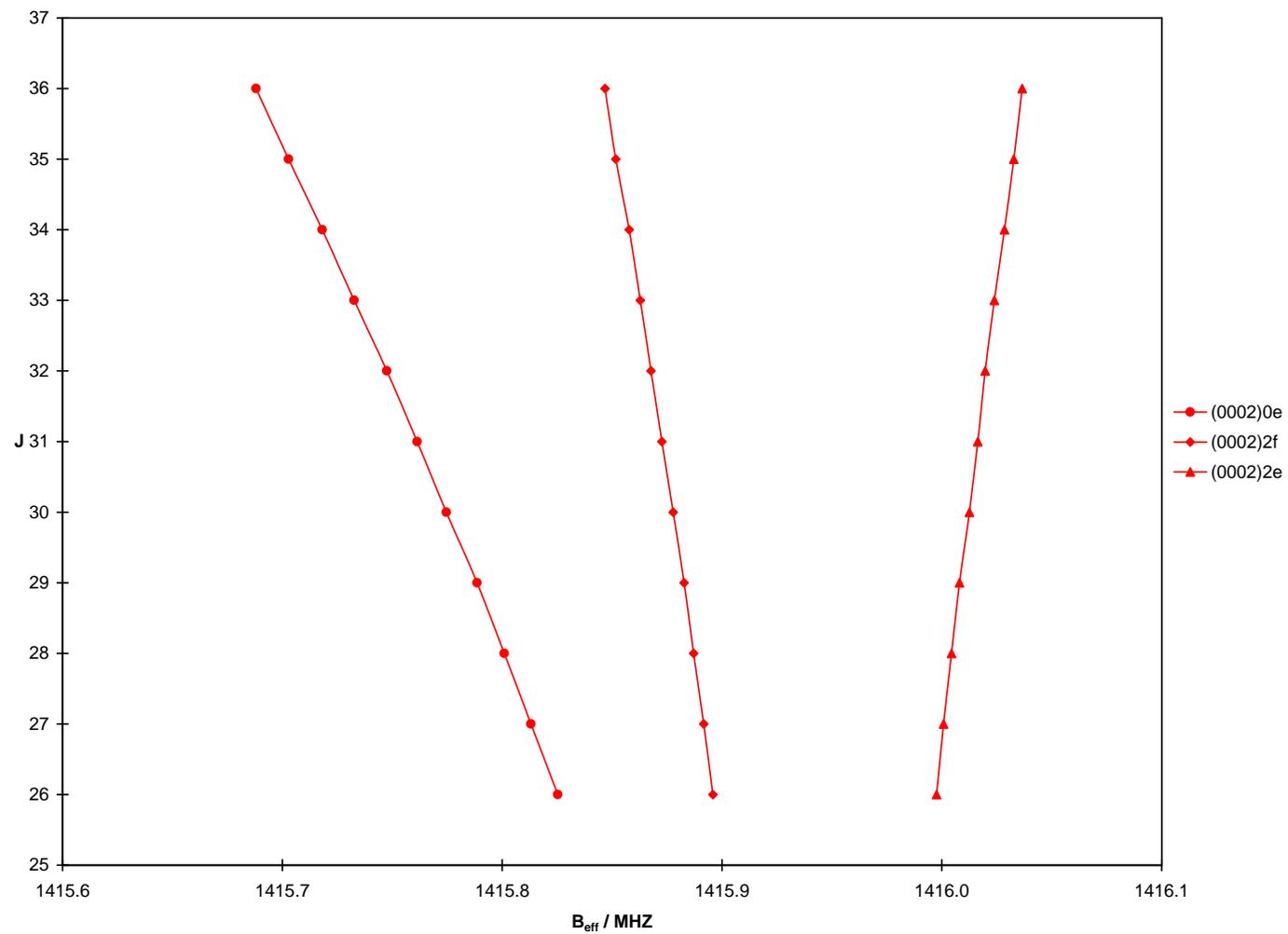
dieser anderen Effekte häufig dazu führt, daß die Kurven der Unterzustände eines Zustandes einander mit sinkendem J immer stärker annähern, während ihr Abstand mit wachsendem J zunimmt.



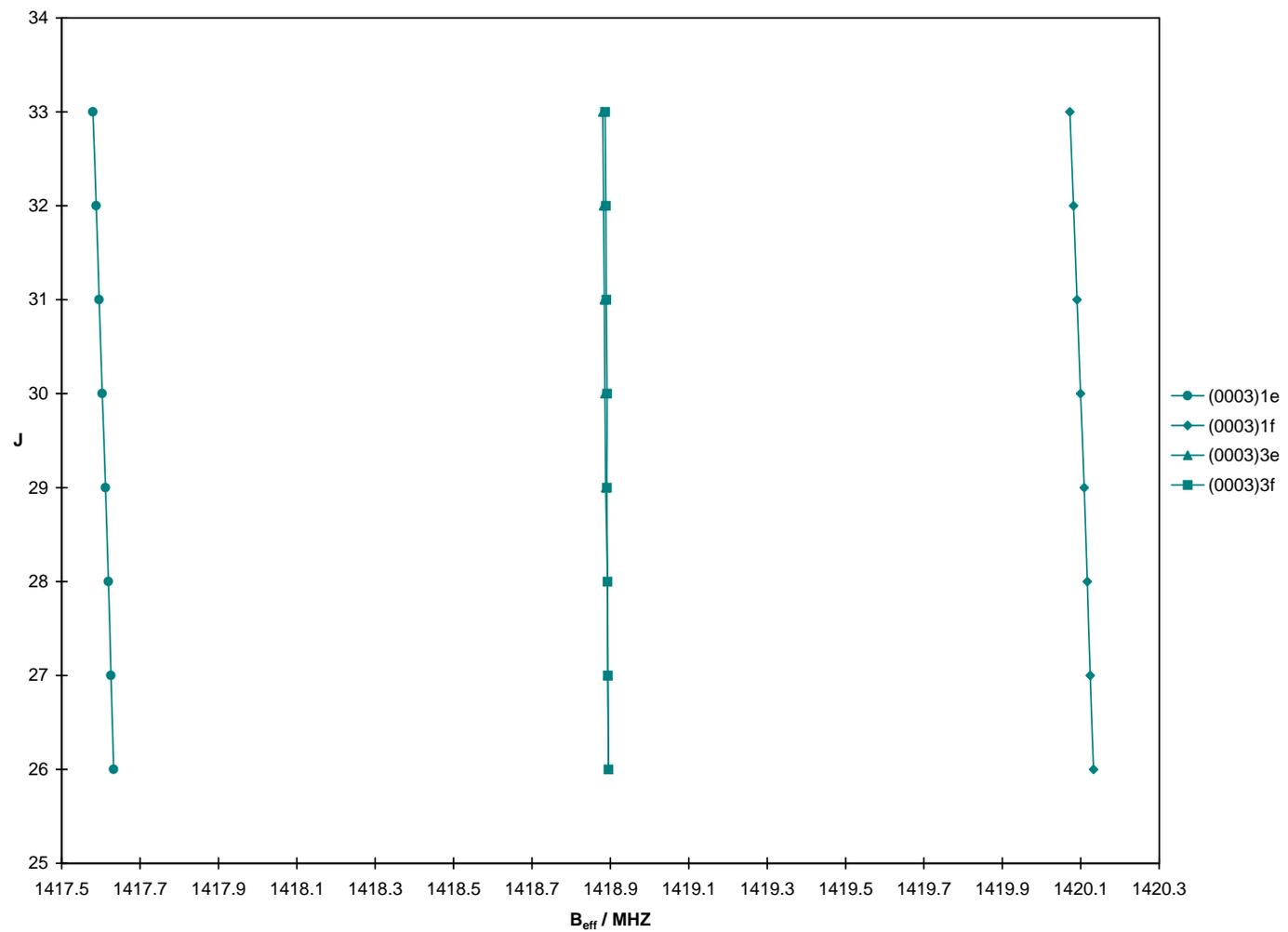
Tafel A.1 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für alle untersuchten Schwingungszustände.



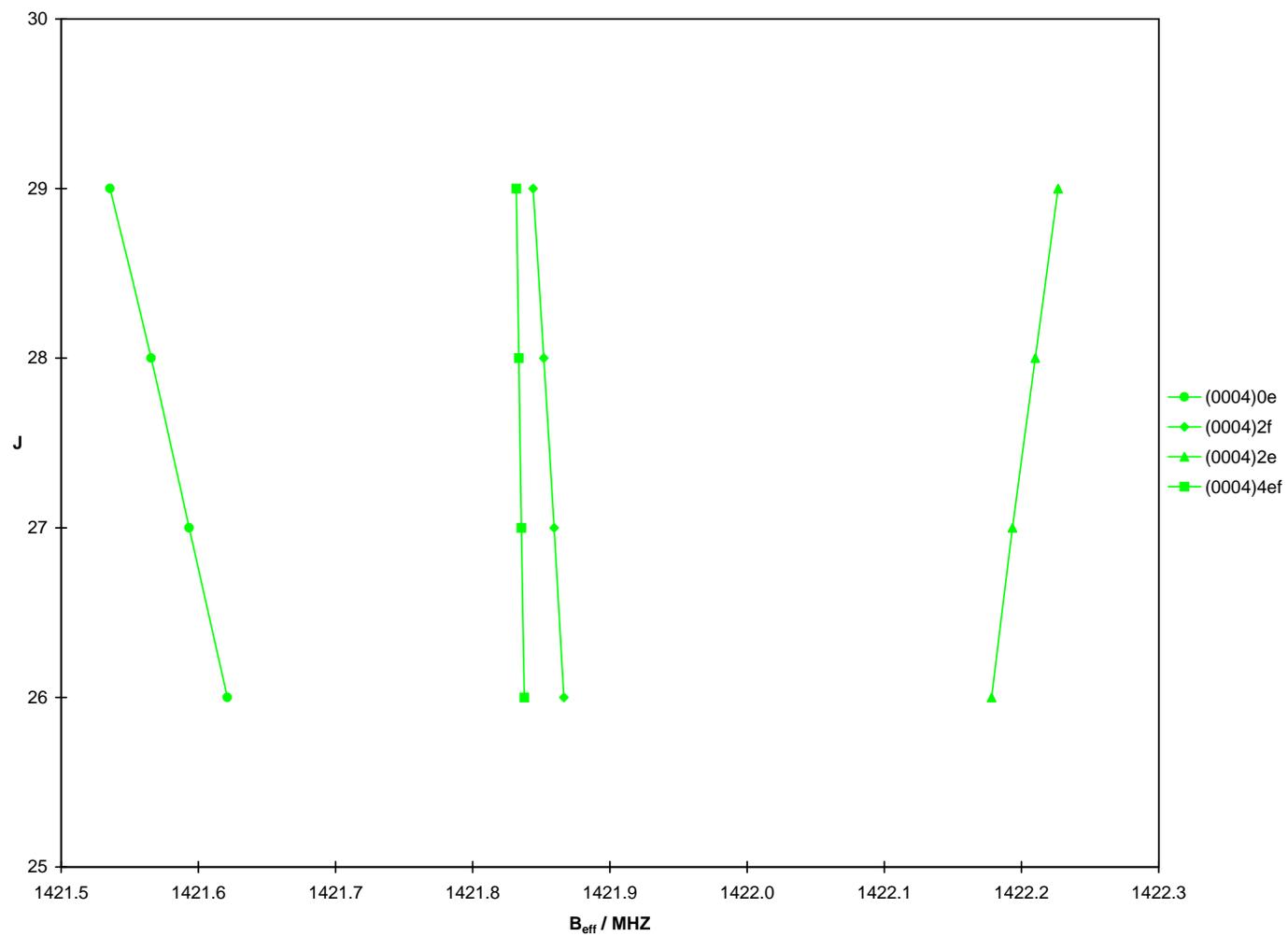
Tafel A.2 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für die Schwingungszustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000).



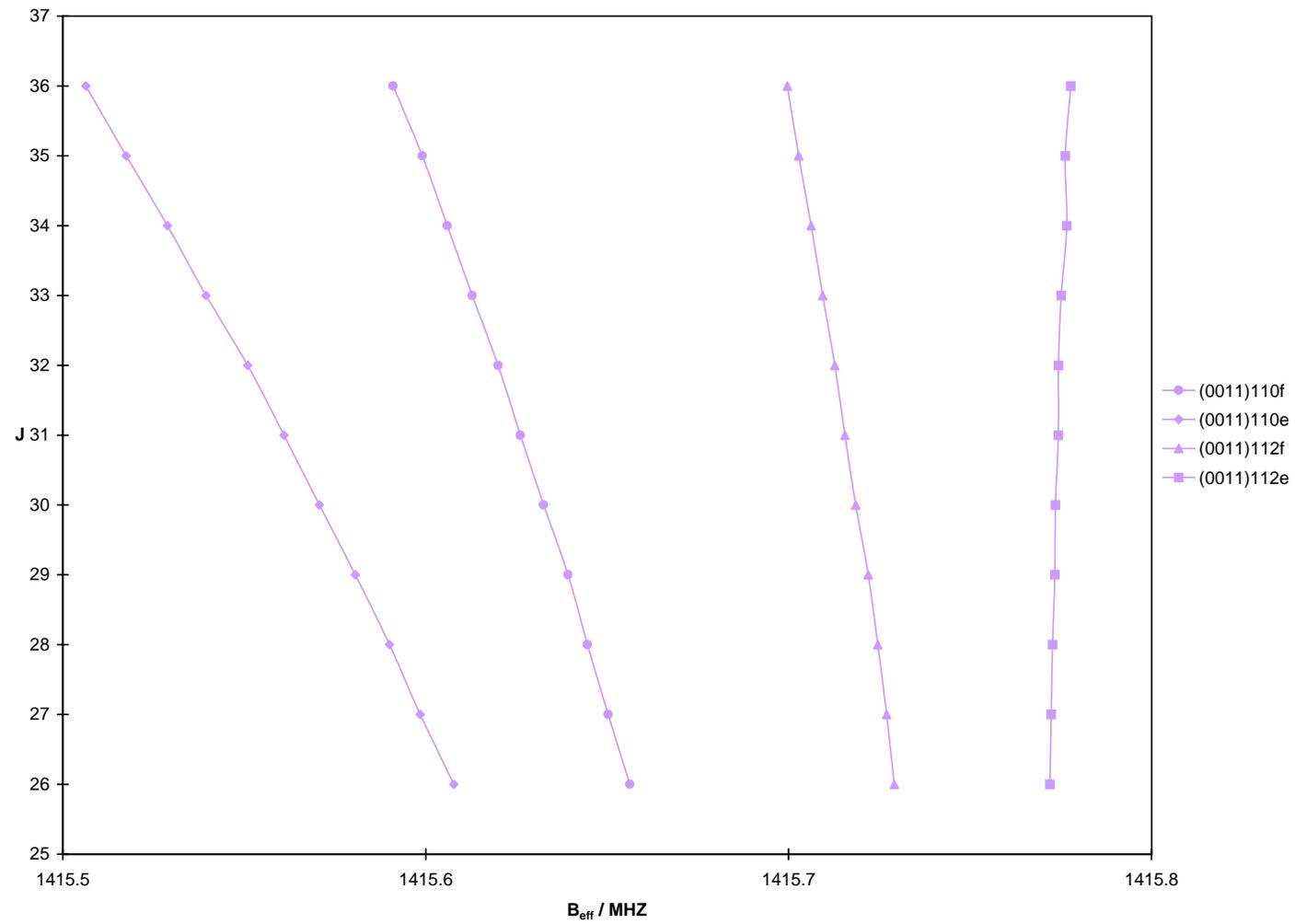
Tafel A.3 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0002).



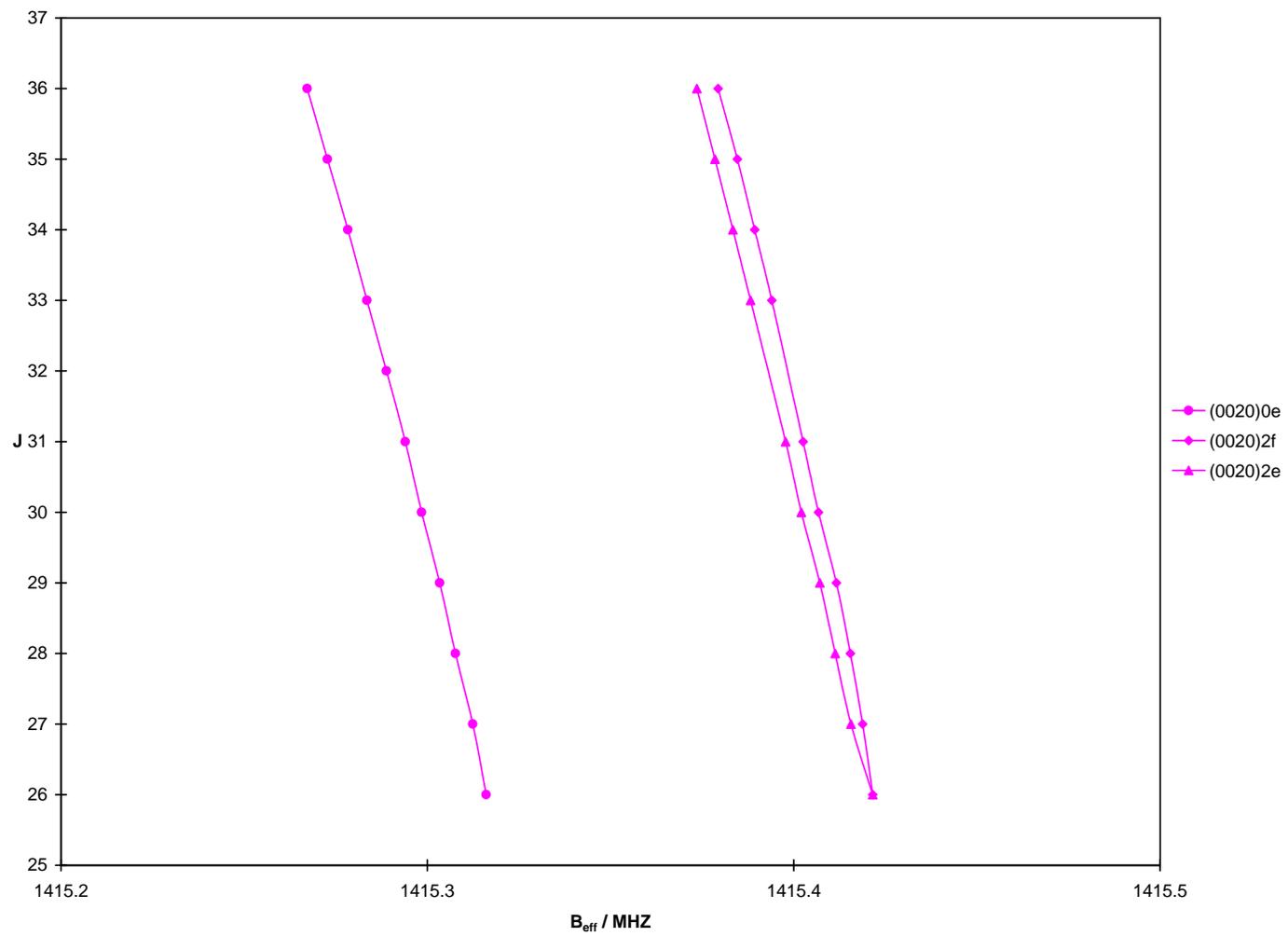
Tafel A.4 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0003).



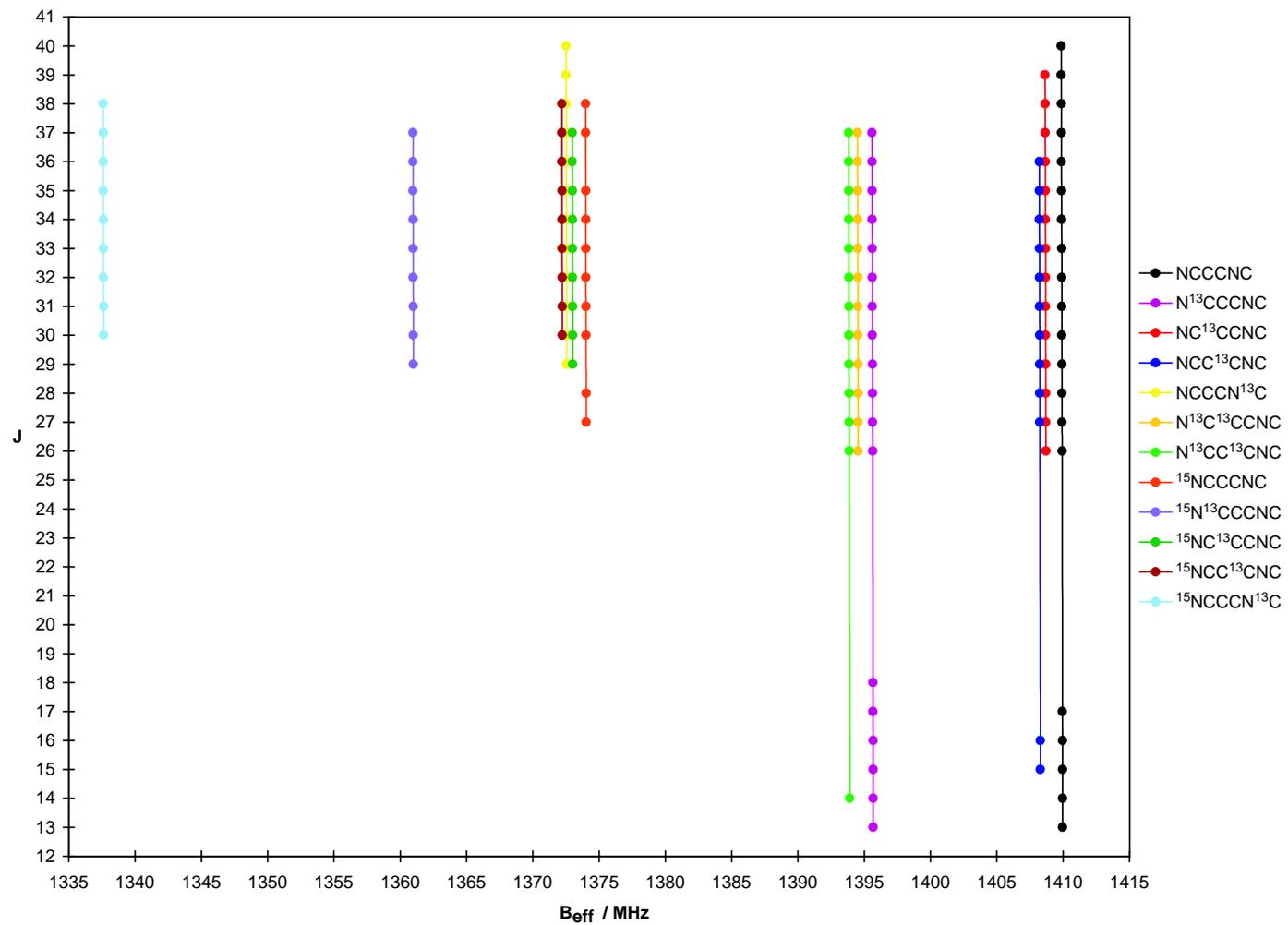
Tafel A.5 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0004).



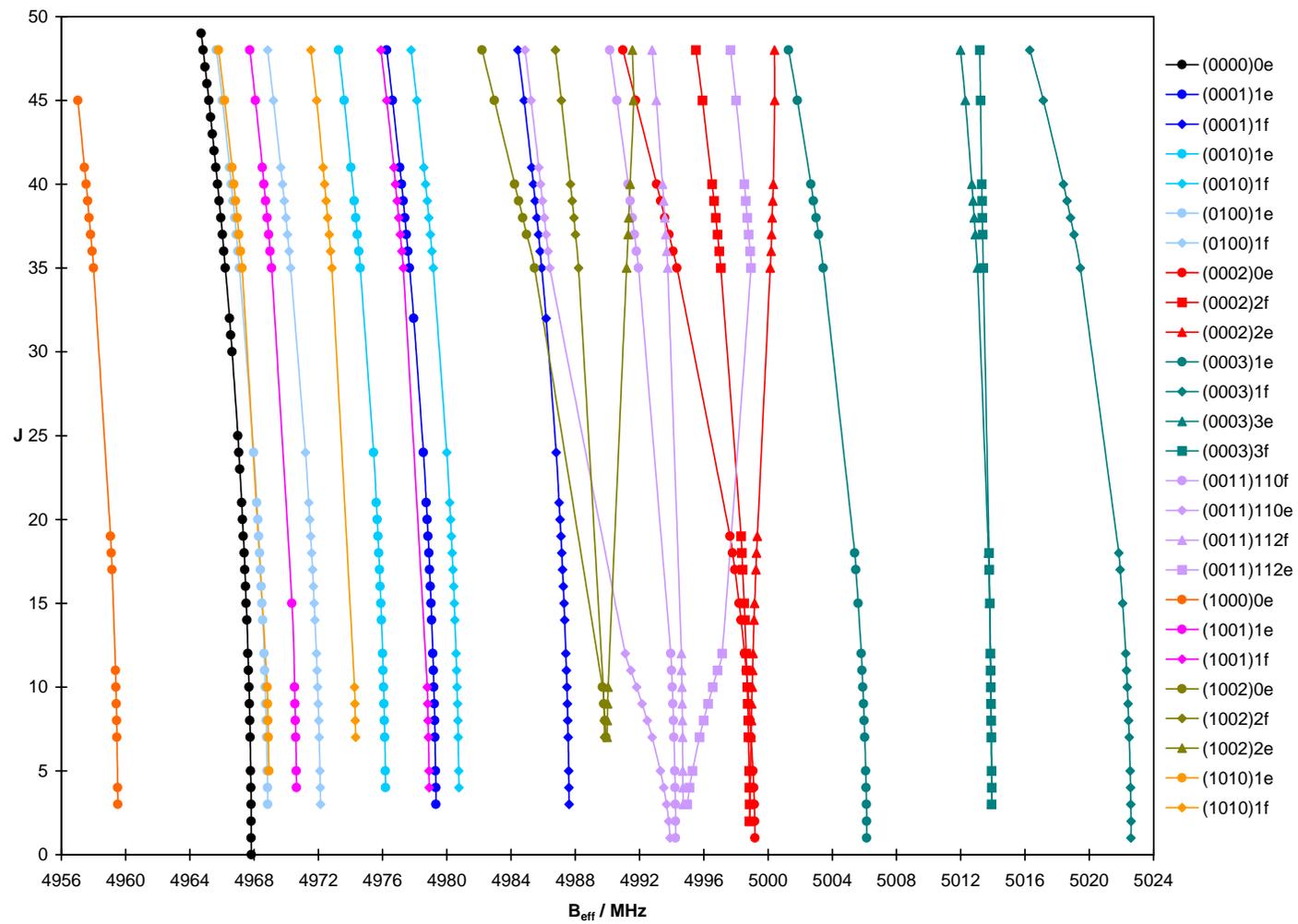
Tafel A.6 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0011).



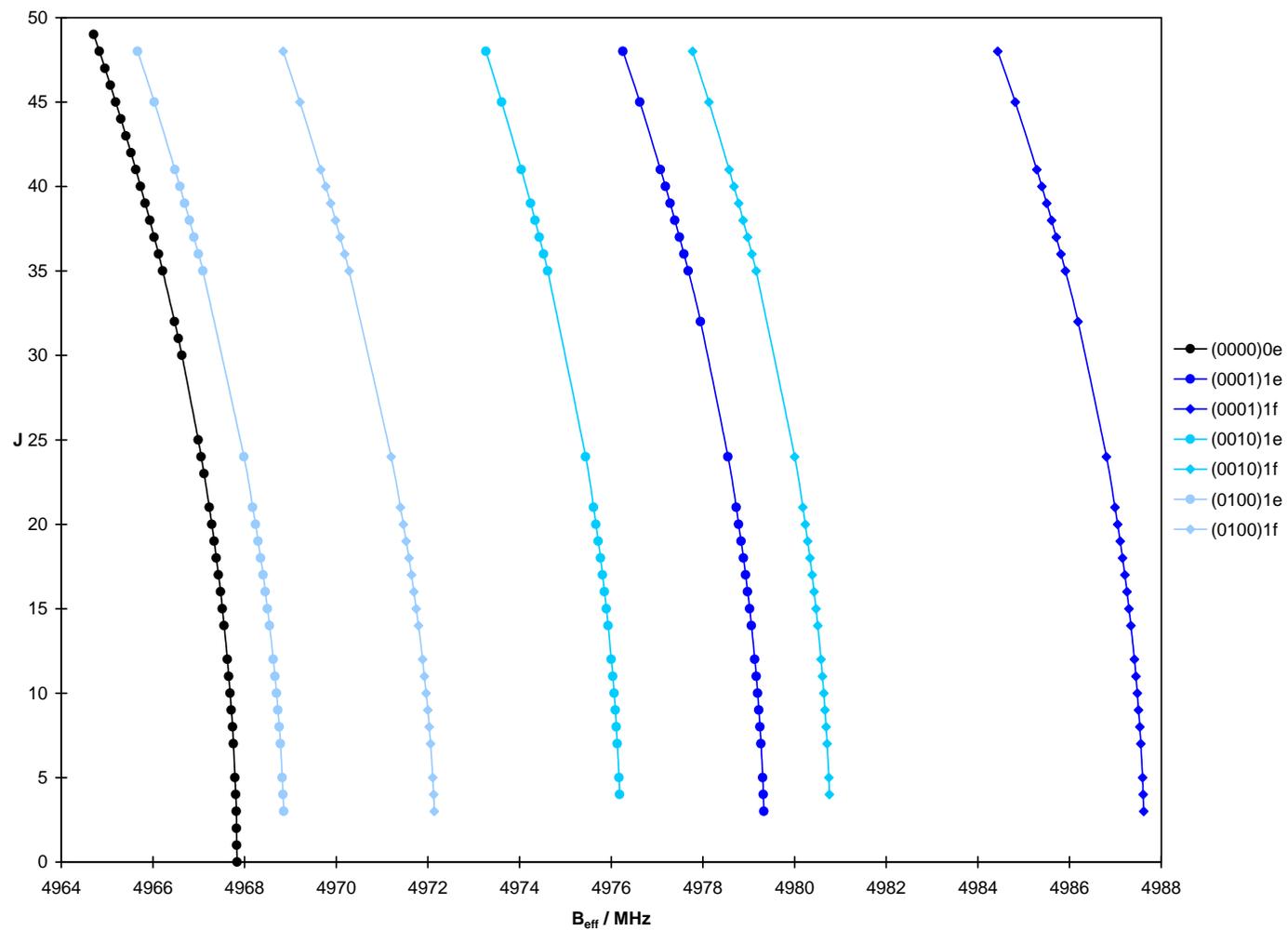
Tafel A.7 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0020).



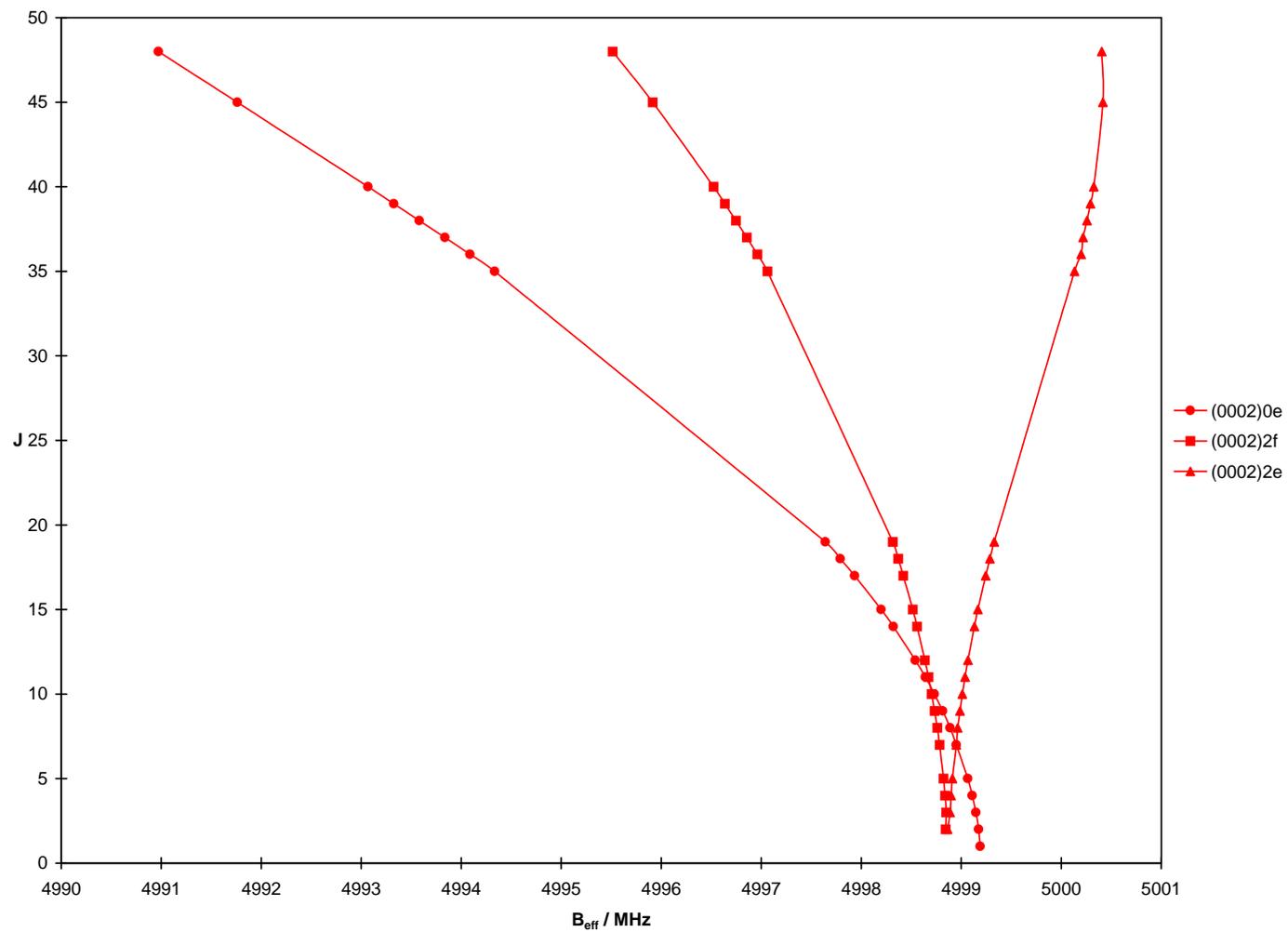
Tafel A.8 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von NCCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungsgrundzustand aller untersuchten Isotopomere.



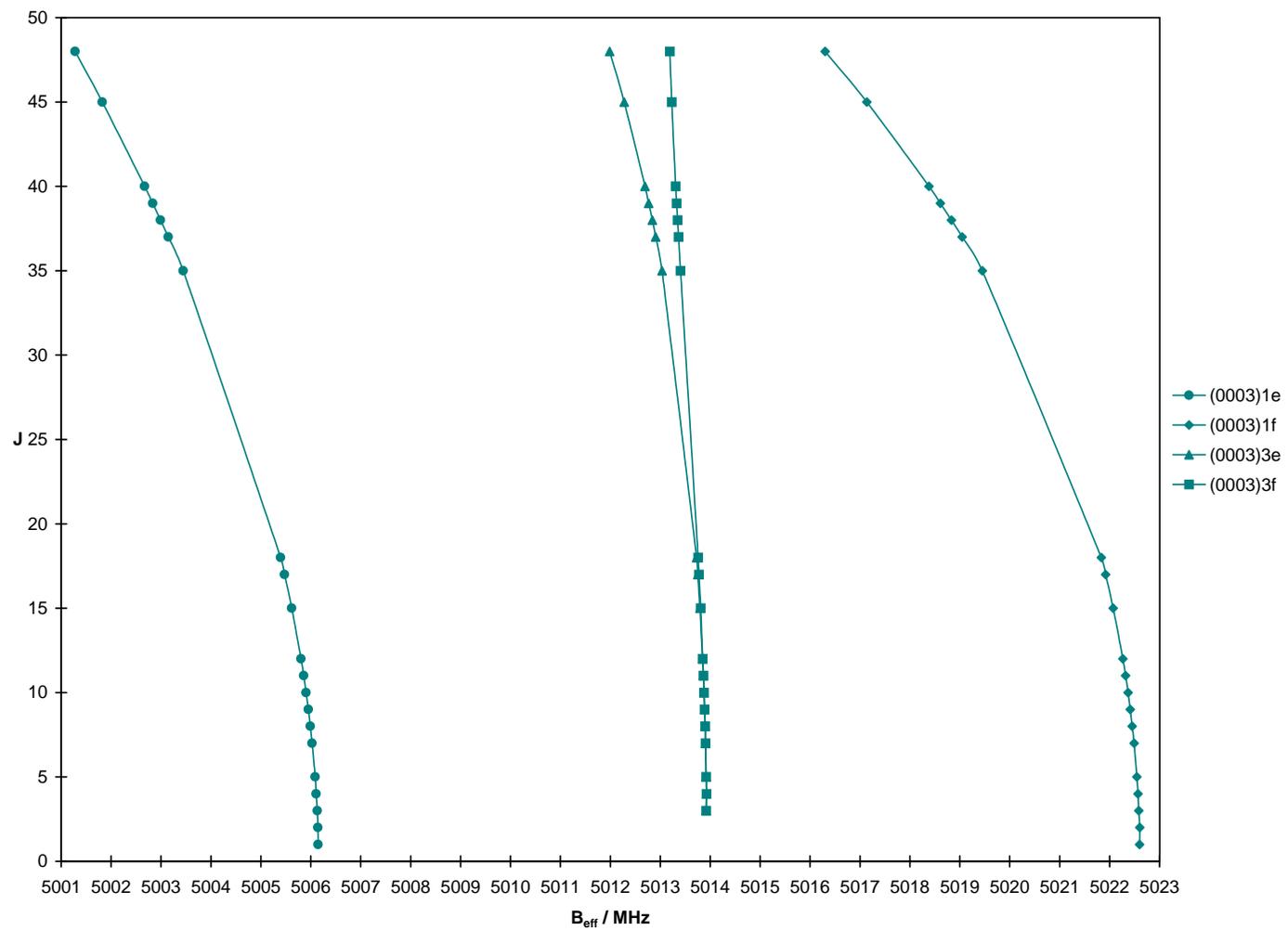
Tafel A.9 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für alle untersuchten Schwingungszustände.



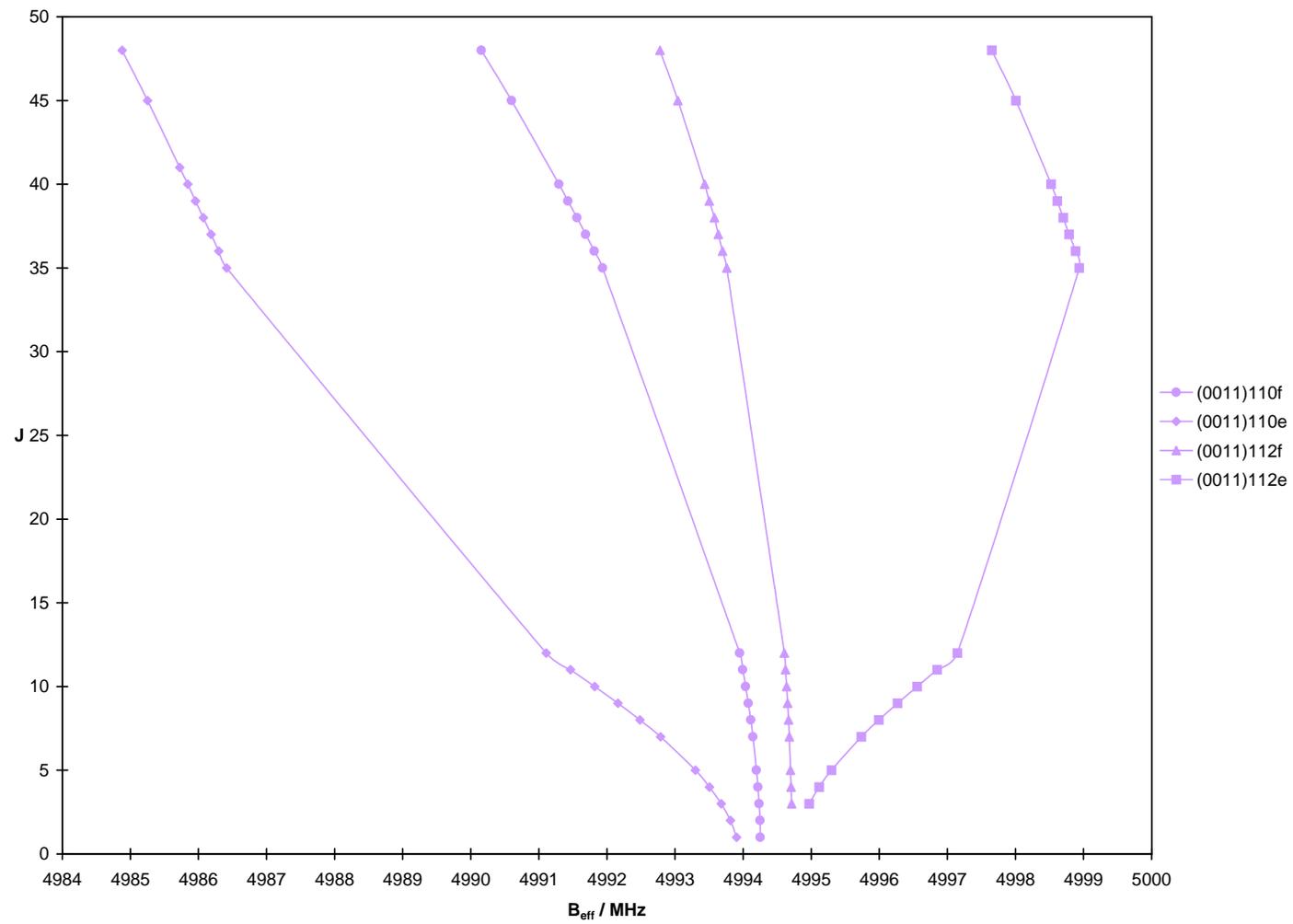
Tafel A.10 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für die Schwingungszustände (0000), (0001), (0010) und (0100).



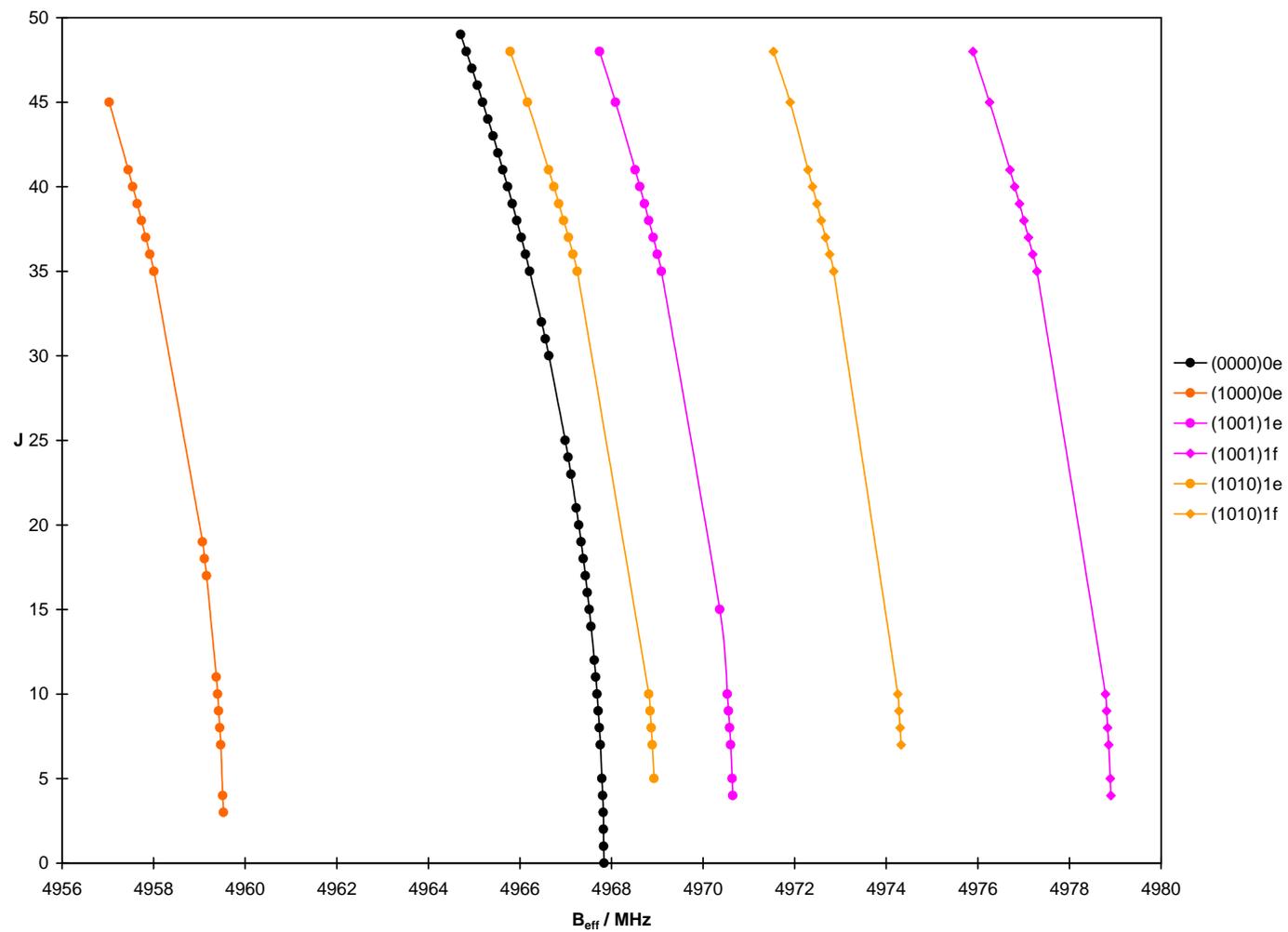
Tafel A.11 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0002).



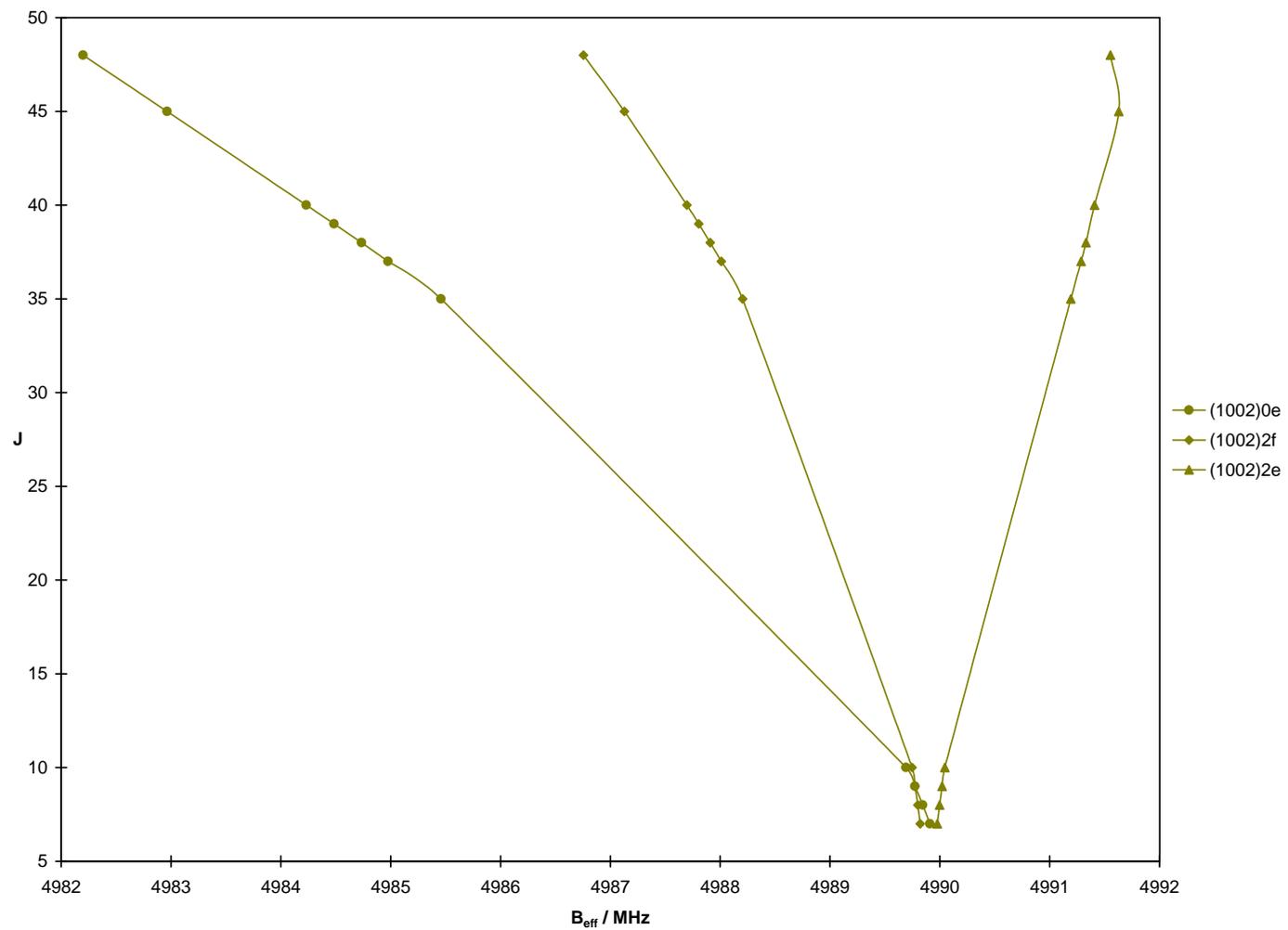
Tafel A.12 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0003).



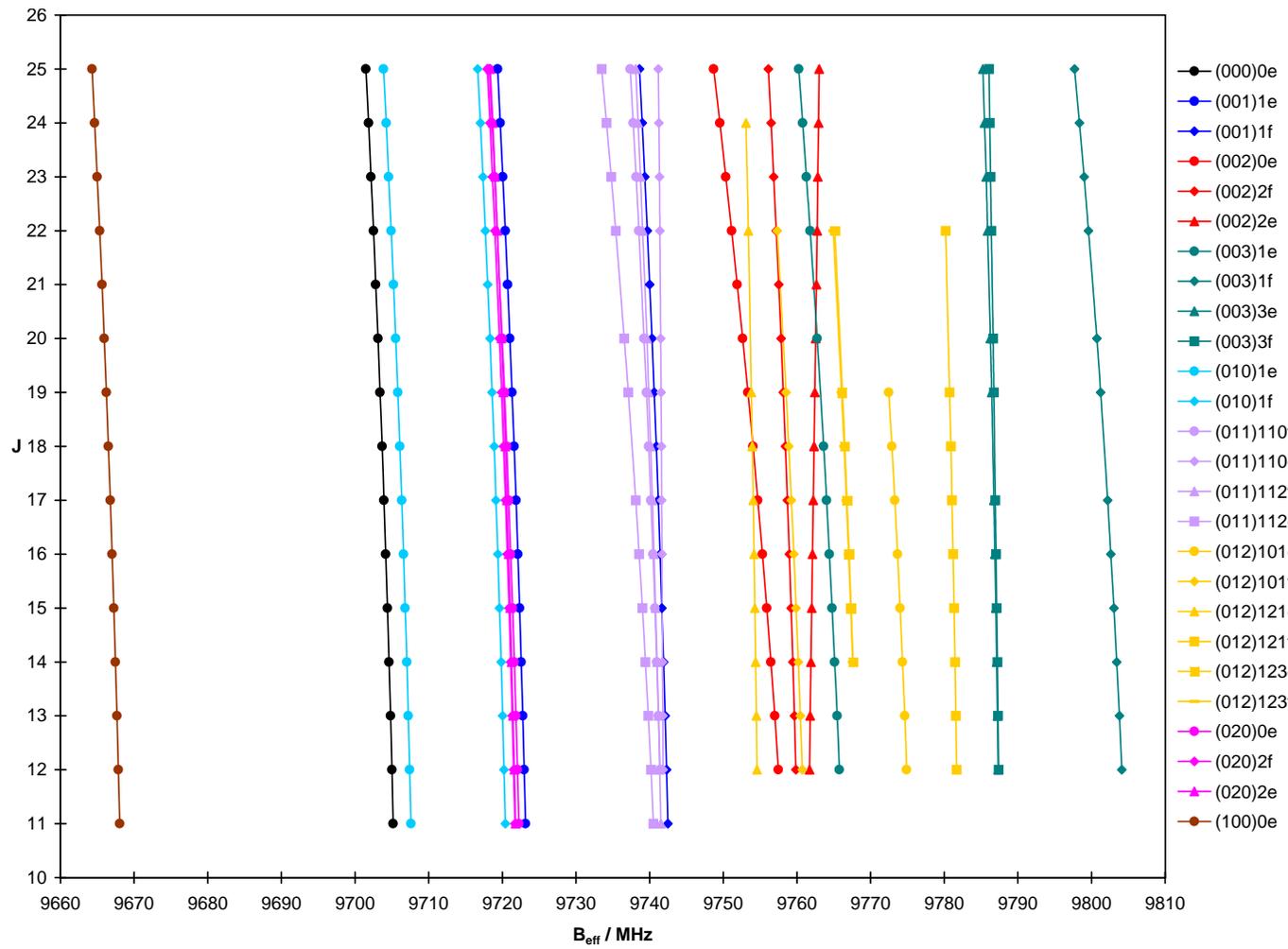
Tafel A.13 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (0011).



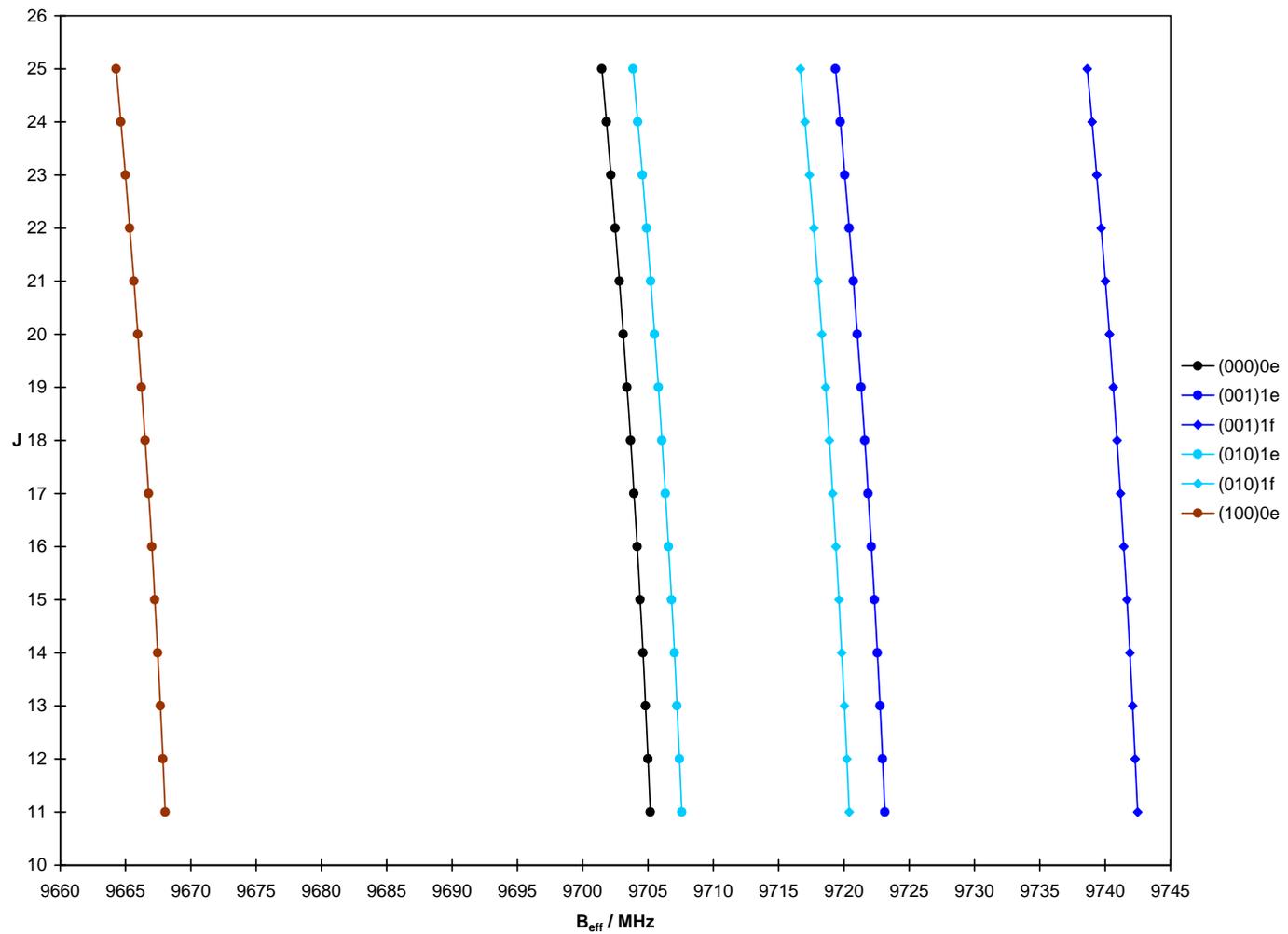
Tafel A.14 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für die Schwingungszustände (0000), (1000), (1001) und (1010).



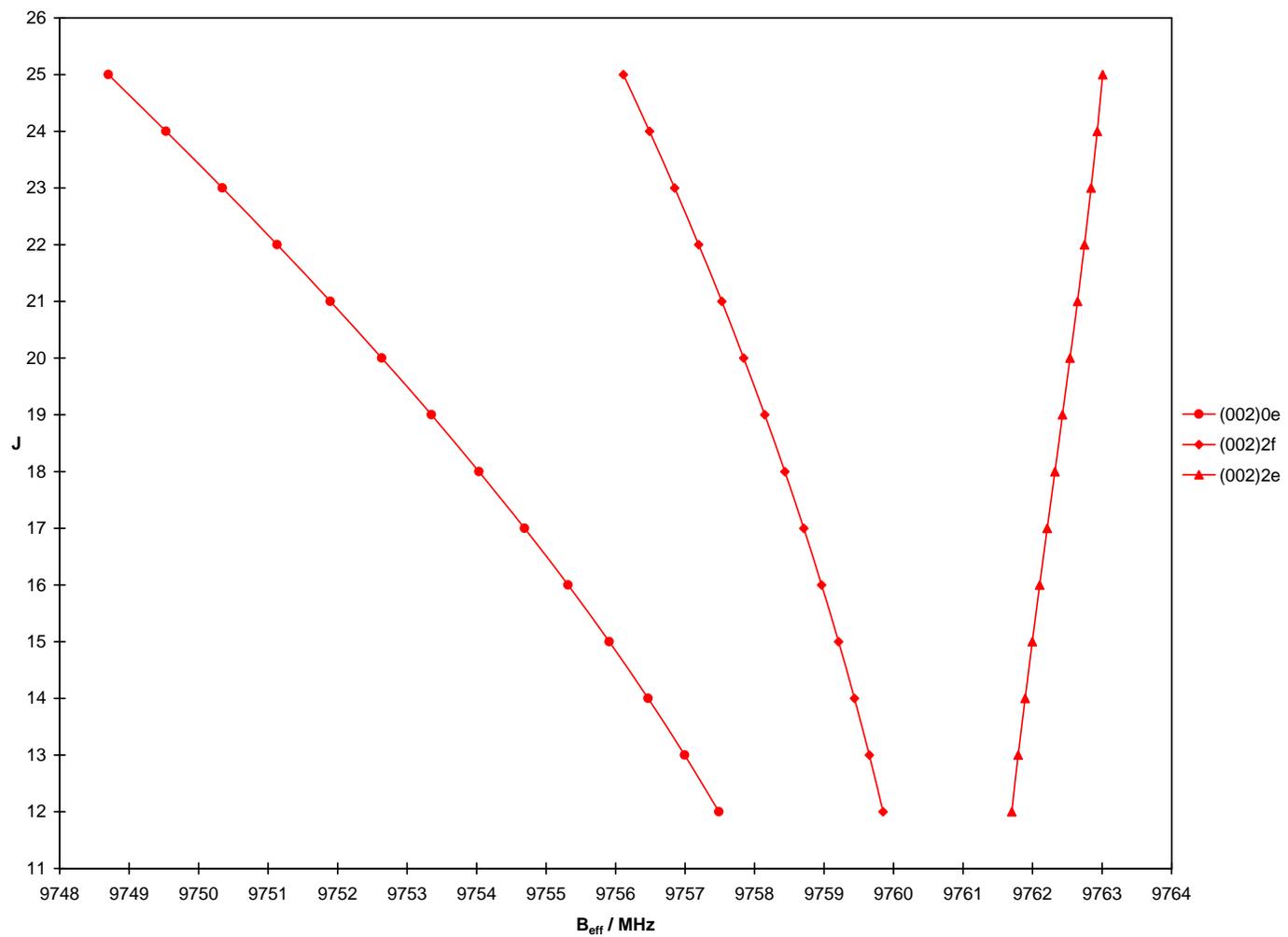
Tafel A.15 Schematische Darstellung des Rotationspektrums von HCCNC: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (1002).



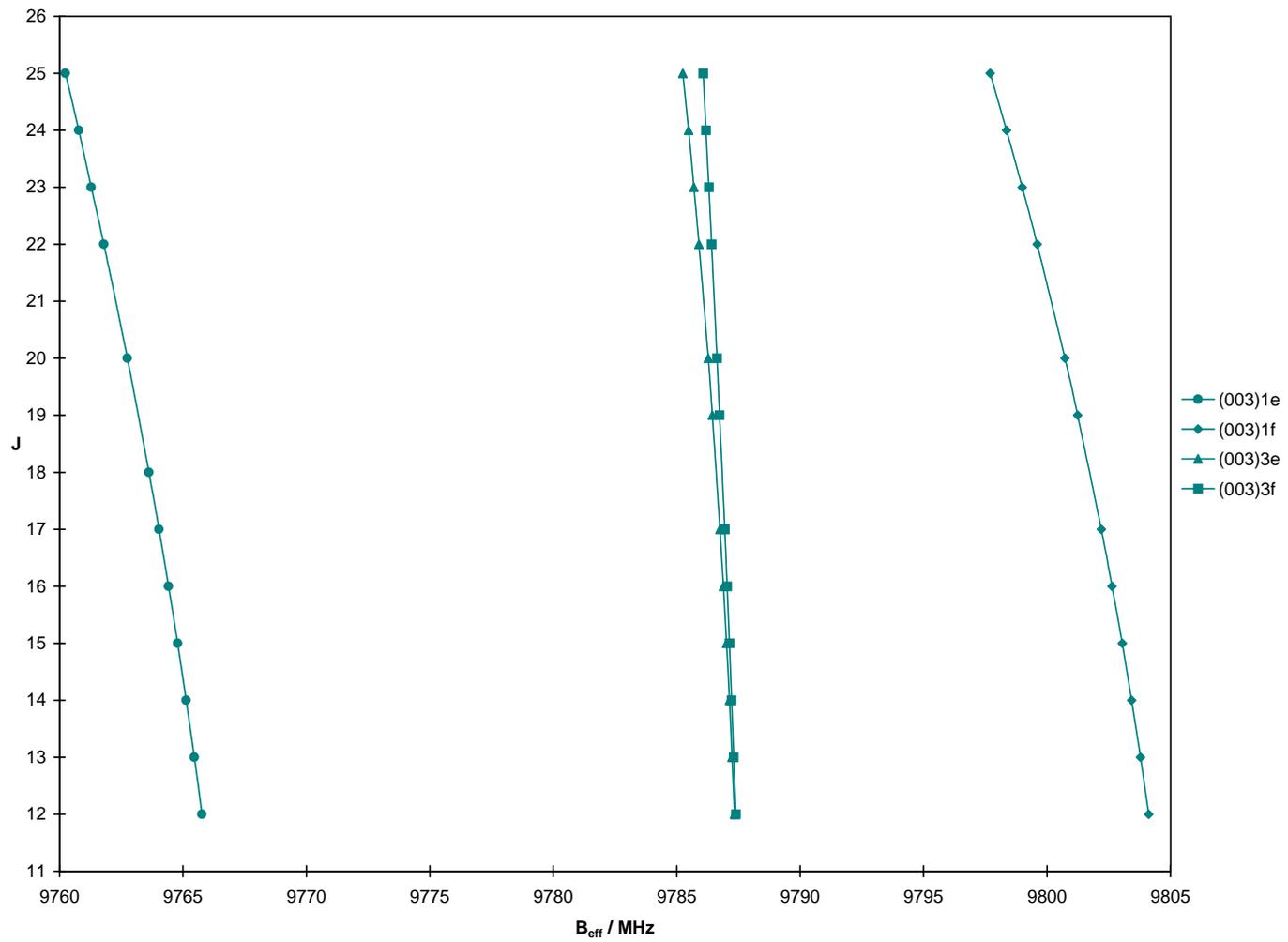
Tafel A.16 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für alle untersuchten Schwingungszustände.



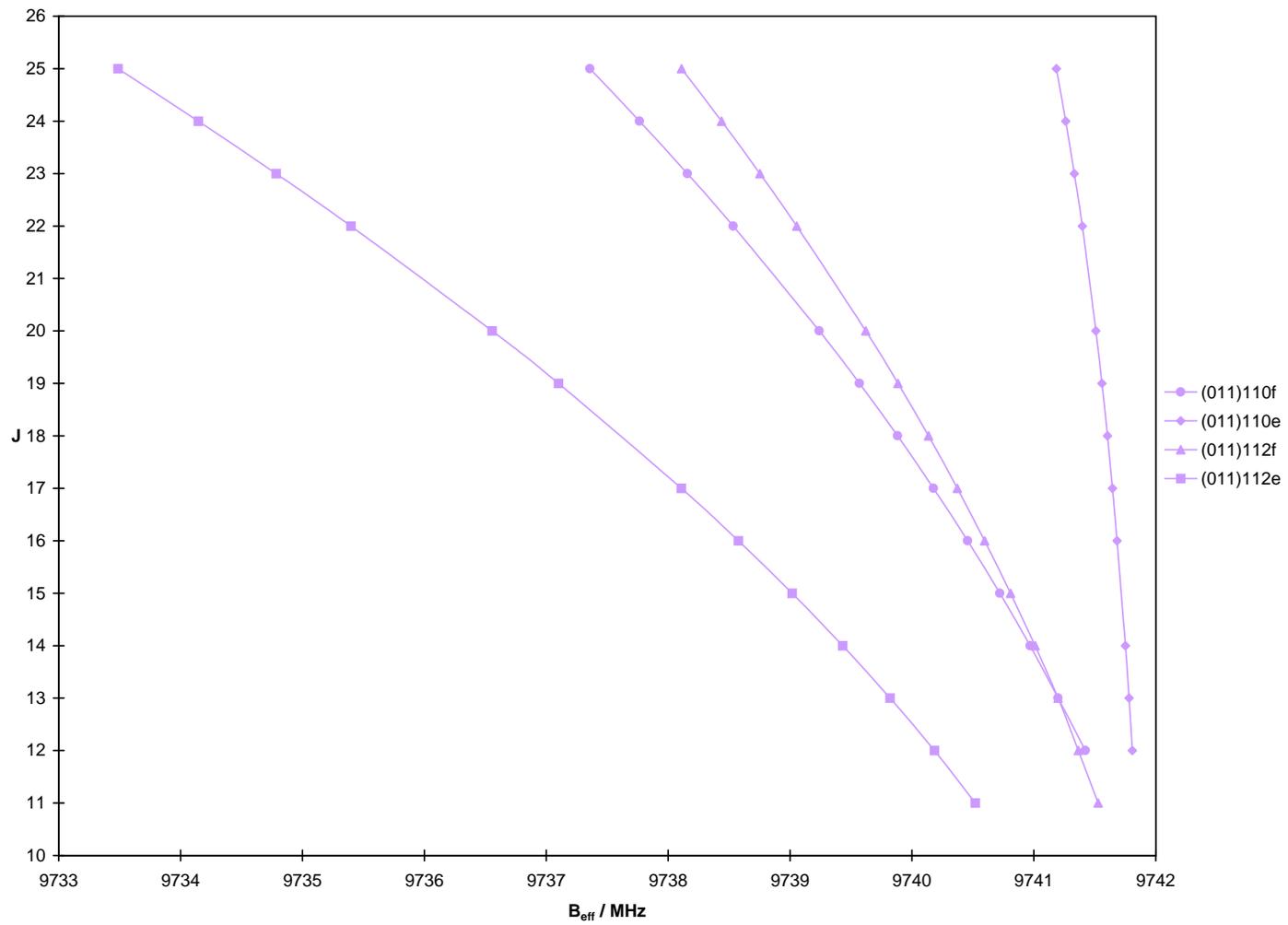
Tafel A.17 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für die Schwingungszustände (000), (001), (010) und (100).



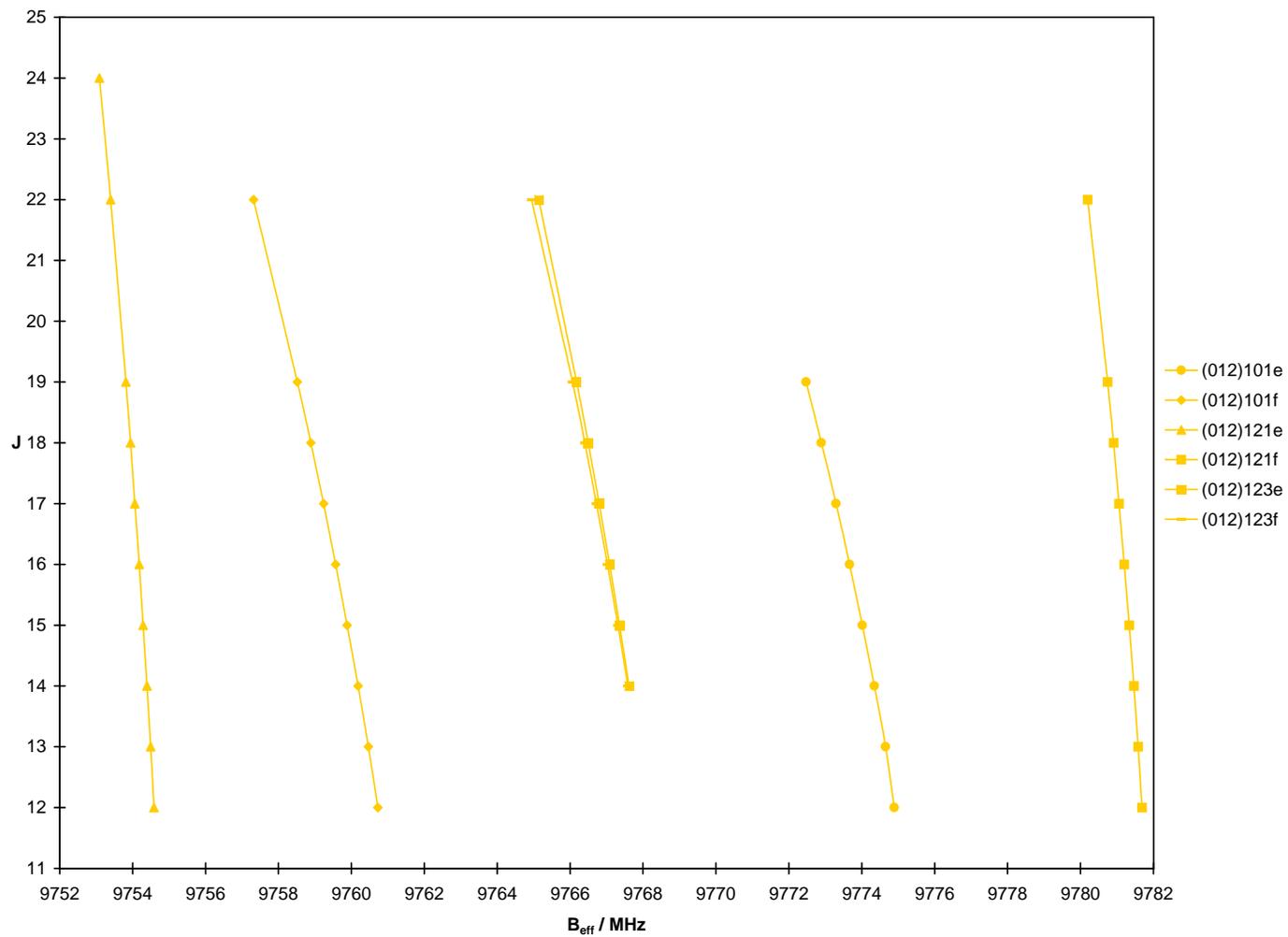
Tafel A.18 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (002).



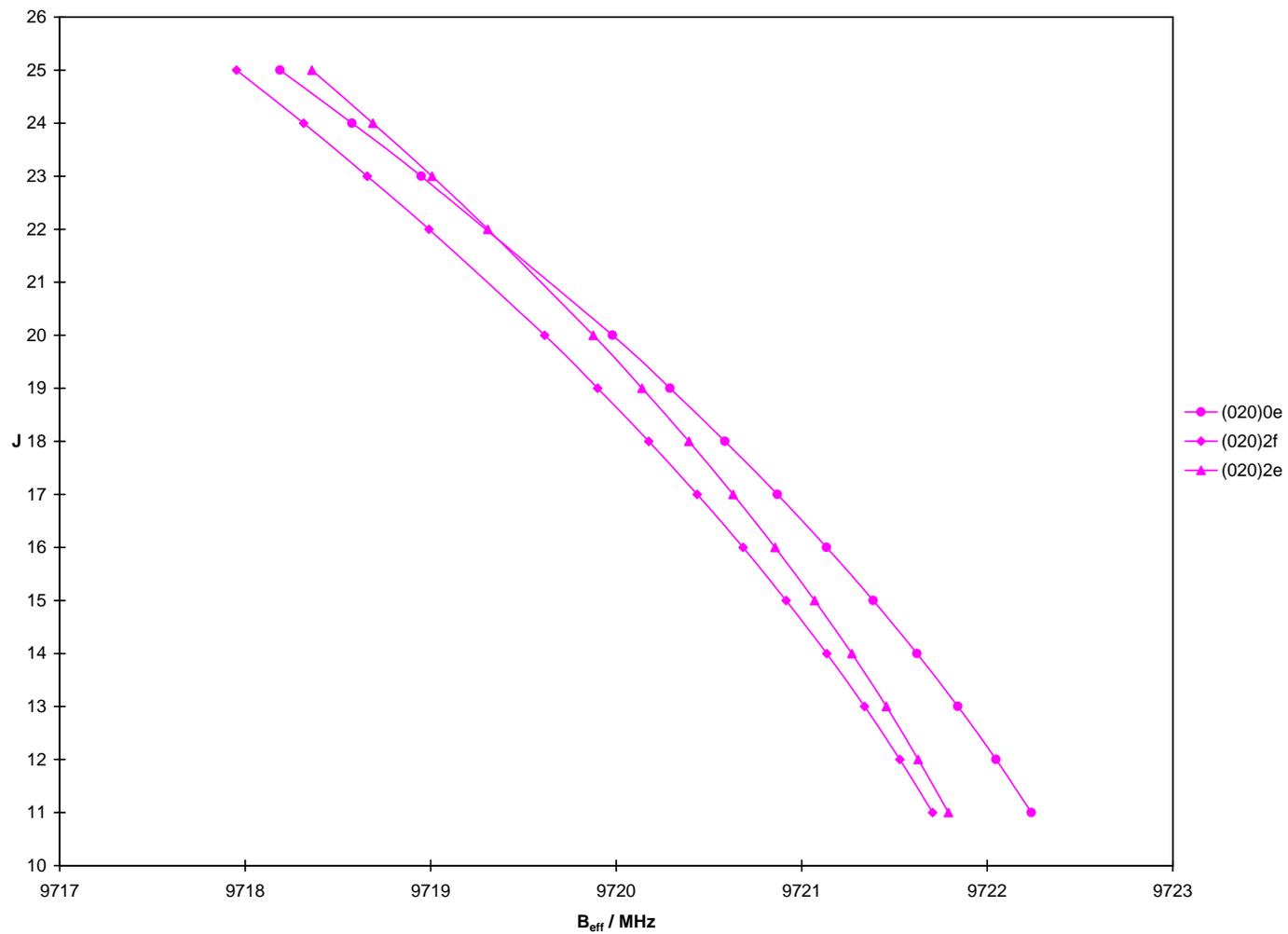
Tafel A.19 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (003).



Tafel A.20 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (011).



Tafel A.21 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (012).



Tafel A.22 Schematische Darstellung des Rotationsspektrums von HCCF: Fortrat-Diagramm für den Schwingungszustand (020).

B Frequenztabellen

In den folgenden Tabellen [B.1](#) bis [B.4](#) sind alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Absorptionsfrequenzen (in MHz) aufgeführt.

Im Falle des HCCNC-Moleküls werden diejenigen Übergänge, die ausschließlich in der *global analysis* [78] Verwendung gefunden haben, in der Frequenztafel [B.3](#) dieser Arbeit nicht genannt (vgl. auch die Seiten [79](#) und [84](#)).

In den Tabellen [B.1](#), [B.3](#) und [B.4](#) bezeichnen die Einträge der ersten Spalte jeweils den Schwingungszustand und die der zweiten („Sym“) den ℓ -Unterzustand. Nähere Einzelheiten zu der hierbei verwendeten Nomenklatur sind Anhang [E](#) zu entnehmen.

In Tabelle [B.2](#) entfallen diese Angaben, da die NCCCNC-Isotopomere ausschließlich im Schwingungsgrundzustand untersucht wurden.

In den Tabellenköpfen steht ν_{obs} für die beobachtete Absorptionsfrequenz (engl. *observed*), ν_{calc} für die mit den angepaßten Parametern berechnete (engl. *calculated*) und $\Delta\nu$ für die Differenz $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$.

Mit J ist stets die Rotationsquantenzahl des (unteren) Startniveaus für den Übergang $J + 1 \leftarrow J$ gemeint.

Ein Stern (*) am Ende einer Zeile hat die Bedeutung, daß die betreffende Frequenz zwar gemessen und eindeutig einem Rotationsübergang zugeordnet wurde, daß sie aber in der Anpassungsrechnung nicht berücksichtigt wurde. Der Grund hierfür kann eine stark asymmetrische Linienform oder ein zu kleines Signal/Rauschen-Verhältnis sein; in den meisten Fällen ist jedoch das Auftreten von Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen in den betreffenden J -Bereichen der Grund für eine Ausklammerung bestimmter Übergänge.

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer)

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0000)	0e	13	39478.935	39478.929	0.006
(0000)	0e	14	42298.793	42298.792	0.001
(0000)	0e	15	45118.637	45118.643	-0.006
(0000)	0e	16	47938.476	47938.481	-0.005
(0000)	0e	17	50758.300	50758.304	-0.004
(0000)	0e	26	76135.949	76135.945	0.004
(0000)	0e	27	78955.586	78955.582	0.004
(0000)	0e	28	81775.199	81775.196	0.003
(0000)	0e	29	84594.786	84594.786	0.000
(0000)	0e	30	87414.353	87414.351	0.002
(0000)	0e	31	90233.890	90233.890	0.000
(0000)	0e	32	93053.407	93053.403	0.004
(0000)	0e	33	95872.890	95872.888	0.002
(0000)	0e	34	98692.341	98692.345	-0.004
(0000)	0e	35	101511.768	101511.773	-0.005
(0000)	0e	36	104331.169	104331.172	-0.003
(0000)	0e	37	107150.541	107150.539	0.002
(0000)	0e	38	109969.878	109969.875	0.003
(0000)	0e	39	112789.175	112789.179	-0.004
(0000)	0e	40	115608.448	115608.450	-0.002
(0000)	0e	41	118427.688	118427.687	0.001
(0000)	0e	85	242427.916	242427.910	0.006
(0000)	0e	86	245244.757	245244.762	-0.005
(0000)	0e	87	248061.537	248061.542	-0.005
(0000)	0e	88	250878.247	250878.249	-0.002
(0000)	0e	89	253694.887	253694.883	0.004
(0000)	0e	90	256511.438	256511.442	-0.004
(0000)	0e	91	259327.930	259327.926	0.004
(0000)	0e	92	262144.338	262144.334	0.004
(0000)	0e	93	264960.660	264960.665	-0.005
(0000)	0e	94	267776.924	267776.919	0.005
(0000)	0e	95	270593.096	270593.094	0.002
(0000)	0e	96	273409.189	273409.189	0.000
(0000)	0e	97	276225.199	276225.204	-0.005
(0000)	0e	98	279041.146	279041.138	0.008
(0000)	0e	99	281856.995	281856.991	0.004

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0000)	0e	100	284672.763	284672.761	0.002
(0000)	0e	101	287488.447	287488.447	0.000
(0000)	0e	102	290304.043	290304.049	-0.006
(0000)	0e	103	293119.563	293119.566	-0.003
(0000)	0e	104	295934.991	295934.996	-0.005
(0000)	0e	105	298750.335	298750.341	-0.006
(0000)	0e	106	301565.596	301565.597	-0.001
(0000)	0e	107	304380.771	304380.765	0.006
(0000)	0e	108	307195.845	307195.844	0.001
(0000)	0e	110	312825.733	312825.731	0.002
(0001)	1e	14	42369.990	42369.994	-0.004
(0001)	1e	15	45194.588	45194.589	-0.001
(0001)	1e	16	48019.170	48019.171	-0.001
(0001)	1e	17	50843.734	50843.738	-0.004
(0001)	1e	26	76264.047	76264.046	0.001
(0001)	1e	27	79088.424	79088.421	0.003
(0001)	1e	28	81912.767	81912.771	-0.004
(0001)	1e	29	84737.096	84737.097	-0.001
(0001)	1e	30	87561.396	87561.397	-0.001
(0001)	1e	31	90385.664	90385.670	-0.006
(0001)	1e	32	93209.919	93209.916	0.003
(0001)	1e	33	96034.139	96034.134	0.005
(0001)	1e	34	98858.321	98858.322	-0.001
(0001)	1e	35	101682.482	101682.481	0.001
(0001)	1e	36	104506.607	104506.609	-0.002
(0001)	1e	37	107330.699	107330.705	-0.006
(0001)	1e	38	110154.770	110154.768	0.002
(0001)	1e	39	112978.805	112978.798	0.007
(0001)	1e	40	115802.791	115802.794	-0.003
(0001)	1e	86	245654.800	245654.803	-0.003
(0001)	1e	87	248476.229	248476.226	0.003
(0001)	1e	88	251297.577	251297.573	0.004
(0001)	1e	89	254118.853	254118.845	0.008
(0001)	1e	90	256940.032	256940.040	-0.008
(0001)	1e	91	259761.157	259761.157	0.000
(0001)	1e	92	262582.200	262582.195	0.005

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0001)	1e	94	268224.037	268224.033	0.004
(0001)	1e	95	271044.836	271044.831	0.005
(0001)	1e	96	273865.542	273865.546	-0.004
(0001)	1e	97	276686.172	276686.179	-0.007
(0001)	1e	98	279506.730	279506.728	0.002
(0001)	1e	99	282327.188	282327.193	-0.005
(0001)	1e	101	287967.863	287967.865	-0.002
(0001)	1f	14	42407.316	42407.312	0.004
(0001)	1f	15	45234.395	45234.393	0.002
(0001)	1f	16	48061.460	48061.460	0.000
(0001)	1f	17	50888.515	50888.512	0.003
(0001)	1f	26	76331.157	76331.156	0.001
(0001)	1f	27	79158.013	79158.008	0.005
(0001)	1f	28	81984.840	81984.836	0.004
(0001)	1f	29	84811.642	84811.639	0.003
(0001)	1f	30	87638.412	87638.415	-0.003
(0001)	1f	31	90465.161	90465.163	-0.002
(0001)	1f	32	93291.880	93291.883	-0.003
(0001)	1f	33	96118.573	96118.574	-0.001
(0001)	1f	34	98945.239	98945.235	0.004
(0001)	1f	35	101771.859	101771.865	-0.006
(0001)	1f	36	104598.464	104598.463	0.001
(0001)	1f	37	107425.024	107425.028	-0.004
(0001)	1f	38	110251.559	110251.560	-0.001
(0001)	1f	39	113078.057	113078.057	0.000
(0001)	1f	40	115904.524	115904.519	0.005
(0001)	1f	86	245868.263	245868.269	-0.006
(0001)	1f	87	248692.075	248692.074	0.001
(0001)	1f	88	251515.802	251515.801	0.001
(0001)	1f	89	254339.458	254339.450	0.008
(0001)	1f	90	257163.011	257163.019	-0.008
(0001)	1f	91	259986.502	259986.507	-0.005
(0001)	1f	93	265633.234	265633.241	-0.007
(0001)	1f	94	268456.491	268456.483	0.008
(0001)	1f	95	271279.638	271279.642	-0.004
(0001)	1f	96	274102.712	274102.717	-0.005

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(\nu_6 \nu_7 \nu_8 \nu_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0001)	1f	97	276925.712	276925.705	0.007
(0001)	1f	98	279748.608	279748.608	0.000
(0001)	1f	99	282571.430	282571.423	0.007
(0001)	1f	100	285394.149	285394.149	0.000
(0002)	0e	26	76454.565	76454.546	0.019
(0002)	0e	27	79285.531	79285.530	0.001
(0002)	0e	28	82116.454	82116.443	0.011
(0002)	0e	29	84947.316	84947.282	0.034
(0002)	0e	30	87778.028	87778.044	-0.016
(0002)	0e	31	90608.727	90608.728	-0.001
(0002)	0e	32	93439.335	93439.330	0.005
(0002)	0e	33	96269.820	96269.850	-0.030
(0002)	0e	34	99100.272	99100.284	-0.012
(0002)	0e	35	101930.602	101930.631	-0.029
(0002)	0e	36	104760.915	104760.889	0.026
(0002)	2f	26	76458.375	76458.364	0.011
(0002)	2f	27	79289.933	79289.918	0.015
(0002)	2f	28	82121.451	82121.447	0.004
(0002)	2f	29	84952.966	84952.949	0.017
(0002)	2f	30	87784.421	87784.423	-0.002
(0002)	2f	31	90615.852	90615.869	-0.017
(0002)	2f	32	93447.271	93447.285	-0.014
(0002)	2f	33	96278.673	96278.671	0.002
(0002)	2f	34	99110.048	99110.026	0.022
(0002)	2f	35	101941.321	101941.348	-0.027
(0002)	2f	36	104772.661	104772.637	0.024
(0002)	2e	26	76463.869	76463.883	-0.014
(0002)	2e	27	79296.044	79296.070	-0.026
(0002)	2e	28	82128.258	82128.278	-0.020
(0002)	2e	29	84960.484	84960.507	-0.023
(0002)	2e	30	87792.777	87792.756	0.021
(0002)	2e	31	90625.048	90625.027	0.021
(0002)	2e	32	93457.301	93457.320	-0.019
(0002)	2e	33	96289.625	96289.635	-0.010
(0002)	2e	34	99121.993	99121.973	0.020
(0002)	2e	35	101954.357	101954.333	0.024

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(\nu_6 \nu_7 \nu_8 \nu_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0002)	2e	36	104786.703	104786.717	-0.014
(0003)	1e	26	76552.169	76552.176	-0.007
(0003)	1e	27	79387.034	79387.055	-0.021
(0003)	1e	28	82221.914	82221.892	0.022
(0003)	1e	29	85056.707	85056.686	0.021
(0003)	1e	30	87891.429	87891.437	-0.008
(0003)	1e	31	90726.121	90726.142	-0.021
(0003)	1e	32	93560.813	93560.800	0.013
(0003)	1e	33	96395.410	96395.411	-0.001
(0003)	1f	26	76687.155	76687.145	0.010
(0003)	1f	27	79526.965	79526.979	-0.014
(0003)	1f	28	82366.762	82366.765	-0.003
(0003)	1f	29	85206.518	85206.501	0.017
(0003)	1f	30	88046.169	88046.185	-0.016
(0003)	1f	31	90885.806	90885.816	-0.010
(0003)	1f	32	93725.397	93725.392	0.005
(0003)	1f	33	96564.921	96564.911	0.010
(0003)	3e	26	76620.324	76620.245	0.079*
(0003)	3e	27	79458.052	79457.943	0.109*
(0003)	3e	28	82295.759	82295.631	0.128*
(0003)	3e	29	85133.289	85133.308	-0.019*
(0003)	3e	30	87970.946	87970.973	-0.027
(0003)	3e	31	90808.628	90808.626	0.002
(0003)	3e	32	93646.264	93646.266	-0.002
(0003)	3e	33	96483.884	96483.893	-0.009
(0003)	3f	26	76620.324	76620.377	-0.053*
(0003)	3f	27	79458.052	79458.102	-0.050*
(0003)	3f	28	82295.759	82295.820	-0.061*
(0003)	3f	29	85133.454	85133.532	-0.078*
(0003)	3f	30	87971.270	87971.236	0.034
(0003)	3f	31	90808.942	90808.935	0.007
(0003)	3f	32	93646.636	93646.626	0.010
(0003)	3f	33	96484.299	96484.311	-0.012
(0004)	0e	26	76767.545	76767.553	-0.008
(0004)	0e	27	79609.231	79609.252	-0.021
(0004)	0e	28	82450.807	82450.790	0.017

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0004)	0e	29	85292.140	85292.162	-0.022
(0004)	2f	26	76780.792	76780.770	0.022
(0004)	2f	27	79624.121	79624.101	0.020
(0004)	2f	28	82467.403	82467.388	0.015
(0004)	2f	29	85310.645	85310.629	0.016
(0004)	2e	26	76797.623	76797.613	0.010
(0004)	2e	27	79642.833	79642.856	-0.023
(0004)	2e	28	82488.187	82488.189	-0.002
(0004)	2e	29	85333.603	85333.614	-0.011
(0004)	4f	26	76779.233	76779.230	0.003
(0004)	4f	27	79622.786	79622.801	-0.015
(0004)	4f	28	82466.355	82466.355	0.000
(0004)	4f	29	85309.910	85309.900	0.010
(0004)	4e	26	76779.233	76779.232	0.001
(0004)	4e	27	79622.786	79622.801	-0.015
(0004)	4e	28	82466.355	82466.358	-0.003
(0004)	4e	29	85309.910	85309.904	0.006
(0010)	1e	14	42372.267	42372.269	-0.002
(0010)	1e	15	45197.016	45197.017	-0.001
(0010)	1e	16	48021.755	48021.752	0.003
(0010)	1e	17	50846.470	50846.473	-0.003
(0010)	1e	26	76268.181	76268.176	0.005
(0010)	1e	27	79092.709	79092.707	0.002
(0010)	1e	28	81917.216	81917.215	0.001
(0010)	1e	29	84741.701	84741.698	0.003
(0010)	1e	30	87566.161	87566.157	0.004
(0010)	1e	31	90390.590	90390.589	0.001
(0010)	1e	32	93214.994	93214.994	0.000
(0010)	1e	33	96039.370	96039.371	-0.001
(0010)	1e	34	98863.725	98863.720	0.005
(0010)	1e	35	101688.036	101688.039	-0.003
(0010)	1e	36	104512.325	104512.329	-0.004
(0010)	1e	37	107336.586	107336.587	-0.001
(0010)	1e	38	110160.813	110160.813	0.000
(0010)	1e	39	112985.019	112985.006	0.013*
(0010)	1e	40	115809.165	115809.166	-0.001

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0010)	1e	86	245669.640	245669.655	-0.015*
(0010)	1e	87	248491.290	248491.290	0.000
(0010)	1e	88	251312.842	251312.850	-0.008
(0010)	1e	89	254134.330	254134.336	-0.006
(0010)	1e	90	256955.748	256955.746	0.002
(0010)	1e	91	259777.081	259777.080	0.001
(0010)	1e	92	262598.329	262598.337	-0.008
(0010)	1e	93	265419.512	265419.516	-0.004
(0010)	1e	94	268240.622	268240.616	0.006
(0010)	1e	95	271061.638	271061.636	0.002
(0010)	1e	96	273882.583	273882.576	0.007
(0010)	1e	97	276703.429	276703.435	-0.006
(0010)	1e	98	279524.200	279524.212	-0.012*
(0010)	1e	99	282344.902	282344.906	-0.004
(0010)	1e	100	285165.523	285165.516	0.007
(0010)	1e	101	287986.046	287986.041	0.005
(0010)	1f	14	42390.399	42390.399	0.000
(0010)	1f	15	45216.352	45216.355	-0.003
(0010)	1f	16	48042.293	48042.298	-0.005
(0010)	1f	17	50868.221	50868.226	-0.005
(0010)	1f	26	76300.787	76300.791	-0.004
(0010)	1f	27	79126.528	79126.529	-0.001
(0010)	1f	28	81952.234	81952.242	-0.008
(0010)	1f	29	84777.934	84777.931	0.003
(0010)	1f	30	87603.588	87603.594	-0.006
(0010)	1f	31	90429.235	90429.231	0.004
(0010)	1f	32	93254.845	93254.841	0.004
(0010)	1f	33	96080.427	96080.423	0.004
(0010)	1f	34	98905.975	98905.976	-0.001
(0010)	1f	35	101731.498	101731.499	-0.001
(0010)	1f	36	104556.991	104556.992	-0.001
(0010)	1f	37	107382.459	107382.453	0.006
(0010)	1f	38	110207.876	110207.882	-0.006
(0010)	1f	39	113033.279	113033.278	0.001
(0010)	1f	40	115858.647	115858.640	0.007
(0010)	1f	86	245773.945	245773.948	-0.003

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0010)	1f	87	248596.747	248596.760	-0.013*
(0010)	1f	88	251419.503	251419.497	0.006
(0010)	1f	89	254242.164	254242.159	0.005
(0010)	1f	90	257064.741	257064.746	-0.005
(0010)	1f	91	259887.261	259887.255	0.006
(0010)	1f	93	265532.045	265532.038	0.007
(0010)	1f	94	268354.319	268354.311	0.008
(0010)	1f	95	271176.500	271176.504	-0.004
(0010)	1f	96	273998.608	273998.615	-0.007
(0010)	1f	98	279642.589	279642.591	-0.002
(0010)	1f	99	282464.448	282464.454	-0.006
(0010)	1f	100	285286.231	285286.232	-0.001
(0010)	1f	101	288107.971	288107.925	0.046*
(0011)	110f	26	76445.438	76445.441	-0.003
(0011)	110f	27	79276.416	79276.440	-0.024
(0011)	110f	28	82107.386	82107.404	-0.018
(0011)	110f	29	84938.355	84938.333	0.022
(0011)	110f	30	87769.214	87769.226	-0.012
(0011)	110f	31	90600.072	90600.081	-0.009
(0011)	110f	32	93430.917	93430.897	0.020
(0011)	110f	33	96261.671	96261.674	-0.003
(0011)	110f	34	99092.417	99092.409	0.008
(0011)	110f	35	101923.133	101923.103	0.030
(0011)	110f	36	104753.735	104753.753	-0.018
(0011)	110e	26	76442.817	76442.809	0.008
(0011)	110e	27	79273.516	79273.534	-0.018
(0011)	110e	28	82104.222	82104.207	0.015
(0011)	110e	29	84934.835	84934.824	0.011
(0011)	110e	30	87765.384	87765.385	-0.001
(0011)	110e	31	90595.902	90595.888	0.014
(0011)	110e	32	93426.365	93426.331	0.034
(0011)	110e	33	96256.686	96256.712	-0.026
(0011)	110e	34	99087.019	99087.030	-0.011
(0011)	110e	35	101917.259	101917.283	-0.024
(0011)	110e	36	104747.471	104747.469	0.002
(0011)	112f	26	76449.373	76449.401	-0.028

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0011)	112f	27	79280.714	79280.715	-0.001
(0011)	112f	28	82112.025	82112.014	0.011
(0011)	112f	29	84943.318	84943.296	0.022
(0011)	112f	30	87774.546	87774.561	-0.015
(0011)	112f	31	90605.796	90605.808	-0.012
(0011)	112f	32	93437.039	93437.036	0.003
(0011)	112f	33	96268.238	96268.246	-0.008
(0011)	112f	34	99099.436	99099.435	0.001
(0011)	112f	35	101930.602	101930.605	-0.003
(0011)	112f	36	104761.776	104761.753	0.023
(0011)	112e	26	76451.689	76451.660	0.029
(0011)	112e	27	79283.252	79283.234	0.018
(0011)	112e	28	82114.818	82114.811	0.007
(0011)	112e	29	84946.404	84946.391	0.013
(0011)	112e	30	87777.958	87777.973	-0.015
(0011)	112e	31	90609.556	90609.559	-0.003
(0011)	112e	32	93441.108	93441.147	-0.039
(0011)	112e	33	96272.709	96272.738	-0.029
(0011)	112e	34	99104.366	99104.332	0.034
(0011)	112e	35	101935.889	101935.928	-0.039
(0011)	112e	36	104767.557	104767.526	0.031
(0020)	0e	26	76427.068	76427.085	-0.017
(0020)	0e	27	79257.496	79257.481	0.015
(0020)	0e	28	82087.844	82087.851	-0.007
(0020)	0e	29	84918.203	84918.195	0.008
(0020)	0e	30	87748.503	87748.511	-0.008
(0020)	0e	31	90578.814	90578.799	0.015
(0020)	0e	32	93409.063	93409.057	0.006
(0020)	0e	33	96239.279	96239.284	-0.005
(0020)	0e	34	99069.484	99069.480	0.004
(0020)	0e	35	101899.636	101899.644	-0.008
(0020)	0e	36	104729.773	104729.775	-0.002
(0020)	2f	26	76432.765	76432.642	0.123*
(0020)	2f	27	79263.274	79263.259	0.015
(0020)	2f	28	82093.858	82093.851	0.007
(0020)	2f	29	84924.427	84924.418	0.009

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0020)	2f	30	87754.930	87754.959	-0.029
(0020)	2f	31	90585.457	90585.474	-0.017
(0020)	2f	33	96246.400	96246.418	-0.018
(0020)	2f	34	99076.837	99076.847	-0.010
(0020)	2f	35	101907.253	101907.245	0.008
(0020)	2f	36	104737.643	104737.613	0.030
(0020)	2e	26	76432.765	76432.827	-0.062*
(0020)	2e	27	79263.455	79263.465	-0.010
(0020)	2e	28	82094.098	82094.080	0.018
(0020)	2e	29	84924.700	84924.672	0.028
(0020)	2e	30	87755.220	87755.239	-0.019
(0020)	2e	31	90585.764	90585.781	-0.017
(0020)	2e	33	96246.795	96246.787	0.008
(0020)	2e	34	99077.253	99077.250	0.003
(0020)	2e	35	101907.692	101907.683	0.009
(0020)	2e	36	104738.073	104738.088	-0.015
(0100)	1e	15	45176.360	45176.356	0.004
(0100)	1e	26	76233.316	76233.317	-0.001
(0100)	1e	27	79056.557	79056.558	-0.001
(0100)	1e	28	81879.775	81879.776	-0.001
(0100)	1e	29	84702.968	84702.969	-0.001
(0100)	1e	30	87526.136	87526.137	-0.001
(0100)	1e	31	90349.278	90349.279	-0.001
(0100)	1e	32	93172.393	93172.394	-0.001
(0100)	1e	33	95995.481	95995.482	-0.001
(0100)	1e	34	98818.540	98818.541	-0.001
(0100)	1e	35	101641.570	101641.571	-0.001
(0100)	1e	36	104464.570	104464.571	-0.001
(0100)	1e	37	107287.538	107287.539	-0.001
(0100)	1e	38	110110.480	110110.476	0.004
(0100)	1e	39	112933.384	112933.380	0.004
(0100)	1e	40	115756.253	115756.251	0.002
(0100)	1e	90	256838.516	256838.517	-0.001
(0100)	1e	91	259658.571	259658.567	0.004
(0100)	1e	92	262478.535	262478.540	-0.005
(0100)	1e	93	265298.441	265298.435	0.006

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0100)	1e	94	268118.246	268118.251	-0.005
(0100)	1e	95	270937.991	270937.988	0.003
(0100)	1e	97	276577.215	276577.219	-0.004
(0100)	1e	98	279396.710	279396.712	-0.002
(0100)	1e	99	282216.129	282216.122	0.007
(0100)	1e	100	285035.456	285035.449	0.007
(0100)	1e	101	287854.677	287854.690	-0.013
(0100)	1e	102	290673.847	290673.847	0.000
(0100)	1e	103	293492.922	293492.917	0.005
(0100)	1e	104	296311.904	296311.899	0.005
(0100)	1e	105	299130.787	299130.794	-0.007
(0100)	1e	108	307586.945	307586.943	0.002
(0100)	1f	15	45188.579	45188.583	-0.004
(0100)	1f	26	76253.943	76253.944	-0.001
(0100)	1f	27	79077.948	79077.948	0.000
(0100)	1f	28	81901.928	81901.929	-0.001
(0100)	1f	29	84725.884	84725.885	-0.001
(0100)	1f	30	87549.816	87549.817	-0.001
(0100)	1f	31	90373.721	90373.722	-0.001
(0100)	1f	32	93197.600	93197.600	0.000
(0100)	1f	33	96021.450	96021.451	-0.001
(0100)	1f	34	98845.272	98845.273	-0.001
(0100)	1f	35	101669.065	101669.065	0.000
(0100)	1f	36	104492.827	104492.828	-0.001
(0100)	1f	37	107316.558	107316.559	-0.001
(0100)	1f	38	110140.265	110140.258	0.007
(0100)	1f	39	112963.920	112963.925	-0.005
(0100)	1f	40	115787.563	115787.558	0.005
(0100)	1f	90	256907.838	256907.834	0.004
(0100)	1f	92	262549.372	262549.374	-0.002
(0100)	1f	93	265370.026	265370.027	-0.001
(0100)	1f	94	268190.597	268190.602	-0.005
(0100)	1f	95	271011.104	271011.097	0.007
(0100)	1f	96	273831.520	273831.512	0.008
(0100)	1f	97	276651.832	276651.845	-0.013
(0100)	1f	98	279472.097	279472.097	0.000

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(v_6 v_7 v_8 v_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0100)	1f	99	282292.262	282292.265	-0.003
(0100)	1f	101	287932.357	287932.350	0.007
(0100)	1f	102	290752.265	290752.265	0.000
(0100)	1f	105	299211.488	299211.489	-0.001
(0100)	1f	106	302031.047	302031.054	-0.007
(0100)	1f	107	304850.536	304850.529	0.007
(1000)	1e	15	45175.463	45175.459	0.004
(1000)	1e	26	76231.806	76231.807	-0.001
(1000)	1e	27	79054.990	79054.993	-0.003
(1000)	1e	28	81878.151	81878.155	-0.004
(1000)	1e	29	84701.290	84701.293	-0.003
(1000)	1e	30	87524.404	87524.406	-0.002
(1000)	1e	31	90347.488	90347.493	-0.005
(1000)	1e	32	93170.550	93170.553	-0.003
(1000)	1e	33	95993.585	95993.586	-0.001
(1000)	1e	34	98816.593	98816.590	0.003
(1000)	1e	35	101639.560	101639.565	-0.005
(1000)	1e	36	104462.507	104462.510	-0.003
(1000)	1e	37	107285.427	107285.424	0.003
(1000)	1e	38	110108.312	110108.306	0.006
(1000)	1e	39	112931.162	112931.156	0.006
(1000)	1e	40	115753.979	115753.972	0.007
(1000)	1e	90	256833.726	256833.720	0.006
(1000)	1e	91	259653.720	259653.726	-0.006
(1000)	1e	92	262473.655	262473.654	0.001
(1000)	1e	93	265293.496	265293.505	-0.009
(1000)	1e	94	268113.276	268113.278	-0.002
(1000)	1e	95	270932.977	270932.971	0.006
(1000)	1e	96	273752.592	273752.585	0.007
(1000)	1e	97	276572.116	276572.117	-0.001
(1000)	1e	98	279391.568	279391.568	0.000
(1000)	1e	99	282210.928	282210.936	-0.008
(1000)	1e	101	287849.427	287849.421	0.006
(1000)	1e	102	290668.532	290668.537	-0.005
(1000)	1e	103	293487.563	293487.567	-0.004
(1000)	1e	104	296306.515	296306.509	0.006

Tabelle B.1 Frequenzliste NCCCNC (Hauptisotopomer) – Fortsetzung

$(\nu_6 \nu_7 \nu_8 \nu_9)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(1000)	1e	105	299125.367	299125.365	0.002
(1000)	1f	15	45186.682	45186.679	0.003
(1000)	1f	26	76250.734	76250.738	-0.004
(1000)	1f	27	79074.632	79074.624	0.008
(1000)	1f	28	81898.492	81898.487	0.005
(1000)	1f	29	84722.324	84722.326	-0.002
(1000)	1f	30	87546.140	87546.140	0.000
(1000)	1f	31	90369.922	90369.927	-0.005
(1000)	1f	32	93193.688	93193.688	0.000
(1000)	1f	33	96017.423	96017.421	0.002
(1000)	1f	34	98841.125	98841.126	-0.001
(1000)	1f	35	101664.803	101664.802	0.001
(1000)	1f	36	104488.445	104488.447	-0.002
(1000)	1f	37	107312.056	107312.061	-0.005
(1000)	1f	38	110135.647	110135.644	0.003
(1000)	1f	39	112959.189	112959.194	-0.005
(1000)	1f	40	115782.714	115782.710	0.004
(1000)	1f	92	262538.706	262538.699	0.007
(1000)	1f	93	265359.247	265359.245	0.002
(1000)	1f	94	268179.710	268179.713	-0.003
(1000)	1f	95	271000.101	271000.102	-0.001
(1000)	1f	96	273820.415	273820.411	0.004
(1000)	1f	98	279460.775	279460.784	-0.009
(1000)	1f	99	282280.846	282280.847	-0.001
(1000)	1f	100	285100.822	285100.826	-0.004
(1000)	1f	101	287920.726	287920.721	0.005
(1000)	1f	103	293560.251	293560.255	-0.004
(1000)	1f	104	296379.897	296379.892	0.005
(1000)	1f	105	299199.440	299199.441	-0.001
(1000)	1f	107	304838.273	304838.273	0.000

Tabelle B.2 Frequenzliste NCCCNC (Isotopomere)

Isotopomer	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
N ¹³ CCCNC	13	39078.858	39078.862	-0.004
N ¹³ CCCNC	14	41870.148	41870.150	-0.002
N ¹³ CCCNC	15	44661.424	44661.426	-0.002
N ¹³ CCCNC	16	47452.691	47452.688	0.003
N ¹³ CCCNC	17	50243.935	50243.937	-0.002
N ¹³ CCCNC	18	53035.175	53035.172	0.003
N ¹³ CCCNC	26	75364.421	75364.419	0.002
N ¹³ CCCNC	27	78155.480	78155.485	-0.005
N ¹³ CCCNC	28	80946.539	80946.527	0.012*
N ¹³ CCCNC	29	83737.543	83737.546	-0.003
N ¹³ CCCNC	30	86528.542	86528.541	0.001
N ¹³ CCCNC	31	89319.514	89319.510	0.004
N ¹³ CCCNC	32	92110.463	92110.453	0.010
N ¹³ CCCNC	33	94901.365	94901.369	-0.004
N ¹³ CCCNC	34	97692.263	97692.257	0.006
N ¹³ CCCNC	35	100483.114	100483.117	-0.003
N ¹³ CCCNC	36	103273.940	103273.948	-0.008
N ¹³ CCCNC	37	106064.749	106064.748	0.001
NC ¹³ CCNC	26	76069.887	76069.888	-0.001
NC ¹³ CCNC	27	78887.080	78887.079	0.001
NC ¹³ CCNC	28	81704.243	81704.247	-0.004
NC ¹³ CCNC	29	84521.401	84521.391	0.010
NC ¹³ CCNC	30	87338.505	87338.510	-0.005
NC ¹³ CCNC	31	90155.608	90155.604	0.004
NC ¹³ CCNC	32	92972.663	92972.671	-0.008
NC ¹³ CCNC	33	95789.706	95789.711	-0.005
NC ¹³ CCNC	34	98606.727	98606.722	0.005
NC ¹³ CCNC	35	101423.718	101423.705	0.013*
NC ¹³ CCNC	36	104240.661	104240.658	0.003
NC ¹³ CCNC	37	107057.577	107057.581	-0.004
NC ¹³ CCNC	38	109874.457	109874.472	-0.015*
NC ¹³ CCNC	39	112691.333	112691.331	0.002
NCC ¹³ CNC	15	45065.096	45065.104	-0.008
NCC ¹³ CNC	16	47881.599	47881.596	0.003
NCC ¹³ CNC	27	78861.906	78861.901	0.005
NCC ¹³ CNC	28	81678.176	81678.170	0.006

Tabelle B.2 – Fortsetzung

Isotopomer	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
NCC ¹³ CNC	29	84494.414	84494.416	−0.002
NCC ¹³ CNC	30	87310.637	87310.637	0.000
NCC ¹³ CNC	31	90126.831	90126.832	−0.001
NCC ¹³ CNC	32	92942.994	92943.001	−0.007
NCC ¹³ CNC	33	95759.137	95759.142	−0.005
NCC ¹³ CNC	34	98575.266	98575.256	0.010
NCC ¹³ CNC	35	101391.334	101391.341	−0.007
NCC ¹³ CNC	36	104207.400	104207.396	0.004
NCCCN ¹³ C	29	82353.961	82353.965	−0.004
NCCCN ¹³ C	30	85098.852	85098.852	0.000
NCCCN ¹³ C	31	87843.717	87843.714	0.003
NCCCN ¹³ C	32	90588.541	90588.552	−0.011
NCCCN ¹³ C	33	93333.368	93333.364	0.004
NCCCN ¹³ C	34	96078.157	96078.150	0.007
NCCCN ¹³ C	35	98822.902	98822.908	−0.006
NCCCN ¹³ C	36	101567.646	101567.638	0.008
NCCCN ¹³ C	37	104312.346	104312.340	0.006
NCCCN ¹³ C	38	107057.010	107057.012	−0.002
NCCCN ¹³ C	39	109801.650	109801.653	−0.003
NCCCN ¹³ C	40	112546.260	112546.264	−0.004
N ¹³ C ¹³ CCNC	26	75305.266	75305.274	−0.008
N ¹³ C ¹³ CCNC	27	78094.162	78094.152	0.010
N ¹³ C ¹³ CCNC	28	80883.007	80883.007	0.000
N ¹³ C ¹³ CCNC	29	83671.852	83671.839	0.013
N ¹³ C ¹³ CCNC	30	86460.646	86460.646	0.000
N ¹³ C ¹³ CCNC	31	89249.416	89249.429	−0.013
N ¹³ C ¹³ CCNC	32	92038.240	92038.186	0.054*
N ¹³ C ¹³ CCNC	33	94826.912	94826.916	−0.004
N ¹³ C ¹³ CCNC	34	97615.611	97615.619	−0.008
N ¹³ C ¹³ CCNC	35	100404.297	100404.294	0.003
N ¹³ C ¹³ CCNC	36	103192.948	103192.940	0.008
N ¹³ C ¹³ CCNC	37	105981.519	105981.556	−0.037*
N ¹³ CC ¹³ CNC	14	41817.148	41817.150	−0.002
N ¹³ CC ¹³ CNC	26	75268.996	75269.028	−0.032*
N ¹³ CC ¹³ CNC	27	78056.567	78056.561	0.006
N ¹³ CC ¹³ CNC	28	80844.076	80844.072	0.004

Tabelle B.2 – Fortsetzung

Isotopomer	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
N ¹³ CC ¹³ CNC	29	83631.550	83631.559	−0.009
N ¹³ CC ¹³ CNC	30	86419.027	86419.022	0.005
N ¹³ CC ¹³ CNC	31	89206.450	89206.459	−0.009
N ¹³ CC ¹³ CNC	32	91993.871	91993.871	0.000
N ¹³ CC ¹³ CNC	33	94781.258	94781.255	0.003
N ¹³ CC ¹³ CNC	34	97568.609	97568.612	−0.003
N ¹³ CC ¹³ CNC	35	100355.947	100355.941	0.006
N ¹³ CC ¹³ CNC	36	103143.240	103143.241	−0.001
N ¹³ CC ¹³ CNC	37	105930.509	105930.510	−0.001
¹⁵ NCCCNC	27	76945.630	76945.627	0.003
¹⁵ NCCCNC	28	79693.464	79693.468	−0.004
¹⁵ NCCCNC	30	85189.079	85189.081	−0.002
¹⁵ NCCCNC	31	87936.852	87936.851	0.001
¹⁵ NCCCNC	32	90684.600	90684.596	0.004
¹⁵ NCCCNC	33	93432.315	93432.315	0.000
¹⁵ NCCCNC	34	96180.005	96180.008	−0.003
¹⁵ NCCCNC	35	98927.674	98927.673	0.001
¹⁵ NCCCNC	37	104422.914	104422.917	−0.003
¹⁵ NCCCNC	38	107170.496	107170.494	0.002
¹⁵ N ¹³ CCCNC	29	81659.883	81659.882	0.001
¹⁵ N ¹³ CCCNC	30	84381.644	84381.637	0.007
¹⁵ N ¹³ CCCNC	31	87103.354	87103.368	−0.014
¹⁵ N ¹³ CCCNC	32	89825.035	89825.075	−0.040*
¹⁵ N ¹³ CCCNC	33	92546.770	92546.757	0.013
¹⁵ N ¹³ CCCNC	34	95268.419	95268.412	0.007
¹⁵ N ¹³ CCCNC	35	97990.022	97990.041	−0.019
¹⁵ N ¹³ CCCNC	36	100711.635	100711.643	−0.008
¹⁵ N ¹³ CCCNC	37	103433.229	103433.216	0.013
¹⁵ NC ¹³ CCNC	29	82380.971	82380.965	0.006
¹⁵ NC ¹³ CCNC	30	85126.744	85126.749	−0.005
¹⁵ NC ¹³ CCNC	31	87872.512	87872.508	0.004
¹⁵ NC ¹³ CCNC	32	90618.239	90618.243	−0.004
¹⁵ NC ¹³ CCNC	33	93363.913	93363.951	−0.038*
¹⁵ NC ¹³ CCNC	34	96109.627	96109.633	−0.006
¹⁵ NC ¹³ CCNC	35	98855.293	98855.287	0.006
¹⁵ NC ¹³ CCNC	36	101600.904	101600.912	−0.008

Tabelle B.2 – Fortsetzung

Isotopomer	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
$^{15}\text{NC}^{13}\text{CCNC}$	37	104346.515	104346.509	0.006
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	30	85078.235	85078.237	-0.002
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	31	87822.431	87822.436	-0.005
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	32	90566.616	90566.610	0.006
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	33	93310.762	93310.758	0.004
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	34	96054.863	96054.880	-0.017*
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	35	98798.968	98798.975	-0.007
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	36	101543.021	101543.042	-0.021*
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	37	104287.088	104287.080	0.008
$^{15}\text{NCC}^{13}\text{CNC}$	38	107031.084	107031.089	-0.005
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	30	82933.271	82933.273	-0.002
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	31	85608.291	85608.288	0.003
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	32	88283.274	88283.278	-0.004
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	33	90958.246	90958.244	0.002
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	34	93633.211	93633.184	0.027*
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	35	96308.211	96308.097	0.114*
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	36	98982.987	98982.984	0.003
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	37	101657.840	101657.843	-0.003
$^{15}\text{NCCCN}^{13}\text{C}$	38	104332.674	104332.674	0.000

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0000)	0e	0	9935.674	9935.674	0.000
(0000)	0e	1	19871.319	19871.332	-0.013
(0000)	0e	2	29806.959	29806.961	-0.002
(0000)	0e	3	39742.568	39742.544	0.024*
(0000)	0e	4	49678.077	49678.068	0.009
(0000)	0e	5	59613.514	59613.516	-0.002
(0000)	0e	7	79484.131	79484.126	0.005
(0000)	0e	8	89419.299	89419.259	0.040*
(0000)	0e	9	99354.259	99354.256	0.003
(0000)	0e	10	109289.108	109289.102	0.006
(0000)	0e	11	119223.785	119223.784	0.001
(0000)	0e	12	129158.262	129158.285	-0.023*
(0000)	0e	14	149026.664	149026.685	-0.021*
(0000)	0e	15	158960.535	158960.554	-0.019*
(0000)	0e	16	168894.172	168894.183	-0.011
(0000)	0e	17	178827.553	178827.557	-0.004
(0000)	0e	18	188760.670	188760.660	0.010
(0000)	0e	19	198693.470	198693.477	-0.007
(0000)	0e	20	208625.984	208625.993	-0.009
(0000)	0e	21	218558.126	218558.194	-0.068*
(0000)	0e	23	238421.607	238421.589	0.018
(0000)	0e	24	248352.734	248352.752	-0.018
(0000)	0e	25	258283.547	258283.540	0.007
(0000)	0e	30	307931.276	307931.318	-0.042*
(0000)	0e	31	317859.557	317859.536	0.021*
(0000)	0e	32	327787.186	327787.273	-0.087*
(0000)	0e	35	357567.461	357567.450	0.011
(0000)	0e	36	367493.112	367493.114	-0.002
(0000)	0e	37	377418.226	377418.222	0.004
(0000)	0e	38	387342.766	387342.759	0.007
(0000)	0e	39	397266.703	397266.711	-0.008
(0000)	0e	40	407190.051	407190.061	-0.010
(0000)	0e	41	417112.799	417112.796	0.003
(0000)	0e	42	427034.890	427034.900	-0.010
(0000)	0e	43	436956.395	436956.358	0.037*
(0000)	0e	44	446877.160	446877.156	0.004

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0000)	0e	45	456797.274	456797.277	-0.003
(0000)	0e	46	466716.721	466716.708	0.013
(0000)	0e	47	476635.411	476635.434	-0.023*
(0000)	0e	48	486553.439	486553.438	0.001
(0000)	0e	49	496470.703	496470.707	-0.004
(0001)	1e	3	39834.636	39834.641	-0.005
(0001)	1e	4	49793.190	49793.186	0.004
(0001)	1e	5	59751.646	59751.653	-0.007
(0001)	1e	7	79668.289	79668.292	-0.003
(0001)	1e	8	89626.444	89626.434	0.010
(0001)	1e	9	99584.440	99584.437	0.003
(0001)	1e	10	109542.286	109542.285	0.001
(0001)	1e	11	119499.961	119499.963	-0.002
(0001)	1e	12	129457.423	129457.455	-0.032*
(0001)	1e	14	149371.785	149371.820	-0.035*
(0001)	1e	15	159328.650	159328.662	-0.012
(0001)	1e	16	169285.205	169285.257	-0.052*
(0001)	1e	17	179241.588	179241.588	0.000
(0001)	1e	18	189197.647	189197.642	0.005
(0001)	1e	19	199153.380	199153.401	-0.021*
(0001)	1e	20	209108.844	209108.851	-0.007
(0001)	1e	21	219063.990	219063.976	0.014
(0001)	1e	24	248927.236	248927.248	-0.012
(0001)	1e	32	328544.500	328544.495	0.005
(0001)	1e	35	358392.955	358392.971	-0.016
(0001)	1e	36	368341.377	368341.371	0.006
(0001)	1e	37	378289.214	378289.199	0.015
(0001)	1e	38	388236.478	388236.439	0.039*
(0001)	1e	39	398183.070	398183.077	-0.007
(0001)	1e	40	408129.099	408129.098	0.001
(0001)	1e	41	418074.416	418074.484	-0.068*
(0001)	1e	45	457849.402	457849.390	0.012
(0001)	1e	48	487673.155	487673.166	-0.011
(0001)	1f	3	39900.953	39900.942	0.011
(0001)	1f	4	49876.072	49876.058	0.014
(0001)	1f	5	59851.089	59851.093	-0.004

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0001)	1f	7	79800.853	79800.859	-0.006
(0001)	1f	8	89775.575	89775.557	0.018
(0001)	1f	9	99750.116	99750.111	0.005
(0001)	1f	10	109724.517	109724.505	0.012
(0001)	1f	11	119698.771	119698.723	0.048*
(0001)	1f	12	129672.743	129672.748	-0.005
(0001)	1f	14	149620.156	149620.157	-0.001
(0001)	1f	15	159593.526	159593.509	0.017
(0001)	1f	16	169566.575	169566.604	-0.029*
(0001)	1f	17	179539.458	179539.427	0.031*
(0001)	1f	18	189511.951	189511.961	-0.010
(0001)	1f	19	199484.212	199484.191	0.021*
(0001)	1f	20	209456.094	209456.100	-0.006
(0001)	1f	21	219427.665	219427.673	-0.008
(0001)	1f	24	249340.205	249340.212	-0.007
(0001)	1f	32	329088.261	329088.181	0.080*
(0001)	1f	35	358985.420	358985.389	0.031*
(0001)	1f	36	368949.989	368949.993	-0.004
(0001)	1f	37	378914.016	378914.004	0.012
(0001)	1f	38	388877.431	388877.408	0.023*
(0001)	1f	39	398840.178	398840.186	-0.008
(0001)	1f	40	408802.320	408802.325	-0.005
(0001)	1f	41	418763.908	418763.807	0.101*
(0001)	1f	45	458602.866	458602.855	0.011
(0001)	1f	48	488474.464	488474.468	-0.004
(0002)	0e	1	19996.761	19996.780	-0.019
(0002)	0e	2	29995.050	29995.051	-0.001
(0002)	0e	3	39993.174	39993.180	-0.006
(0002)	0e	4	49991.111	49991.119	-0.008
(0002)	0e	5	59988.798	59988.821	-0.023
(0002)	0e	7	79983.207	79983.321	-0.114*
(0002)	0e	8	89980.017	89980.026	-0.009
(0002)	0e	9	99976.296	99976.304	-0.008
(0002)	0e	10	109972.112	109972.107	0.005
(0002)	0e	11	119967.405	119967.390	0.015
(0002)	0e	12	129962.092	129962.104	-0.012

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0002)	0e	14	149949.655	149949.646	0.009
(0002)	0e	15	159942.392	159942.381	0.011
(0002)	0e	17	179925.645	179925.558	0.087*
(0002)	0e	18	189916.024	189915.914	0.110*
(0002)	0e	19	199905.609	199905.391	0.218*
(0002)	0e	35	359592.131	359591.362	0.769*
(0002)	0e	36	369562.448	369561.660	0.788*
(0002)	0e	37	379531.574	379530.752	0.822*
(0002)	0e	38	389499.254	389498.650	0.604*
(0002)	0e	39	399466.098	399465.370	0.728*
(0002)	0e	40	409431.594	409430.931	0.663*
(0002)	0e	45	459242.001	459242.093	-0.092*
(0002)	0e	48	489115.212	489116.374	-1.162*
(0002)	2f	2	29993.061	29993.165	-0.104*
(0002)	2f	3	39990.802	39990.809	-0.007
(0002)	2f	4	49988.387	49988.386	0.001
(0002)	2f	5	59985.865	59985.879	-0.014
(0002)	2f	7	79980.535	79980.546	-0.011
(0002)	2f	8	89977.689	89977.687	0.002
(0002)	2f	9	99974.680	99974.678	0.002
(0002)	2f	10	109971.496	109971.501	-0.005
(0002)	2f	11	119968.159	119968.139	0.020
(0002)	2f	12	129964.564	129964.577	-0.013
(0002)	2f	14	149956.780	149956.782	-0.002
(0002)	2f	15	159952.521	159952.516	0.005
(0002)	2f	17	179943.172	179943.162	0.010
(0002)	2f	18	189938.049	189938.041	0.008
(0002)	2f	19	199932.655	199932.602	0.053*
(0002)	2f	35	359788.508	359788.501	0.007
(0002)	2f	36	369775.083	369775.067	0.016
(0002)	2f	37	379761.007	379761.010	-0.003
(0002)	2f	38	389746.296	389746.314	-0.018
(0002)	2f	39	399730.949	399730.961	-0.012
(0002)	2f	40	409714.921	409714.935	-0.014
(0002)	2f	45	459624.126	459624.103	0.023
(0002)	2f	48	489560.422	489560.428	-0.006

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0002)	2e	2	29993.185	29993.288	-0.103*
(0002)	2e	3	39991.110	39991.116	-0.006
(0002)	2e	4	49988.997	49989.000	-0.003
(0002)	2e	5	59986.938	59986.954	-0.016
(0002)	2e	7	79983.207	79983.128	0.079*
(0002)	2e	8	89981.374	89981.375	-0.001
(0002)	2e	9	99979.753	99979.748	0.005
(0002)	2e	10	109978.270	109978.260	0.010
(0002)	2e	11	119976.934	119976.925	0.009
(0002)	2e	12	129975.745	129975.755	-0.010
(0002)	2e	14	149973.945	149973.963	-0.018
(0002)	2e	15	159973.346	159973.365	-0.019
(0002)	2e	17	179972.832	179972.819	0.013
(0002)	2e	18	189972.917	189972.892	0.025
(0002)	2e	19	199973.198	199973.205	-0.007
(0002)	2e	35	360009.631	360009.745	-0.114*
(0002)	2e	36	370014.730	370013.249	1.481*
(0002)	2e	37	380016.686	380016.713	-0.027*
(0002)	2e	38	390020.129	390020.091	0.038*
(0002)	2e	39	400023.457	400023.335	0.122*
(0002)	2e	40	410026.652	410026.392	0.260*
(0002)	2e	45	460038.266	460036.913	1.353*
(0002)	2e	48	490039.716	490037.292	2.424*
(0003)	1e	1	20024.583	20024.646	-0.063
(0003)	1e	2	30036.865	30036.903	-0.038
(0003)	1e	3	40049.042	40049.082	-0.040
(0003)	1e	4	50061.098	50061.156	-0.058
(0003)	1e	5	60073.048	60073.100	-0.052
(0003)	1e	7	80096.449	80096.491	-0.042
(0003)	1e	8	90107.862	90107.886	-0.024
(0003)	1e	9	100119.032	100119.047	-0.015
(0003)	1e	10	110129.964	110129.949	0.015
(0003)	1e	11	120140.611	120140.565	0.046
(0003)	1e	12	130150.938	130150.871	0.067
(0003)	1e	15	160179.847	160179.677	0.170*
(0003)	1e	17	180197.157	180196.875	0.282*

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0003)	1e	18	190205.137	190204.800	0.337*
(0003)	1e	35	360248.079	360247.897	0.182*
(0003)	1e	37	380239.108	380239.020	0.088
(0003)	1e	38	390233.299	390233.300	-0.001
(0003)	1e	39	400226.653	400226.704	-0.051
(0003)	1e	40	410219.040	410219.217	-0.177*
(0003)	1e	45	460167.838	460167.918	-0.080
(0003)	1e	48	490125.609	490125.557	0.052
(0003)	1f	1	20090.397	20090.473	-0.076
(0003)	1f	2	30135.612	30135.642	-0.030
(0003)	1f	3	40180.677	40180.732	-0.055
(0003)	1f	4	50225.695	50225.714	-0.019
(0003)	1f	5	60270.562	60270.563	-0.001
(0003)	1f	7	80359.822	80359.747	0.075
(0003)	1f	8	90404.165	90404.028	0.137*
(0003)	1f	9	100448.287	100448.064	0.223*
(0003)	1f	10	110492.119	110491.826	0.293*
(0003)	1f	11	120535.676	120535.285	0.391*
(0003)	1f	12	130578.909	130578.411	0.498*
(0003)	1f	15	160706.308	160705.488	0.820*
(0003)	1f	17	180789.039	180787.973	1.066*
(0003)	1f	18	190829.643	190828.448	1.195*
(0003)	1f	35	361400.417	361399.831	0.586*
(0003)	1f	37	381447.388	381447.154	0.234*
(0003)	1f	38	391468.844	391468.769	0.075
(0003)	1f	39	401488.869	401488.951	-0.082
(0003)	1f	40	411507.420	411507.648	-0.228*
(0003)	1f	45	461576.568	461577.015	-0.447*
(0003)	1f	48	491597.460	491597.454	0.006
(0003)	3e	3	40111.362	40111.460	-0.098*
(0003)	3e	4	50139.270	50139.276	-0.006
(0003)	3e	5	60167.045	60167.059	-0.014
(0003)	3e	7	80222.506	80222.499	0.007
(0003)	3e	8	90250.156	90250.141	0.015
(0003)	3e	9	100277.743	100277.721	0.022
(0003)	3e	10	110305.260	110305.230	0.030

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0003)	3e	11	120332.712	120332.661	0.051
(0003)	3e	12	130360.058	130360.004	0.054
(0003)	3e	15	160441.375	160441.416	-0.041
(0003)	3e	17	180495.068	180495.071	-0.003
(0003)	3e	18	190521.706	190521.679	0.027
(0003)	3e	35	360938.564	360935.691	2.873*
(0003)	3e	37	380981.031	380977.027	4.004*
(0003)	3e	38	391001.552	390996.852	4.700*
(0003)	3e	39	401021.538	401016.071	5.467*
(0003)	3e	40	411041.043	411034.651	6.392*
(0003)	3e	45	461129.619	461116.694	12.925*
(0003)	3e	48	491174.690	491155.813	18.877*
(0003)	3f	3	40111.362	40111.460	-0.098*
(0003)	3f	4	50139.270	50139.277	-0.007
(0003)	3f	5	60167.045	60167.062	-0.017
(0003)	3f	7	80222.506	80222.509	-0.003
(0003)	3f	8	90250.156	90250.160	-0.004
(0003)	3f	9	100277.743	100277.753	-0.010
(0003)	3f	10	110305.260	110305.282	-0.022
(0003)	3f	11	120332.712	120332.742	-0.030
(0003)	3f	12	130360.058	130360.126	-0.068
(0003)	3f	15	160441.878	160441.762	0.116*
(0003)	3f	17	180495.908	180495.697	0.211*
(0003)	3f	18	190522.821	190522.500	0.321*
(0003)	3f	35	360965.198	360955.512	9.686*
(0003)	3f	37	381015.753	381002.843	12.910*
(0003)	3f	38	391040.967	391026.144	14.823*
(0003)	3f	39	401066.177	401049.188	16.989*
(0003)	3f	40	411091.369	411071.962	19.407*
(0003)	3f	45	461217.134	461181.246	35.888*
(0003)	3f	48	491292.628	491242.430	50.198*
(0010)	1e	4	49761.833	49761.839	-0.006
(0010)	1e	5	59714.041	59714.043	-0.002
(0010)	1e	7	79618.158	79618.167	-0.009
(0010)	1e	8	89570.035	89570.058	-0.023
(0010)	1e	9	99521.816	99521.815	0.001

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0010)	1e	10	109473.421	109473.423	-0.002
(0010)	1e	11	119424.840	119424.867	-0.027*
(0010)	1e	12	129376.087	129376.133	-0.046*
(0010)	1e	14	149278.087	149278.069	0.018
(0010)	1e	15	159228.712	159228.710	0.002
(0010)	1e	16	169179.070	169179.113	-0.043*
(0010)	1e	17	179129.280	179129.264	0.016
(0010)	1e	18	189079.154	189079.148	0.006
(0010)	1e	19	199028.748	199028.750	-0.002
(0010)	1e	20	208978.020	208978.056	-0.036*
(0010)	1e	21	218927.030	218927.051	-0.021
(0010)	1e	24	248772.068	248772.023	0.045*
(0010)	1e	35	358172.260	358172.215	0.045*
(0010)	1e	36	368114.831	368114.814	0.017
(0010)	1e	37	378056.883	378056.874	0.009
(0010)	1e	38	387998.483	387998.379	0.104*
(0010)	1e	39	397939.301	397939.318	-0.017
(0010)	1e	41	417819.312	417819.436	-0.124*
(0010)	1e	45	457572.243	457572.259	-0.016
(0010)	1e	48	487379.974	487379.963	0.011
(0010)	1f	4	49807.588	49807.584	0.004
(0010)	1f	5	59768.954	59768.934	0.020
(0010)	1f	7	79691.363	79691.348	0.015
(0010)	1f	8	89652.391	89652.380	0.011
(0010)	1f	9	99613.293	99613.277	0.016
(0010)	1f	10	109574.036	109574.023	0.013
(0010)	1f	11	119534.605	119534.602	0.003
(0010)	1f	12	129494.983	129495.000	-0.017
(0010)	1f	14	149415.174	149415.191	-0.017
(0010)	1f	15	159374.946	159374.954	-0.008
(0010)	1f	16	169334.431	169334.475	-0.044*
(0010)	1f	17	179293.736	179293.740	-0.004
(0010)	1f	18	189252.762	189252.733	0.029*
(0010)	1f	19	199211.421	199211.439	-0.018
(0010)	1f	20	209169.847	209169.843	0.004
(0010)	1f	21	219127.944	219127.930	0.014

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0010)	1f	24	249000.121	249000.140	-0.019
(0010)	1f	35	358499.538	358499.493	0.045*
(0010)	1f	36	368451.052	368451.033	0.019
(0010)	1f	37	378402.014	378402.018	-0.004
(0010)	1f	38	388352.426	388352.432	-0.006
(0010)	1f	39	398302.280	398302.261	0.019
(0010)	1f	40	408251.486	408251.491	-0.005
(0010)	1f	41	418199.953	418200.106	-0.153*
(0010)	1f	45	457988.110	457988.131	-0.021
(0010)	1f	48	487821.990	487821.981	0.009
(0011)	110f	1	19977.007	19977.025	-0.018
(0011)	110f	2	29965.487	29965.482	0.005
(0011)	110f	3	39953.882	39953.871	0.011
(0011)	110f	4	49942.169	49942.170	-0.001
(0011)	110f	5	59930.349	59930.357	-0.008
(0011)	110f	7	79906.314	79906.305	0.009
(0011)	110f	8	89894.028	89894.022	0.006
(0011)	110f	9	99881.542	99881.538	0.004
(0011)	110f	10	109868.831	109868.831	0.000
(0011)	110f	11	119855.867	119855.879	-0.012
(0011)	110f	12	129842.656	129842.661	-0.005
(0011)	110f	35	359419.517	359419.511	0.006
(0011)	110f	36	369394.241	369394.239	0.002
(0011)	110f	37	379368.285	379368.283	0.002
(0011)	110f	38	389341.638	389341.634	0.004
(0011)	110f	39	399314.271	399314.283	-0.012
(0011)	110f	40	409286.214	409286.221	-0.007
(0011)	110f	45	459134.995	459134.978	0.017
(0011)	110f	48	489035.220	489035.229	-0.009
(0011)	110e	1	19975.613	19975.619	-0.006
(0011)	110e	2	29962.877	29962.853	0.024
(0011)	110e	3	39949.432	39949.403	0.029
(0011)	110e	4	49935.067	49935.047	0.020
(0011)	110e	5	59919.594	59919.579	0.015
(0011)	110e	7	79884.582	79884.567	0.015
(0011)	110e	8	89864.746	89864.736	0.010

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0011)	110e	9	99843.240	99843.235	0.005
(0011)	110e	10	109820.025	109820.041	-0.016
(0011)	110e	11	119795.156	119795.192	-0.036
(0011)	110e	12	129768.785	129768.786	-0.001
(0011)	110e	35	359021.795	359022.013	-0.218*
(0011)	110e	36	368986.170	368986.538	-0.368*
(0011)	110e	37	378950.106	378950.640	-0.534*
(0011)	110e	38	388913.604	388914.295	-0.691*
(0011)	110e	39	398876.574	398877.479	-0.905*
(0011)	110e	40	408839.059	408840.170	-1.111*
(0011)	110e	41	418800.782	418802.348	-1.566*
(0011)	110e	45	458643.126	458645.538	-2.412*
(0011)	110e	48	488518.260	488521.637	-3.377*
(0011)	112f	3	39957.704	39957.692	0.012
(0011)	112f	4	49947.055	49947.053	0.002
(0011)	112f	5	59936.367	59936.373	-0.006
(0011)	112f	7	79914.862	79914.855	0.007
(0011)	112f	8	89904.002	89904.001	0.001
(0011)	112f	9	99893.071	99893.072	-0.001
(0011)	112f	10	109882.053	109882.059	-0.006
(0011)	112f	11	119870.965	119870.954	0.011
(0011)	112f	12	129859.760	129859.749	0.011
(0011)	112f	35	359550.665	359550.660	0.005
(0011)	112f	36	369533.735	369533.736	-0.001
(0011)	112f	37	379516.388	379516.392	-0.004
(0011)	112f	38	389499.254	389498.610	0.644*
(0011)	112f	39	399480.316	399480.372	-0.056*
(0011)	112f	40	409461.574	409461.658	-0.084*
(0011)	112f	45	459359.787	459360.268	-0.481*
(0011)	112f	48	489292.466	489292.466	0.000
(0011)	112e	3	39959.763	39959.762	0.001
(0011)	112e	4	49951.185	49951.179	0.006
(0011)	112e	5	59943.562	59943.555	0.007
(0011)	112e	7	79931.791	79931.799	-0.008
(0011)	112e	8	89927.900	89927.893	0.007
(0011)	112e	9	99925.383	99925.382	0.001

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0011)	112e	10	109924.259	109924.257	0.002
(0011)	112e	11	119924.441	119924.450	-0.009
(0011)	112e	12	129925.809	129925.832	-0.023
(0011)	112e	35	359923.475	359926.581	-3.106*
(0011)	112e	36	369917.269	369919.261	-1.992*
(0011)	112e	37	379907.741	379911.260	-3.519*
(0011)	112e	38	389898.827	389902.576	-3.749*
(0011)	112e	39	399889.212	399893.203	-3.991*
(0011)	112e	40	409878.905	409883.136	-4.231*
(0011)	112e	45	459816.565	459822.138	-5.573*
(0011)	112e	48	489770.129	489776.690	-6.561*
(0100)	1e	3	39750.847	39750.344	0.503*
(0100)	1e	4	49688.409	49687.808	0.601*
(0100)	1e	5	59625.887	59625.192	0.695*
(0100)	1e	7	79500.514	79499.651	0.863*
(0100)	1e	8	89437.643	89436.694	0.949*
(0100)	1e	9	99374.578	99373.592	0.986*
(0100)	1e	10	109311.333	109310.329	1.004*
(0100)	1e	11	119247.937	119246.888	1.049*
(0100)	1e	12	129184.289	129183.253	1.036*
(0100)	1e	14	149056.380	149055.340	1.040*
(0100)	1e	15	158992.043	158991.030	1.013*
(0100)	1e	16	168927.442	168926.463	0.979*
(0100)	1e	17	178862.590	178861.624	0.966*
(0100)	1e	18	188797.400	188796.496	0.904*
(0100)	1e	19	198731.907	198731.065	0.842*
(0100)	1e	20	208666.059	208665.315	0.744*
(0100)	1e	21	218599.849	218599.231	0.618*
(0100)	1e	24	248399.260	248398.818	0.442*
(0100)	1e	35	357630.564	357630.545	0.019
(0100)	1e	36	367557.646	367557.665	-0.019
(0100)	1e	37	377484.223	377484.219	0.004
(0100)	1e	38	387410.181	387410.193	-0.012
(0100)	1e	39	397335.567	397335.574	-0.007
(0100)	1e	40	407260.367	407260.349	0.018
(0100)	1e	41	417184.417	417184.505	-0.088*

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(\nu_4 \nu_5 \nu_6 \nu_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(0100)	1e	45	456874.758	456874.685	0.073*
(0100)	1e	48	486635.209	486635.210	-0.001
(0100)	1f	3	39777.106	39776.159	0.947*
(0100)	1f	4	49721.242	49720.073	1.169*
(0100)	1f	5	59665.258	59663.905	1.353*
(0100)	1f	7	79552.919	79551.251	1.668*
(0100)	1f	8	89496.517	89494.733	1.784*
(0100)	1f	9	99439.934	99438.066	1.868*
(0100)	1f	10	109383.160	109381.232	1.928*
(0100)	1f	11	119326.174	119324.216	1.958*
(0100)	1f	12	129268.942	129267.002	1.940*
(0100)	1f	14	149153.839	149151.913	1.926*
(0100)	1f	15	159095.856	159094.006	1.850*
(0100)	1f	16	169037.606	169035.836	1.770*
(0100)	1f	17	178979.105	178977.386	1.719*
(0100)	1f	18	188920.235	188918.643	1.592*
(0100)	1f	19	198861.028	198859.588	1.440*
(0100)	1f	20	208801.524	208800.208	1.316*
(0100)	1f	21	218741.633	218740.486	1.147*
(0100)	1f	24	248559.904	248559.118	0.786*
(0100)	1f	35	357860.179	357860.172	0.007
(0100)	1f	36	367793.552	367793.566	-0.014
(0100)	1f	37	377726.394	377726.390	0.004
(0100)	1f	38	387658.634	387658.633	0.001
(0100)	1f	39	397590.294	397590.283	0.011
(0100)	1f	40	407521.317	407521.326	-0.009
(0100)	1f	41	417451.629	417451.750	-0.121*
(0100)	1f	45	457167.146	457167.038	0.108*
(0100)	1f	48	486946.463	486946.463	0.000
(1000)	0e	3	39676.211	39676.186	0.025*
(1000)	0e	4	49595.125	49595.125	0.000
(1000)	0e	7	79351.458	79351.459	-0.001
(1000)	0e	8	89270.028	89270.027	0.001
(1000)	0e	9	99188.467	99188.468	-0.001
(1000)	0e	10	109106.758	109106.765	-0.007
(1000)	0e	11	119024.921	119024.906	0.015

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(v_4 v_5 v_6 v_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(1000)	0e	17	178529.657	178529.658	−0.001
(1000)	0e	18	188446.288	188446.301	−0.013
(1000)	0e	19	198362.680	198362.674	0.006
(1000)	0e	35	356976.428	356976.227	0.201*
(1000)	0e	36	366885.839	366885.826	0.013
(1000)	0e	37	376794.928	376794.899	0.029*
(1000)	0e	38	386703.420	386703.432	−0.012
(1000)	0e	39	396611.404	396611.411	−0.007
(1000)	0e	40	406518.830	406518.822	0.008
(1000)	0e	41	416425.527	416425.652	−0.125*
(1000)	0e	45	456046.867	456046.867	0.000
(1001)	1e	4	49706.484	49706.484	0.000
(1001)	1e	5	59647.620	59647.619	0.001
(1001)	1e	7	79529.608	79529.609	−0.001
(1001)	1e	8	89470.445	89470.435	0.010
(1001)	1e	9	99411.137	99411.129	0.008
(1001)	1e	10	109351.680	109351.675	0.005
(1001)	1e	15	159051.690	159051.688	0.002
(1001)	1e	35	357774.607	357774.623	−0.016
(1001)	1e	36	367706.211	367706.201	0.010
(1001)	1e	37	377637.280	377637.236	0.044*
(1001)	1e	38	387567.716	387567.715	0.001
(1001)	1e	39	397497.611	397497.623	−0.012
(1001)	1e	40	407426.896	407426.945	−0.049*
(1001)	1e	41	417355.622	417355.668	−0.046*
(1001)	1e	45	457064.271	457064.268	0.003
(1001)	1e	48	486838.716	486838.710	0.006
(1001)	1f	4	49789.068	49789.065	0.003
(1001)	1f	5	59746.700	59746.711	−0.011
(1001)	1f	7	79661.711	79661.712	−0.001
(1001)	1f	8	89619.023	89619.037	−0.014
(1001)	1f	9	99576.227	99576.225	0.002
(1001)	1f	10	109533.253	109533.260	−0.007
(1001)	1f	35	358365.126	358365.127	−0.001
(1001)	1f	36	368312.839	368312.867	−0.028*
(1001)	1f	37	378260.049	378260.044	0.005

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(\nu_4 \nu_5 \nu_6 \nu_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(1001)	1f	38	388206.661	388206.645	0.016
(1001)	1f	39	398152.680	398152.654	0.026*
(1001)	1f	40	408097.955	408098.056	-0.101*
(1001)	1f	41	418042.928	418042.836	0.092*
(1001)	1f	45	457815.427	457815.436	-0.009
(1001)	1f	48	487637.619	487637.621	-0.002
(1002)	0e	7	79838.554	79838.547	0.007
(1002)	0e	8	89817.201	89817.206	-0.005
(1002)	0e	9	99795.467	99795.455	0.012
(1002)	0e	10	109773.238	109773.250	-0.012
(1002)	0e	35	358953.002	358953.408	-0.406*
(1002)	0e	37	378858.154	378858.756	-0.602*
(1002)	0e	38	388809.347	388809.685	-0.338*
(1002)	0e	39	398758.694	398759.467	-0.773*
(1002)	0e	40	408707.020	408708.118	-1.098*
(1002)	0e	45	458432.834	458435.116	-2.282*
(1002)	0e	48	488255.564	488259.142	-3.578*
(1002)	2f	7	79837.143	79837.139	0.004
(1002)	2f	8	89816.386	89816.383	0.003
(1002)	2f	9	99795.467	99795.485	-0.018
(1002)	2f	10	109774.444	109774.431	0.013
(1002)	2f	35	359150.680	359150.830	-0.150*
(1002)	2f	37	379088.815	379088.821	-0.006
(1002)	2f	38	389056.924	389056.915	0.009
(1002)	2f	39	399024.385	399024.386	-0.001
(1002)	2f	40	408991.214	408991.216	-0.002
(1002)	2f	45	458815.807	458815.185	0.622*
(1002)	2f	48	488702.098	488700.808	1.290*
(1002)	2e	7	79839.640	79839.646	-0.006
(1002)	2e	8	89819.971	89819.964	0.007
(1002)	2e	9	99800.410	99800.408	0.002
(1002)	2e	10	109780.987	109780.993	-0.006
(1002)	2e	35	359365.864	359365.864	0.000
(1002)	2e	37	379337.766	379337.476	0.290*
(1002)	2e	38	389323.731	389323.224	0.507*
(1002)	2e	40	409295.422	409294.371	1.051*

Tabelle B.3 Frequenzliste HCCNC – Fortsetzung

$(\nu_4 \nu_5 \nu_6 \nu_7)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(1002)	2e	45	459229.788	459217.754	12.034*
(1002)	2e	48	489172.207	489166.440	5.767*
(1010)	1e	5	59627.147	59627.148	-0.001
(1010)	1e	7	79502.268	79502.269	-0.001
(1010)	1e	8	89439.640	89439.645	-0.005
(1010)	1e	9	99376.881	99376.878	0.003
(1010)	1e	10	109313.953	109313.951	0.002
(1010)	1e	35	357642.239	357642.288	-0.049*
(1010)	1e	36	367569.733	367569.620	0.113*
(1010)	1e	37	377496.619	377496.364	0.255*
(1010)	1e	38	387422.510	387422.503	0.007
(1010)	1e	39	397348.017	397348.021	-0.004
(1010)	1e	40	407272.900	407272.903	-0.003
(1010)	1e	41	417196.846	417197.133	-0.287*
(1010)	1e	45	456887.192	456887.212	-0.020*
(1010)	1e	48	486647.151	486647.150	0.001
(1010)	1f	7	79589.163	79589.162	0.001
(1010)	1f	8	89537.436	89537.441	-0.005
(1010)	1f	9	99485.592	99485.590	0.002
(1010)	1f	10	109433.514	109433.596	-0.082*
(1010)	1f	35	358045.262	358045.207	0.055*
(1010)	1f	36	367984.472	367984.463	0.009
(1010)	1f	37	377923.186	377923.190	-0.004
(1010)	1f	38	387861.322	387861.376	-0.054*
(1010)	1f	39	397799.000	397799.005	-0.005
(1010)	1f	40	407735.889	407736.063	-0.174*
(1010)	1f	41	417672.344	417672.538	-0.194*
(1010)	1f	45	457414.844	457412.310	2.534*
(1010)	1f	48	487210.319	487210.318	0.001

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(000)	0e	11	232924.348	232924.348	0.000
(000)	0e	12	252330.180	252330.182	-0.002
(000)	0e	13	271734.928	271734.930	-0.002
(000)	0e	14	291138.504	291138.507	-0.003
(000)	0e	15	310540.834	310540.831	0.003
(000)	0e	16	329941.815	329941.817	-0.002
(000)	0e	17	349341.383	349341.382	0.001
(000)	0e	18	368739.455	368739.442	0.013
(000)	0e	19	388135.917	388135.914	0.003
(000)	0e	20	407530.704	407530.714	-0.010
(000)	0e	21	426923.752	426923.759	-0.007
(000)	0e	22	446314.967	446314.964	0.003
(000)	0e	23	465704.250	465704.247	0.003
(000)	0e	24	485091.526	485091.524	0.002
(000)	0e	25	504476.708	504476.711	-0.003
(001)	1e	11	233355.396	233355.399	-0.003
(001)	1e	12	252797.064	252797.061	0.003
(001)	1e	13	272237.614	272237.614	0.000
(001)	1e	14	291676.976	291676.973	0.003
(001)	1e	15	311115.043	311115.051	-0.008
(001)	1e	16	330551.761	330551.765	-0.004
(001)	1e	17	349987.023	349987.028	-0.005
(001)	1e	18	369420.765	369420.756	0.009
(001)	1e	19	388852.912	388852.863	0.049*
(001)	1e	20	408283.268	408283.263	0.005
(001)	1e	21	427711.870	427711.872	-0.002
(001)	1e	22	447138.610	447138.603	0.007
(001)	1e	23	466563.375	466563.373	0.002
(001)	1e	24	485986.091	485986.095	-0.004
(001)	1e	25	505406.680	505406.684	-0.004
(001)	1f	11	233819.574	233819.482	0.092*
(001)	1f	12	253299.734	253299.738	-0.004
(001)	1f	13	272778.855	272778.865	-0.010
(001)	1f	14	292256.792	292256.777	0.015
(001)	1f	15	311733.385	311733.387	-0.002
(001)	1f	16	331208.605	331208.609	-0.004

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(001)	1f	17	350682.343	350682.355	-0.012
(001)	1f	18	370154.555	370154.538	0.017
(001)	1f	19	389625.073	389625.073	0.000
(001)	1f	20	409093.887	409093.871	0.016
(001)	1f	21	428560.833	428560.847	-0.014
(001)	1f	22	448025.919	448025.914	0.005
(001)	1f	23	467488.975	467488.984	-0.009
(001)	1f	24	486949.966	486949.971	-0.005
(001)	1f	25	506408.796	506408.789	0.007
(002)	0e	12	253694.649	253694.651	-0.002
(002)	0e	13	273195.864	273195.850	0.014
(002)	0e	14	292694.062	292694.050	0.012
(002)	0e	15	312189.082	312189.067	0.015
(002)	0e	16	331680.736	331680.726	0.010
(002)	0e	17	351168.856	351168.865	-0.009
(002)	0e	18	370653.318	370653.332	-0.014
(002)	0e	19	390133.993	390133.994	-0.001
(002)	0e	20	409610.685	409610.728	-0.043*
(002)	0e	21	429083.433	429083.433	0.000
(002)	0e	22	448552.018	448552.022	-0.004
(002)	0e	23	468016.378	468016.429	-0.051*
(002)	0e	24	487476.558	487476.606	-0.048*
(002)	0e	25	506932.512	506932.522	-0.010
(002)	2f	12	253756.104	253756.103	0.001
(002)	2f	13	273270.223	273270.229	-0.006
(002)	2f	14	292783.109	292783.117	-0.008
(002)	2f	15	312294.700	312294.677	0.023*
(002)	2f	16	331804.831	331804.822	0.009
(002)	2f	17	351313.459	351313.463	-0.004
(002)	2f	18	370820.543	370820.511	0.032*
(002)	2f	19	390325.876	390325.878	-0.002
(002)	2f	20	409829.459	409829.475	-0.016
(002)	2f	21	429331.221	429331.215	0.006
(002)	2f	22	448831.014	448831.008	0.006
(002)	2f	23	468328.779	468328.766	0.013
(002)	2f	24	487824.415	487824.401	0.014

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(v_3 v_4 v_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(002)	2f	25	507317.823	507317.824	-0.001
(002)	2e	12	253804.230	253804.233	-0.003
(002)	2e	13	273330.248	273330.262	-0.014
(002)	2e	14	292856.813	292856.812	0.001
(002)	2e	15	312383.906	312383.891	0.015
(002)	2e	16	331911.490	331911.497	-0.007
(002)	2e	17	351439.607	351439.615	-0.008
(002)	2e	18	370968.215	370968.218	-0.003
(002)	2e	19	390497.269	390497.267	0.002
(002)	2e	20	410026.704	410026.702	0.002
(002)	2e	21	429556.446	429556.452	-0.006
(002)	2e	22	449086.418	449086.424	-0.006
(002)	2e	23	468616.476	468616.509	-0.033*
(002)	2e	24	488146.583	488146.577	0.006
(002)	2e	25	507676.478	507676.481	-0.003
(003)	1e	12	253909.940	253909.943	-0.003
(003)	1e	13	273432.898	273432.897	0.001
(003)	1e	14	292953.992	292953.993	-0.001
(003)	1e	15	312473.124	312473.113	0.011
(003)	1e	16	331990.147	331990.146	0.001
(003)	1e	17	351504.975	351504.980	-0.005
(003)	1e	18	371017.506	371017.510	-0.004
(003)	1e	20	410035.250	410035.247	0.003
(003)	1e	22	449042.566	449042.572	-0.006
(003)	1e	23	468541.469	468542.101	-0.632*
(003)	1e	24	488038.810	488038.757	0.053*
(003)	1e	25	507532.461	507532.458	0.003
(003)	1f	12	254907.027	254907.033	-0.006
(003)	1f	13	274505.990	274505.990	0.000
(003)	1f	14	294102.837	294102.844	-0.007
(003)	1f	15	313697.444	313697.431	0.013
(003)	1f	16	333289.568	333289.582	-0.014
(003)	1f	17	352879.140	352879.126	0.014
(003)	1f	19	392049.647	392049.696	-0.049*
(003)	1f	20	411630.365	411630.363	0.002
(003)	1f	22	450781.538	450781.545	-0.007

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(003)	1f	23	470351.691	470351.682	0.009
(003)	1f	24	489917.890	489917.928	-0.038*
(003)	1f	25	509480.082	509480.087	-0.005
(003)	3e	12	254470.796	254470.818	-0.022*
(003)	3e	13	274042.712	274042.718	-0.006
(003)	3e	14	293613.945	293613.953	-0.008
(003)	3e	15	313184.466	313184.459	0.007
(003)	3e	16	332754.179	332754.168	0.011
(003)	3e	17	352323.062	352323.010	0.052*
(003)	3e	19	391457.854	391457.796	0.058*
(003)	3e	20	411023.762	411023.582	0.180*
(003)	3e	22	450151.526	450151.519	0.007
(003)	3e	23	469713.548	469713.492	0.056*
(003)	3e	24	489274.021	489274.010	0.011
(003)	3e	25	508832.963	508832.977	-0.014
(003)	3f	12	254472.222	254472.172	0.050*
(003)	3f	13	274044.684	274044.685	-0.001
(003)	3f	14	293616.731	293616.735	-0.004
(003)	3f	15	313188.305	313188.304	0.001
(003)	3f	16	332759.368	332759.376	-0.008
(003)	3f	17	352330.008	352329.940	0.068*
(003)	3f	19	391469.482	391469.506	-0.024*
(003)	3f	20	411038.536	411038.501	0.035*
(003)	3f	22	450174.916	450174.915	0.001
(003)	3f	23	469742.434	469742.344	0.090*
(003)	3f	24	489309.218	489309.267	-0.049*
(003)	3f	25	508875.693	508875.694	-0.001
(010)	1e	11	232982.143	232982.145	-0.002
(010)	1e	12	252392.771	252392.780	-0.009
(010)	1e	13	271802.320	271802.323	-0.003
(010)	1e	14	291210.694	291210.693	0.001
(010)	1e	15	310617.805	310617.804	0.001
(010)	1e	16	330023.570	330023.572	-0.002
(010)	1e	17	349427.911	349427.914	-0.003
(010)	1e	18	368830.757	368830.746	0.011
(010)	1e	19	388231.983	388231.984	-0.001

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(010)	1e	20	407631.537	407631.545	-0.008
(010)	1e	21	427029.356	427029.343	0.013
(010)	1e	22	446425.303	446425.296	0.007
(010)	1e	23	465819.323	465819.319	0.004
(010)	1e	24	485211.328	485211.328	0.000
(010)	1e	25	504601.227	504601.240	-0.013
(010)	1f	11	233289.699	233289.690	0.009
(010)	1f	12	252725.922	252725.924	-0.002
(010)	1f	13	272161.051	272161.061	-0.010
(010)	1f	14	291595.017	291595.015	0.002
(010)	1f	15	311027.698	311027.703	-0.005
(010)	1f	16	330459.040	330459.040	0.000
(010)	1f	17	349888.946	349888.942	0.004
(010)	1f	18	369317.324	369317.324	0.000
(010)	1f	19	388744.149	388744.101	0.048*
(010)	1f	20	408169.193	408169.190	0.003
(010)	1f	21	427592.499	427592.506	-0.007
(010)	1f	22	447013.974	447013.965	0.009
(010)	1f	23	466433.480	466433.481	-0.001
(010)	1f	24	485850.804	485850.971	-0.167*
(010)	1f	25	505266.348	505266.351	-0.003
(011)	110f	12	253276.969	253276.917	0.052*
(011)	110f	13	272753.580	272753.692	-0.112*
(011)	110f	14	292229.125	292229.119	0.006
(011)	110f	15	311703.107	311703.104	0.003
(011)	110f	16	331175.550	331175.549	0.001
(011)	110f	17	350646.356	350646.361	-0.005
(011)	110f	18	370115.529	370115.443	0.086*
(011)	110f	19	389582.783	389582.700	0.083*
(011)	110f	20	409048.038	409048.037	0.001
(011)	110f	22	447972.576	447972.576	0.000
(011)	110f	23	467431.581	467431.589	-0.008
(011)	110f	24	486888.285	486888.307	-0.022
(011)	110f	25	506342.663	506342.637	0.026
(011)	110e	12	253287.011	253287.004	0.007
(011)	110e	13	272769.858	272769.857	0.001

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(011)	110e	14	292252.545	292252.526	0.019
(011)	110e	16	331217.217	331217.235	-0.018
(011)	110e	17	350699.208	350699.225	-0.017
(011)	110e	18	370180.933	370180.935	-0.002
(011)	110e	19	389662.378	389662.331	0.047*
(011)	110e	20	409143.386	409143.375	0.011
(011)	110e	22	448104.252	448104.227	0.025
(011)	110e	23	467583.919	467583.929	-0.010
(011)	110e	24	487063.034	487063.066	-0.032
(011)	110e	25	506541.586	506541.567	0.019
(011)	112f	11	233796.661	233796.667	-0.006
(011)	112f	12	253275.498	253275.553	-0.055*
(011)	112f	13	272753.580	272753.439	0.141*
(011)	112f	14	292230.321	292230.246	0.075*
(011)	112f	15	311705.883	311705.897	-0.014
(011)	112f	16	331180.295	331180.315	-0.020
(011)	112f	17	350653.415	350653.422	-0.007
(011)	112f	18	370125.169	370125.140	0.029
(011)	112f	19	389595.421	389595.391	0.030
(011)	112f	20	409064.090	409064.096	-0.006
(011)	112f	22	447996.538	447996.556	-0.018
(011)	112f	23	467460.146	467460.151	-0.005
(011)	112f	24	486921.880	486921.884	-0.004
(011)	112f	25	506381.683	506381.673	0.010
(011)	112e	11	233772.479	233772.467	0.012
(011)	112e	12	253244.785	253244.770	0.015
(011)	112e	13	272714.973	272714.985	-0.012
(011)	112e	14	292182.959	292182.958	0.001
(011)	112e	15	311648.527	311648.534	-0.007
(011)	112e	16	331111.558	331111.564	-0.006
(011)	112e	17	350571.896	350571.900	-0.004
(011)	112e	19	389483.976	389483.918	0.058*
(011)	112e	20	408935.330	408935.325	0.005
(011)	112e	22	447828.308	447828.287	0.021
(011)	112e	23	467269.605	467269.602	0.003
(011)	112e	24	486707.305	486707.324	-0.019

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(v_3 v_4 v_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(011)	112e	25	506141.300	506141.350	-0.050*
(012)	101e	12	254147.177	254148.340	-1.163*
(012)	101e	13	273690.254	273690.271	-0.017
(012)	101e	14	293230.385	293230.399	-0.014
(012)	101e	15	312768.599	312768.579	0.020
(012)	101e	16	332304.693	332304.666	0.027
(012)	101e	17	351838.555	351838.509	0.046*
(012)	101e	18	371369.939	371369.955	-0.016
(012)	101e	19	390898.843	390898.844	-0.001
(012)	101f	12	253778.859	253778.850	0.009
(012)	101f	13	273293.015	273292.990	0.025
(012)	101f	14	292805.529	292805.536	-0.007
(012)	101f	15	312316.286	312316.387	-0.101*
(012)	101f	16	331825.392	331825.440	-0.048*
(012)	101f	17	351332.568	351332.596	-0.028
(012)	101f	18	370837.758	370837.757	0.001
(012)	101f	19	390340.822	390340.829	-0.007
(012)	101f	22	448836.595	448836.583	0.012
(012)	121e	12	253619.210	253619.211	-0.001
(012)	121e	13	273125.814	273125.808	0.006
(012)	121e	14	292631.870	292631.850	0.020
(012)	121e	15	312137.276	312137.302	-0.026
(012)	121e	16	331642.140	331642.131	0.009
(012)	121e	17	351146.190	351146.303	-0.113*
(012)	121e	18	370649.725	370649.788	-0.063*
(012)	121e	19	390152.538	390152.553	-0.015
(012)	121e	22	448656.240	448656.231	0.009
(012)	121e	24	487654.453	487654.534	-0.081*
(012)	121f	12	254323.899	254323.900	-0.001
(012)	121f	13	273884.235	273884.240	-0.005
(012)	121f	14	293443.907	293443.885	0.022
(012)	121f	15	313002.770	313002.779	-0.009
(012)	121f	16	332560.804	332560.864	-0.060*
(012)	121f	17	352118.070	352118.078	-0.008
(012)	121f	18	371674.435	371674.362	0.073*
(012)	121f	19	391229.652	391229.650	0.002

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(012)	121f	22	449888.870	449888.869	0.001
(012)	123e	14	293028.428	293028.384	0.044*
(012)	123e	15	312555.451	312555.401	0.050*
(012)	123e	16	332080.862	332080.865	-0.003
(012)	123e	17	351604.683	351604.693	-0.010
(012)	123e	18	371126.822	371126.803	0.019
(012)	123e	19	390647.123	390647.119	0.004
(012)	123e	22	449196.574	449196.584	-0.010
(012)	123f	14	293027.493	293027.345	0.148*
(012)	123f	15	312553.949	312553.961	-0.012
(012)	123f	16	332078.887	332078.909	-0.022
(012)	123f	17	351602.092	351602.080	0.012
(012)	123f	18	371123.393	371123.367	0.026
(012)	123f	19	390642.655	390642.662	-0.007
(012)	123f	22	449187.420	449187.516	-0.096*
(020)	0e	11	233333.702	233333.737	-0.035
(020)	0e	12	252773.240	252773.238	0.002
(020)	0e	13	272211.573	272211.545	0.028
(020)	0e	14	291648.643	291648.566	0.077*
(020)	0e	15	311084.329	311084.209	0.120*
(020)	0e	16	330518.563	330518.382	0.181*
(020)	0e	17	349951.271	349950.994	0.277*
(020)	0e	18	369382.285	369381.952	0.333*
(020)	0e	19	388811.588	388811.165	0.423*
(020)	0e	20	408239.150	408238.541	0.609*
(020)	0e	23	466509.577	466508.731	0.846*
(020)	0e	24	485928.784	485927.843	0.941*
(020)	0e	25	505345.777	505344.659	1.118*
(020)	2f	11	233320.931	233320.946	-0.015
(020)	2f	12	252759.770	252759.773	-0.003
(020)	2f	13	272197.493	272197.500	-0.007
(020)	2f	14	291634.069	291634.041	0.028
(020)	2f	15	311069.305	311069.312	-0.007
(020)	2f	16	330503.248	330503.229	0.019
(020)	2f	17	349935.726	349935.707	0.019
(020)	2f	18	369366.684	369366.661	0.023

Tabelle B.4 Frequenzliste HCCF – Fortsetzung

$(\nu_3 \nu_4 \nu_5)$	Sym	J	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu$
(020)	2f	19	388796.010	388796.007	0.003
(020)	2f	20	408223.806	408223.660	0.146*
(020)	2f	22	447073.548	447073.548	0.000
(020)	2f	23	466495.601	466495.613	-0.012
(020)	2f	24	485915.740	485915.647	0.093*
(020)	2f	25	505333.550	505333.565	-0.015
(020)	2e	11	233322.988	233323.014	-0.026
(020)	2e	12	252762.318	252762.405	-0.087*
(020)	2e	13	272200.771	272200.789	-0.018
(020)	2e	14	291638.100	291638.088	0.012
(020)	2e	15	311074.217	311074.227	-0.010
(020)	2e	16	330509.130	330509.126	0.004
(020)	2e	17	349942.690	349942.708	-0.018
(020)	2e	18	369374.908	369374.897	0.011
(020)	2e	19	388805.577	388805.613	-0.036
(020)	2e	20	408234.817	408234.781	0.036
(020)	2e	22	447088.160	447088.158	0.002
(020)	2e	23	466512.370	466512.212	0.158*
(020)	2e	24	485934.393	485934.406	-0.013
(020)	2e	25	505354.678	505354.664	0.014
(100)	0e	11	232032.867	232032.856	0.011
(100)	0e	12	251364.339	251364.345	-0.006
(100)	0e	13	270694.730	270694.735	-0.005
(100)	0e	14	290023.952	290023.940	0.012
(100)	0e	15	309351.884	309351.877	0.007
(100)	0e	16	328678.468	328678.460	0.008
(100)	0e	17	348003.601	348003.605	-0.004
(100)	0e	18	367327.210	367327.227	-0.017
(100)	0e	19	386649.145	386649.242	-0.097*
(100)	0e	20	405969.563	405969.566	-0.003
(100)	0e	21	425288.103	425288.113	-0.010
(100)	0e	22	444604.793	444604.799	-0.006
(100)	0e	23	463919.556	463919.540	0.016
(100)	0e	24	483232.232	483232.250	-0.018
(100)	0e	25	502542.862	502542.845	0.017

C Präparationsvorschriften

C.1 Darstellung des NCCCNC-Precursors

- Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat(0) **1** [126]

In einem 300-ml-Schlenk-Rohr werden 7.0 g (31.8 mmol) Chromhexacarbonyl in 100 ml absolutem Benzol suspendiert und tropfenweise mit einer filtrierten Lösung von 5.8 g (31.6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml Benzol versetzt. Die Mischung wird 5 d bei Raumtemperatur gerührt, dann läßt man absitzen und filtriert schließlich den sehr feinen, etwas schleimigen Niederschlag unter Anwendung eines leichten N₂-Überdruckes auf einer mit 1 cm Seesand beschickten G3-Fritte mit großem Filtrierboden ab. Man trocknet kurz im Vakuum, gibt dann 500 ml N₂-gesättigtes Wasser auf die Fritte und tropft das Filtrat direkt in eine Lösung von 6.3 g (30 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 20 ml Wasser. Der elfenbeinfarbene Niederschlag wird auf einer Fritte abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Man filtriert ab und trocknet im Hochvakuum. Eine weitere Reinigung des Produktes durch Umfällen aus Benzol-Petrolether ist möglich. Ausbeute 8.0 g (88%).

- Pentacarbonyl(1,1,2-trichlor-2,2-difluorethylisocyanid)chrom(0) **2** [60, 67]

9.40 g (27.0 mmol) **1** werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 80 ml 1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan suspendiert. Unter Rückflußkühlung ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Schutzgasatmosphäre wird die Suspension mit 5.75 g (30.0 mmol) Phenyldiazoniumtetrafluoroborat versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4-stündigem Rühren wird das Lösungsmittel bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrfach mit je 50 ml Pentan extrahiert, und das Lösungsmittel der vereinigten Extrakte wird im Hochvakuum bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Pentan ($R_F = 0.76$). Die erste Fraktion wird bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0.1 Pa an einen Kühlfinger ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) sublimiert. Ausbeute 5.52 g (53%).

- Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom(0) **3** [60, 67]

3.80 g (9.8 mmol) **2** werden in 50 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 6.40 g (97.9 mmol) Zinkstaub und 2 ml Eisessig versetzt.

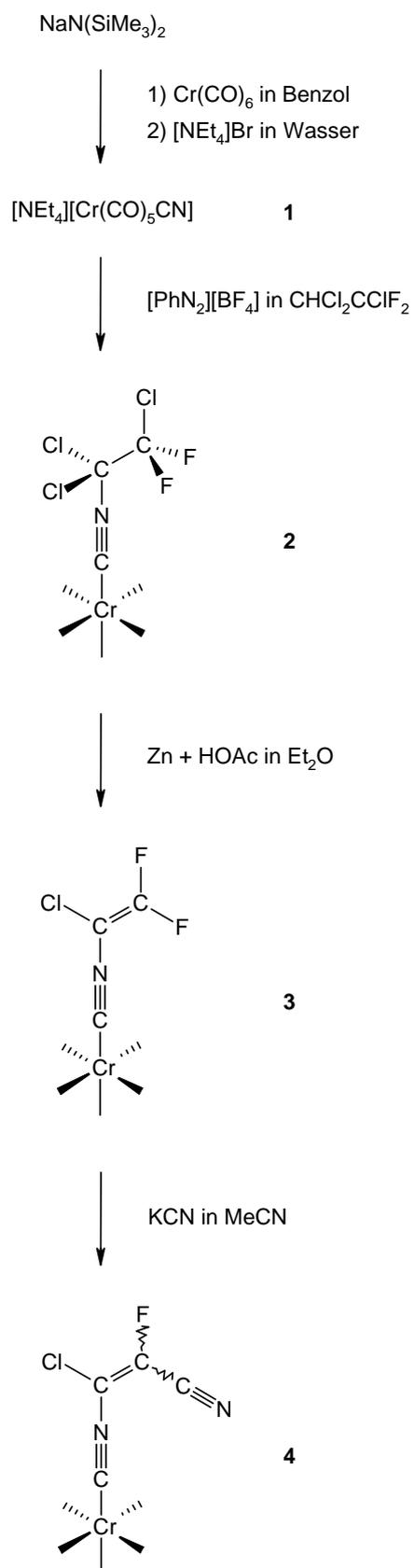


Abbildung C.1 Syntheschema: Darstellung des NCCCNC-Precursors 4.

Nach Einsetzen der exothermen Reaktion wird die Suspension 6 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan gereinigt ($R_F = 0.66$). Aus der ersten Fraktion wird das Produkt durch Sublimation bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0.1 Pa an einen Kühlfinger ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) isoliert. Ausbeute 2.47 g (80%).

- Pentacarbonyl(3-chlor-2-fluor-3-isocyan-2-propennitril)chrom(0) **4** [60, 67]

Eine Lösung von 966 mg (3.1 mmol) **3** in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wird auf $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und unter starkem Rühren mit 586 mg (9.0 mmol) Kaliumcyanid versetzt. Die Suspension wird 45 min gerührt, auf eine 20 cm lange Kieselgelsäule gegeben und mit Pentan eluiert. Es werden zwei acetonitrilfreie Fraktionen erhalten. Aus der ersten läßt sich nicht umgesetztes **3** zurückgewinnen, die zweite enthält das Produkt ($R_F = 0.10$). Aus dieser Fraktion wird das Produkt durch Sublimation bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0.1 Pa an einen Kühlfinger ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) isoliert. Ausbeute 706 mg (71%).

C.2 Darstellung des HCCNC-Precursors

- Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat(0) **1** [126]

In einem 300-ml -Schlenk-Rohr werden 7.0 g (31.8 mmol) Chromhexacarbonyl in 100 ml absolutem Benzol suspendiert und tropfenweise mit einer filtrierten Lösung von 5.8 g (31.6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml Benzol versetzt. Die Mischung wird 5 d bei Raumtemperatur gerührt, dann läßt man absitzen und filtriert schließlich den sehr feinen, etwas schleimigen Niederschlag unter Anwendung eines leichten N_2 -Überdruckes auf einer mit 1 cm Seesand beschickten G3-Fritte mit großem Filtrierboden ab. Man trocknet kurz im Vakuum, gibt dann 500 ml N_2 -gesättigtes Wasser auf die Fritte und tropft das Filtrat direkt in eine Lösung von 6.3 g (30 mmol) Tetraethylammoniumbromid in 20 ml Wasser. Der elfenbeinfarbene Niederschlag wird auf einer Fritte abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Man filtriert ab und trocknet im Hochvakuum. Eine weitere Reinigung des Produktes durch Umfällen aus Benzol-Petrolether ist möglich. Ausbeute 8.0 g (88%).

- Pentacarbonyl(1,1,2,2-tetrachlorethylisocyanid)chrom(0) **7** [127]

Eine Lösung von 0.78 g (2.30 mmol) **1** in 30 ml 1,1,2,2,-Tetrachlorethan wird auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 0.43 g (2.30 mmol) Phenyl diazoniumtetrafluorborat versetzt. Dann läßt man die Suspension Raumtemperatur annehmen, rührt noch 3 h und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mehrfach mit insgesamt 120 ml Petrolether extrahiert, und die Extrakte werden vereinigt und zur Trockne

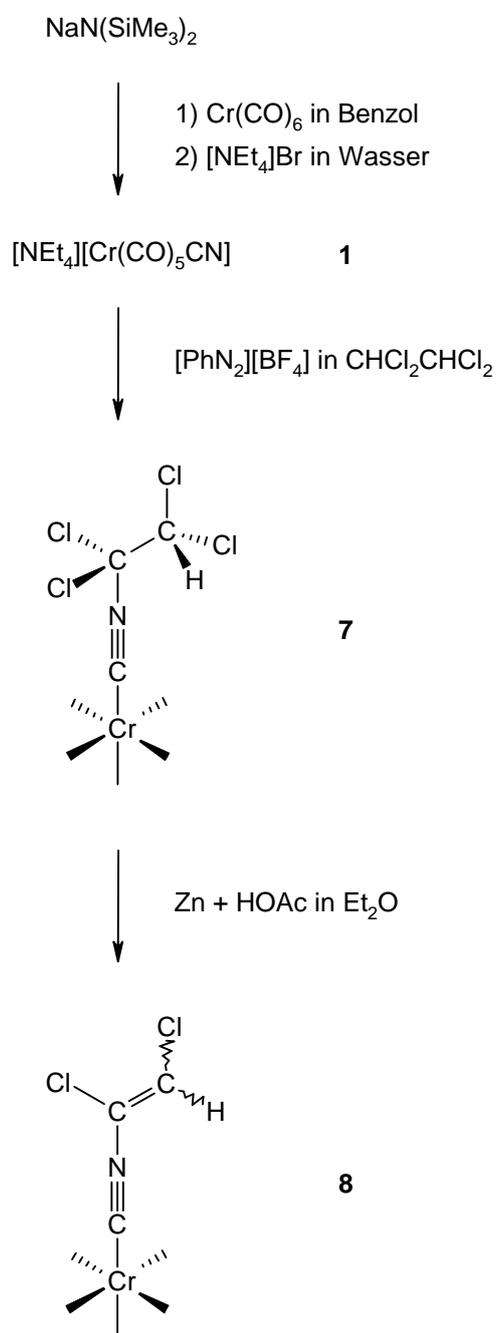


Abbildung C.2 Syntheschema: Darstellung des HCCNC-Precursors **8**.

eingengt. Die Reinigung erfolgt entweder durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether, Säulenhöhe 15 cm) oder durch Sublimation im Hochvakuum (30 °C). Ausbeute 0.73 g (86%).

- Pentacarbonyl(1,2-dichlorethenylisocyanid)chrom(0) **8** [128]

2.11 g (5.48 mmol) **7** werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 800 mg Zinkpulver und 3 ml Eisessig versetzt. Nach 12 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der verbleibende ölige Rückstand mit 120 ml Petrolether extrahiert und die eingengte Petroletherphase an Kieselgel chromatographiert. Die dabei gewonnene schwachgelbe Fraktion wird eingengt. Bei –25 °C kristallisieren 1.33 g (77%) weiße, schwach lichtempfindliche Kristalle (Schmelzpunkt 45 °C).

D Koordinatensysteme

Zunächst seien folgende, in Abbildung D.1 dargestellte kartesische Koordinatensysteme definiert:

1. Das *raumfeste Koordinatensystem 1*, das quasi das eines äußeren Beobachters ist, wird durch die Achsen (X, Y, Z) aufgespannt.
2. Die Achsen (x, y, z) bilden das zu **1** parallele, nicht rotierende *Schwerpunktsystem 2*, dessen durch den Vektor \mathcal{R} festgelegter Ursprung stets mit dem Molekülschwerpunkt zusammenfällt, d. h. den Translationsbewegungen des Moleküls folgt.
3. Das durch die Achsen (x, y, z) aufgespannte *molekülfeste Koordinatensystem 3* hat denselben Ursprung wie **2**, es ist also auch ein Schwerpunktsystem. Im Gegensatz zu **2** folgt es sowohl den Translations- als auch den Rotationsbewegungen des Moleküls. Die Orientierung dieses Koordinatensystems bezüglich des Moleküls ist so gewählt, daß seine Achsen mit den Hauptträgheitsachsen des Moleküls zusammenfallen.

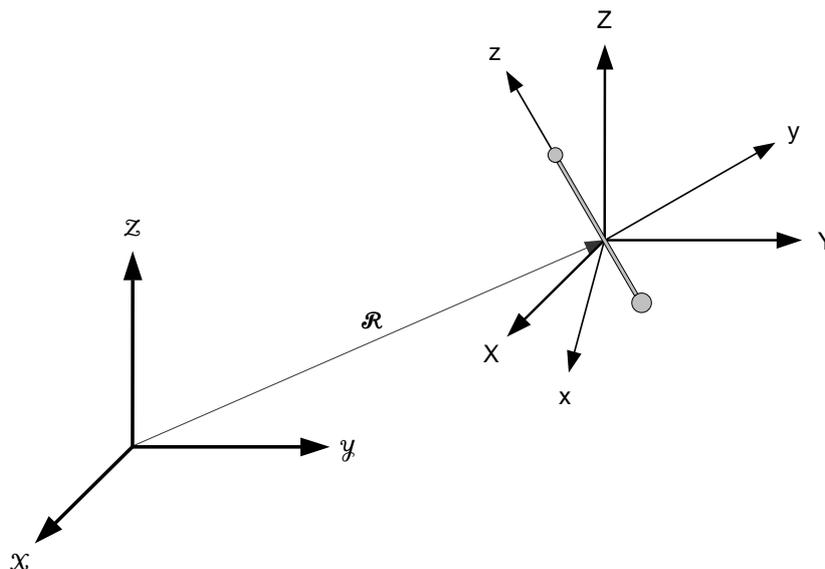


Abbildung D.1 Definition der Koordinatensysteme.

Zur Beschreibung der Orientierung des molekülfesten Koordinatensystems **3** innerhalb des Schwerpunktsystems **2** werden die sogenannten *Euler-Winkel* θ , ϕ und χ eingeführt:

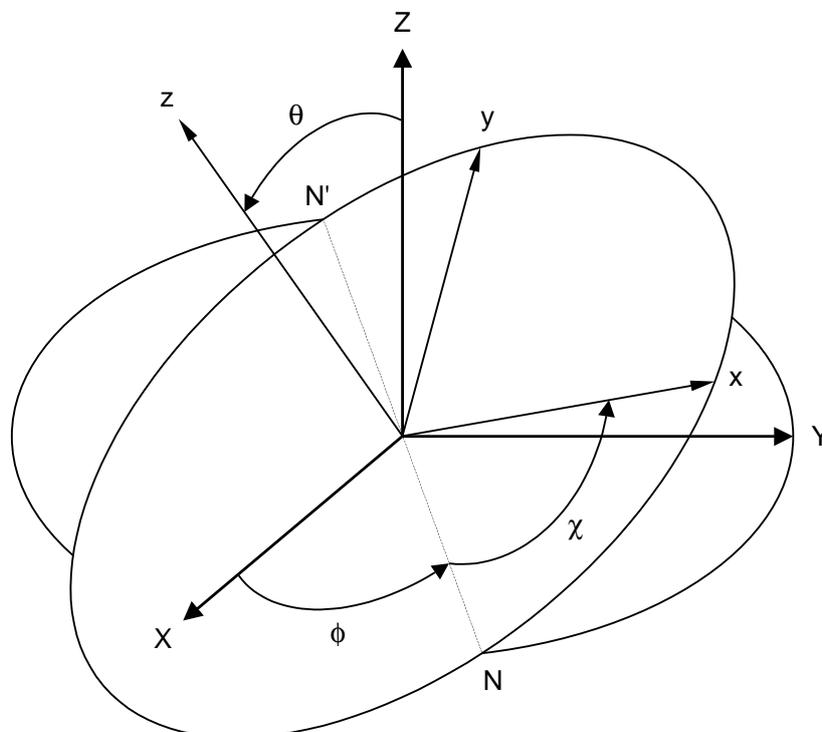


Abbildung D.2 Definition der Euler-Winkel.

θ und ϕ sind die Polarkoordinaten der z -Achse im Schwerpunktsystem **2**, und der in der xy -Ebene liegende Winkel χ ist ein Maß für die Drehung um die z -Achse.¹ Zur Bestimmung der Euler-Winkel geht man zunächst von der Situation aus, daß die Systeme **2** und **3** zusammenfallen, und überführt dann das molekülfeste System durch drei nacheinander auszuführende Rechtsdrehungen in seine momentane Lage. Die erste Drehung erfolgt um den Winkel ϕ um die Z -Achse, die zweite um den Winkel θ um die Achse $\overline{NN'}$ (die jetzt mit der X -Achse zusammenfällt) und die dritte um den Winkel χ um die z -Achse.

- θ ist der Winkel zwischen z - und Z -Achse mit $0 \leq \theta \leq \pi$.
- ϕ ist der in der XY -Ebene liegende Winkel zwischen der X -Achse und $\overline{NN'}$ mit $0 \leq \phi \leq 2\pi$.
- χ ist der in der xy -Ebene liegende Winkel zwischen der x -Achse und $\overline{NN'}$ mit $0 \leq \chi \leq 2\pi$.

¹ Dieser Winkel ist, wie aus Abbildung D.1 auf der vorherigen Seite hervorgeht, für ein lineares Molekül nicht sinnvoll definiert (siehe auch die Anmerkungen auf Seite 6 in Kapitel 2.1.2).

E Basisfunktionen und Nomenklatur

Ein Schwingungszustand mit $v_t = n$ und $v_{t'} = m$ enthält $(n + 1)(m + 1)$ Unterzustände, die jeweils durch n, m, J und ℓ charakterisiert sind. Hierbei beschreibt J das Gesamtdrehmoment und ℓ seine Projektion auf die Symmetrieachse mit

$$\ell = \ell_t + \ell_{t'}, \quad (\text{E.1})$$

$$\ell_t = -n, -n + 2, \dots, n - 2, n \text{ und} \quad (\text{E.2})$$

$$\ell_{t'} = -m, -m + 2, \dots, m - 2, m. \quad (\text{E.3})$$

Für ein gegebenes J lassen sich die Unterzustände mittels symmetrieangepaßter Linearkombinationen von $(n + 1)(m + 1)$ Basisfunktionen $|v_t(\ell_t), v_{t'}(\ell_{t'}); J, \ell\rangle$ identifizieren; als Basisfunktionen werden also Produkte der Funktionen des 2-dimensionalen Harmonischen Oszillators und des Symmetrischen Kreisels verwendet:

$$|n(\ell_t), m(\ell_{t'}); J, \ell \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|n(\ell_t), m(\ell_{t'}); J, \ell \rangle \pm |n(-\ell_t), m(-\ell_{t'}); J, -\ell \rangle \right] \quad (\text{E.4})$$

So läßt sich beispielsweise der Schwingungszustand $v_t = 2$ mit Hilfe der $n + 1 = 2 + 1 = 3$ Basisfunktionen

$$\begin{aligned} &|2(0); J, 0\rangle, \\ &|2(-2); J, -2\rangle \text{ und} \\ &|2(2); J, 2\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

beschreiben, und für die zugehörigen Unterzustände ergeben sich die symmetrieangepaßten Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |2(0); J, 0\rangle &= |2(0); J, 0\rangle, \\ |2(2); J, 2-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|2(2); J, 2\rangle - |2(-2); J, -2\rangle \right] \text{ und} \\ |2(2); J, 2+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|2(2); J, 2\rangle + |2(-2); J, -2\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Die Benennung der Schwingungszustände erfolgt in dieser Arbeit stets durch die in Klammern gefaßte Angabe der Schwingungsquantenzahlen, wobei immer nur diejenigen Schwingungen berücksichtigt werden, die bei dem betreffenden Molekül untersucht worden sind:

Bei dem Molekül **NCCCNC** treten entsprechend der Anzahl seiner Normalschwingungen 9 Schwingungsquantenzahlen ν_1 bis ν_9 auf. Da an den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Schwingungszuständen aber nur die 4 tiefstliegenden Normalschwingungen ν_6 bis ν_9 beteiligt sind, werden die 5 übrigen Schwingungsquantenzahlen (die jeweils gleich null sind) nicht mit aufgeführt; die Angabe erfolgt somit in der folgenden Form:

$$(\nu_6\nu_7\nu_8\nu_9)$$

Somit erhält beispielsweise der durch die Schwingungsquantenzahlen $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_8 = 0 \wedge \nu_9 = 1$ charakterisierte Zustand die Bezeichnung (0001), sein erster Oberton die Bezeichnung (0002) und der Kombinationston mit $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_7 = 0 \wedge \nu_8 = \nu_9 = 1$ die Bezeichnung (0011).

Um die Nomenklatur der einzelnen ℓ -Unterzustände zu vereinfachen, werden sie in dieser Arbeit mit dem Index $|\ell_r|$ sowie dem Zusatz + bzw. – (für die positive bzw. negative Linearkombination) gekennzeichnet. In allen Fällen, in denen die Parität des jeweils zugehörigen Rotationsschwingungsniveaus bekannt ist, wird statt der Angabe von + und – die auf Seite 19 beschriebene e/f -Nomenklatur [34] angewandt.

Die drei ℓ -Unterzustände des Schwingungszustandes (0002) von **NCCCNC** erhalten also entsprechend den drei o. g. symmetrieangepaßten Basisfunktionen die Bezeichnungen $(0002)^0$, $(0002)^{2-}$ und $(0002)^{2+}$ bzw.

$$(0002)^{0e}, (0002)^{2f} \text{ und } (0002)^{2e}. \quad (\text{E.7})$$

Für die Bezeichnung der Unterzustände des Kombinationsschwingungszustandes (0011) wird der Index $|\ell_r| |\ell_r'| |\ell|$ (zuzüglich der Angabe der Parität) verwendet:

$$(0011)^{110e}, (0011)^{110f}, (0011)^{112e} \text{ und } (0011)^{112f} \quad (\text{E.8})$$

Im Falle des Moleküls **HCCNC** werden von den 7 Normalschwingungen nur die letzten 4 berücksichtigt, da die Streckschwingungen ν_1 bis ν_3 an keinem der untersuchten Schwingungszustände beteiligt sind. Die Angabe lautet somit

$$(\nu_4\nu_5\nu_6\nu_7),$$

wobei jeweils der entsprechende Index für die nähere Bezeichnung des ℓ -Unterzustandes hinzukommt.

Analog ergibt sich für das Molekül **HCCF** die Bezeichnung

$$(\nu_3\nu_4\nu_5),$$

da die Streckschwingungen ν_1 und ν_2 an keinem der untersuchten Schwingungszustände beteiligt sind. Auch hier kommt jeweils der entsprechende Index für die nähere Bezeichnung des ℓ -Unterzustandes hinzu.

F Konstanten, Abkürzungen, Definitionen

Fundamentalkonstanten

Die 1969 gebildete *CODATA Task Group on Fundamental Constants* gibt seit 1973 [129] in unregelmäßigen Abständen einen Satz international anerkannter Basiskonstanten und Konversionsfaktoren heraus. Im April 2000 erschien der dritte Konstantensatz [130] (zusammen mit einer detaillierten Beschreibung), der wie sein Vorgänger [131] auch im Internet [132] verfügbar ist.

Diesem jüngsten Datensatz sind die in Tabelle F.1 aufgeführten häufig verwendeten Fundamentalkonstanten entnommen:

Tabelle F.1 Fundamentalkonstanten

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Vakuumlichtgeschwindigkeit	c	299792458	m s^{-1}
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6.62606876(52) \times 10^{-34}$	J s
$h/2\pi$	\hbar	$1.054571596(82) \times 10^{-34}$	J s
Elementarladung	e	$1.602176462(63) \times 10^{-19}$	C
Elektronenmasse	m_e	$9.10938188(72) \times 10^{-31}$	kg
Protonenmasse	m_p	$1.67262158(13) \times 10^{-27}$	kg
Massenverhältnis Proton/Elektron	m_p/m_e	1836.1526675(39)	
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214199(47) \times 10^{23}$	mol^{-1}
Faraday-Konstante $N_A e$	F	96485.3415(39)	C mol^{-1}
molare Gaskonstante	R	8.314472(15)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Boltzmann-Konstante R/N_A	k	$1.3806503(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}
Nicht-SI-Einheiten deren Gebrauch mit dem SI zulässig ist			
Elektronenvolt: $(e/C) \text{ J}$	eV	$1.602176462(63) \times 10^{-19}$	J
atomare Masseneinheit ^a	u	$1.66053873(13) \times 10^{-27}$	kg

^a $1 \text{ u} = m_{\text{u}} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$.

Konversionsfaktoren für verschiedene Energieeinheiten

In der Rotationsspektroskopie werden molekulare Konstanten und andere Parameter meist in MHz oder einer anderen Frequenzeinheit angegeben, während in der Schwingungsspektroskopie die Einheit Kaiser (Wellenzahlen, cm^{-1}) und in der Elektronenspektroskopie die Einheit eV üblich ist. Tabelle F.2 zeigt die Konversionsfaktoren für diese verschiedenen spektroskopisch relevanten Energieeinheiten.

Tabelle F.2 Konversionsfaktoren für verschiedene Energieeinheiten

	cm^{-1}	MHz	eV
cm^{-1}	$(1 \text{ cm}^{-1}) =$ 1 cm^{-1}	$(1 \text{ cm}^{-1}) c =$ $2.99792458 \times 10^4 \text{ MHz}$	$(1 \text{ cm}^{-1}) hc =$ $1.239841857(49) \times 10^{-4} \text{ eV}$
MHz	$(1 \text{ MHz}) / c =$ $3.335640952 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	$(1 \text{ MHz}) =$ 1 MHz	$(1 \text{ MHz}) h =$ $4.13566727(16) \times 10^{-9} \text{ eV}$
eV	$(1 \text{ eV}) / hc =$ $8.06554477(32) \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$(1 \text{ eV}) / h =$ $2.417989491(95) \times 10^8 \text{ MHz}$	$(1 \text{ eV}) =$ 1 eV

Atommassen

Für die Rechnungen zur Ermittlung der molekularen Struktur wurden die folgenden aktuellen Werte der vom *National Institute of Standards and Technology* empfohlenen Atommassen verwendet [36]:

$$\begin{aligned}
 m(^{12}\text{C}) & 12.000000000(0) \text{ u} \\
 m(^{13}\text{C}) & 13.0033548378(10) \text{ u} \\
 m(^{14}\text{N}) & 14.0030740052(9) \text{ u} \\
 m(^{15}\text{N}) & 15.0001088984(9) \text{ u}
 \end{aligned}$$

Der Konversionsfaktor $B \cdot I$ ¹

Bei allen auf Rotationskonstanten B basierenden Strukturbestimmungen wird zur Berechnung der entsprechenden Trägheitsmomente I ein Konversionsfaktor verwendet, dessen Bedeutung sich aus der Definition

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{F.1})$$

¹ Der Konversionsfaktor wird in der vorliegenden Arbeit stets als $B \cdot I$ bezeichnet, da diese sich ausschließlich mit linearen Molekülen befaßt; alle Ausführungen gelten aber in analoger Weise für die bei nicht-linearen Molekülen auftretenden Rotationskonstanten A und C .

ergibt. Üblicherweise wird B in MHz und I in u pm^2 angegeben, so daß $B \cdot I$ nicht unmittelbar aus Gleichung (F.1) folgt, sondern stattdessen gemäß

$$B \text{ (MHz)} \cdot I \text{ (u pm}^2\text{)} = \frac{h \text{ (J s)}}{8\pi^2 \cdot u \text{ (kg)} \cdot (10^{-12})^2 \text{ (m}^2\text{)}} \quad (\text{F.2})$$

zu berechnen ist. Aus Gleichung (F.2) wird ersichtlich, daß in den Konversionsfaktor sowohl das Plancksche Wirkungsquantum h als auch die Konstante der atomaren Masseneinheit m_u eingehen. Im Gegensatz zu einigen anderen Größen (wie z. B. der Lichtgeschwindigkeit c oder der elektrischen Feldkonstante ϵ_0) besitzen diese Fundamentalkonstanten keine exakt definierten numerischen Werte; infolgedessen ist man bei der Berechnung des Konversionsfaktors auf die zur Zeit gültigen Werte von h und u angewiesen.

Aus diesem Grund finden sich in der Literatur je nach Publikationsdatum verschiedene Angaben über den Wert des Konversionsfaktors, und diese Schwankungen gehen natürlich auch in die jeweiligen Strukturberechnungen ein. In den meisten Veröffentlichungen wird jedoch leider der bei der Umrechnung verwendete Wert $B \cdot I$ gar nicht angegeben, so daß bei einem Vergleich aus verschiedenen Quellen stammender Strukturparameter stets Vorsicht geboten ist. Darüber hinaus erfolgt die Angabe des Konversionsfaktors nahezu ausnahmslos ohne die seines Standardfehlers – obgleich dieser bei der Umrechnung von B zu I mit zu beachten ist.

An dieser Stelle soll daher der in dieser Arbeit verwendete Wert des Konversionsfaktors (inclusive des zugehörigen Standardfehlers) genannt werden:

$$\begin{aligned} B \cdot I &= 5053790056(40) \text{ MHz u pm}^2 \\ &= 505379.0056(40) \text{ MHz u \AA}^2 \end{aligned}$$

Diese Werte basieren auf den in Tabelle F.1 auf Seite 191 zitierten aktuellen Fundamentalkonstanten; als Standardfehler wurde die positive Quadratwurzel der nach dem üblichen Ausdruck

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (\text{F.3})$$

berechneten Varianz angenommen. Der relative Fehler von $B \cdot I$ ist infolge der starken Korrelation zwischen h und u ($r = 0.995$ [133]) mit 7.8×10^{-9} um den Faktor 10 kleiner als die relativen Fehler der Konstanten selbst.

Abkürzungen

A/D-Wandler	Analog-Digital-Wandler
BWO	Backward-Wave-Oscillator
EIC	Ethynylisocyanid
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
IPN	3-Isocyan-2-propinnitril
IR	Infrarot
KO	Kathodenstrahloszilloskop
MB-MWFT	Molelecular Beam Microwave Fourier Transform
MMW	Millimeterwellen
MW	Mikrowellen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Photoelektronen
RAM	Random Access Memory
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

Fremdsprachliche Fachbegriffe

Bug
Fit
floppy
Frequenzsynthesizer
global analysis
Hamiltonian
hot bands
local oscillator
Lock-in-Verstärker
online
peak absorption coefficient
Peakfinder
Precursor
rotational/vibrational ℓ -type doubling/resonance
Samplingrate
Scan/scannen
source modulation
Spline-Funktion
Splitting
step operators
Synchronizer
two loop stabilization

G Adressen

- Priv.-Doz. Dr. Dieter D. Lentz
Freie Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie – Anorganische und Analytische Chemie
Fabeckstr. 34–36
D – 14195 Berlin
Germany
Telephon: +49 (0)30 838 52695
Telefax: +49 (0)30 838 52424
E-Mail: lentz@chemie.fu-berlin.de
Homepage: <http://www.chemie.fu-berlin.de/ag/lentz/index.html>
- Prof. Dr. Peter P. Botschwina
Georg-August-Universität Göttingen
Institut für Physikalische Chemie
Tammannstr. 6
D – 37077 Göttingen
Germany
Telephon: +49 (0)551 393133
Telefax: +49 (0)551 393144
E-Mail: pbotsch@gwdg.de
Homepage: <http://134.76.68.210/botschwina/botschwina.html>
- Prof. Dr. André A. Fayt
Laboratoire de spectroscopie moléculaire
Université Catholique de Louvain
Chemin du cyclotron, 2
B – 1348 Louvain-La-Neuve
Belgium
Telephon: +32 (0)10 473261
Telefax: +32 (0)10 472431
E-Mail: fayt@fyam.ucl.ac.be
Homepage: <http://www.fyam.ucl.ac.be/>

- Dipl.-Phys. Corinne C. Vigouroux
Laboratoire de spectroscopie moléculaire
Université Catholique de Louvain
Chemin du Cyclotron 2
B – 1348 Louvain-La-Neuve
Belgium
Telephon: +32 (0)10 473261
Telefax: +32 (0)10 472431
E-Mail: vigouroux@fyam.ucl.ac.be
Homepage: <http://www.fyam.ucl.ac.be/recherche/Theses/Corinne.html>

- Prof. Dr. Hans Bürger
Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
FB 9 - Anorganische Chemie
Gaußstr. 20
D – 42097 Wuppertal
Germany
Telephon: +49 (0)202 439 2498
Telefax: +49 (0)202 439 2901
E-Mail: buenger1@uni-wuppertal.de
Homepage: <http://www.uni-wuppertal.de/FB9/ac/>

H Auswertungssoftware

- **Ansteuer**

Autor: Wolfgang Neustock

Das Meßprogramm *Ansteuer* [49, 51] dient zum einen der Ansteuerung (sic!) des Frequenzsynthesizers PTS 500 (siehe Kapitel 3.1) und zum anderen der Verarbeitung der Meßdaten, d. h. der Ausgangssignale des Lock-in-Verstärkers, die über einen A/D-Wandler zum Rechner gelangen.

Neben den Grundfunktionen zur Auswertung der Spektren (Darstellung auf dem Monitor, *Peakfinder*, Linienprofilanpassung usw.) stehen weitere Funktionen (Glättung, Fourier-Transformation, *Spline*-Funktion usw.) zur Verfügung.

- **Lingeo**

Autor: Peter Botschwina

Dieses nach dem Newton-Raphson-Verfahren arbeitende Fitprogramm paßt die Bindungslängen eines linearen Moleküls an seine Trägheitsmomente an (die intern aus den eingegebenen Rotationskonstanten errechnet werden).

Es wurde für die Ermittlung der effektiven Struktur (anhand der experimentellen B_0 -Werte) und der Gleichgewichtsstruktur (anhand der theoretischen bzw. experimentell/theoretischen B_e -Werte) verwendet.

- **Linmol**

Autor: Rüdiger Hinze

Mit diesem Fitprogramm [134] wurden alle Anpassungsrechnungen durchgeführt. Es berechnet das Rotationsspektrum eines linearen Moleküls und paßt Konstanten an experimentelle Absorptionsfrequenzen an.

Grundlage der von mir verwendeten Programmversion 2.2 ist der YBA-Hamiltonian [19].

Linmol eignet sich für den Schwingungsgrundzustand und beliebige angeregte Zustände (in denen jedoch höchstens 2 Knickschwingungen angeregt sein dürfen).

I Publikationen

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse meiner rotationsspektroskopischen Studien zu **3-Isocyan-2-propinnitril** sind bereits wie folgt publiziert worden:

- In [60] wird erstmalig die in Kapitel 4.4 beschriebene neue Methode zur gezielten Darstellung von NCCCNC vorgestellt. Die hier veröffentlichten Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener Isotopomere im Schwingungsgrundzustand sowie die Ergebnisse der Strukturanalyse dienen dementsprechend vorwiegend dem Nachweis und der Charakterisierung des IPN-Moleküls. Dies gilt auch für die in dieser Arbeit ebenfalls aufgeführten, in der Arbeitsgruppe H. Bürger bestimmten Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ und $\tilde{\nu}_3$ sowie für die in der Arbeitsgruppe P. Botschwina nach der CCSD(T)-Methode ermittelten r_e -Strukturdaten.
- Bei [41] handelt es sich um eine gemischt experimentell-theoretische Arbeit; hier werden die rotationsspektroskopischen Ergebnisse hinsichtlich der Schwingungszustände (0000), (0001), (0010), (0100) und (1000) den entsprechenden auf theoretischer Basis erhaltenen Resultaten gegenübergestellt.
- [135] ist schließlich eine reine MMW-Arbeit, die sich mit den höher angeregten Zuständen (0002), (0003), (0004), (0011) und (0020) befaßt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen an **Ethynylisocyanid** sind in [78] veröffentlicht worden. Hierbei handelt es sich um eine kombinierte IR- und MMW-spektroskopische Arbeit, in der eine umfassende Analyse (*global analysis*) des Rotationsschwingungsspektrums von EIC unter Berücksichtigung einer Vielzahl miteinander wechselwirkender angeregter Schwingungszustände beschrieben wird.

Das Manuskript mit den Resultaten der neuen **Fluorethin**-Studie befindet sich noch in Vorbereitung und wird in den kommenden Wochen eingereicht.

Die folgenden Aufzählungen geben eine vollständige Übersicht über alle Publikationen, die ich entweder selbst verfaßt oder an denen ich als Koautor mitgewirkt habe:

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

1. A. Huckauf, A. Guarnieri, D. Lentz und A. Fayt:
The Millimeter-Wave Spectrum of DCCNC.
J. Mol. Spectrosc. **188**, 109–114 (1998).
2. C. Bartel, P. Botschwina, H. Bürger, A. Guarnieri, Ä. Heyl, A. Huckauf, D. Lentz,
T. Merzliak und E. B. Mkadmi:
Cyanisocyanacetylen, $N\equiv C-C\equiv C-N\equiv C$.
Angew. Chem. **110**, 3036–3040 (1998).
Cyanoisocynoacetylene, $N\equiv C-C\equiv C-N\equiv C$.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **37**, 2879–2882 (1998).
3. A. Huckauf, A. Guarnieri, Ä. Heyl, P. Botschwina, C. Bartel und D. Lentz:
NC₃NC: a combined millimetre-wave spectroscopic and ab initio investigation.
Chem. Phys. Lett. **303**, 607–615 (1999).
4. A. Huckauf, A. Guarnieri, C. Bartel und D. Lentz:
The rotational spectrum of NCCCNC in excited vibrational states.
Chem. Phys. Lett. **319**, 265–272 (2000).
5. C. Vigouroux, A. Fayt, A. Guarnieri, A. Huckauf, H. Bürger, D. Lentz und
D. Preugschat:
Global Rovibrational Analysis of HCCNC Based on Infrared and Millimeter-
Wave Spectra.
J. Mol. Spectrosc. **202**, 1–18 (2000).
6. A. Huckauf und A. Guarnieri:
The Rotational Spectrum of H-C≡C-F Revisited.
Z. Naturforsch., Manuskript in Vorbereitung.

Beiträge zu wissenschaftlichen Kongressen

1. C. Vigouroux, A. Fayt, H. Bürger, A. Huckauf, A. Guarnieri und D. Lentz:
Global Analysis of Isocyanoacetylene (HCCNC).
Poster **D43** der 15th *International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prag, Tschechische Republik, 1998.
2. A. Huckauf und A. Guarnieri:
Spectroscopic Investigation of Vibrationally Excited States of Ketene
(H₂=C=C=O) – Combined IR- and MMW-Fit – .
Poster **H31** der 15th *International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prag, Tschechische Republik, 1998.

3. A. Huckauf, A. Guarnieri, C. Bartel und D. Lentz:
Rotational Spectra and Structure of $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$.
Poster **J43** der *15th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prag, Tschechische Republik, 1998.
4. C. Vigouroux, A. Fayt, H. Bürger, A. Huckauf, A. Guarnieri, C. Bartel und D. Lentz:
Global Rovibrational Analysis of HCCNC Based on New Infrared and Submillimeter-Wave Spectra.
Poster **D1** des *Sixteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon, Frankreich, 1999.
5. A. Huckauf und A. Guarnieri:
Submillimetrewave Spectrum of Fluoroacetylene (HCCF) in Vibrationally Excited States.
Poster **L11** des *Sixteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon, Frankreich, 1999.
6. F. Winther, M. Schönhoff, A. Huckauf, A. Guarnieri und El B. Mkadmi:
The IR-Spectrum of Dicyanoacetylene Between 1950 and 3600 cm^{-1} .
Poster **O20** des *Sixteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Dijon, Frankreich, 1999.
7. A. Huckauf und A. Guarnieri:
The Rotational Spectrum of (^{17}O)Ketene.
Poster **H48** der *16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prag, Tschechische Republik, 2000.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457–484 (1927). [2.1.2](#)
- [2] G. Amat und L. Henry, *Cah. Phys.* **12**, 273–286 (1958). [2.1.2](#)
- [3] H. H. Nielsen in: *Handbuch der Physik* (Hrsg.: S. Flügge), Vol. XXXVII/1, Springer, Berlin, 1959, S. 173–313. [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [4] G. Amat, H. H. Nielsen und G. Tarrago, *Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*, Dekker, New York, 1971. [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [5] B. T. Darling und D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128–139 (1940).
- [6] E. B. Wilson und J. B. Howard, *J. Chem. Phys.* **4**, 260–268 (1936).
- [7] D. Papoušek und M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier, Amsterdam, 1982. [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.1.5](#)
- [8] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519–534 (1962). [2.1.2](#)
- [9] J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 609–611 (1973).
- [10] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **19(4)**, 465–487 (1970). [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [11] A. Huckauf, Diplomarbeit, Kiel, 1996. [2.1.2](#), [3.1.1.3](#), [5.2](#)
- [12] A. Sayvetz, *J. Chem. Phys.* **7(6)**, 383–389 (1939). [2.1.2](#)
- [13] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, 1979, S. 332. [1](#), [2.1.5](#)
- [14] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928). [2.1.2](#)
- [15] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467–506 (1929). [2.1.2](#)
- [16] M. R. Aliev und J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29–52 (1976). [2.1.2](#)
- [17] H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 90–136 (1951).
- [18] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen und L. H. Thomas, *Phys. Rev.* **56**, 895–907 (1939); ibd. 1051–1059. [2.1.2](#)

- [19] K. M. T. Yamada, F. W. Birss und M. R. Aliev, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985). [2.1.2](#), [2.1.3](#), [2.1.3](#), [4.5.7](#), [H](#)
- [20] K. M. T. Yamada und R. A. Creswell, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 384–405 (1986). [2.1.3](#)
- [21] G. M. Plummer, D. Mauer, K. M. T. Yamada und K. Möller, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 407–418 (1988). [2.1.3](#)
- [22] O. Vaittinen, L. Halonen, H. Bürger und O. Polanz, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 55–70 (1994). [2.1.3](#)
- [23] J. Preusser, R. Schermaul, B. P. Winnewisser und M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 99–123 (1996).
- [24] J. W. G. Seibert, B. P. Winnewisser und M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 26–41 (1996).
- [25] R. Brutherus, O. Vaittinen, L. Halonen, H. Bürger und O. Polanz, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 137–149 (1999).
- [26] T. Okabayashi, K. Tanaka und T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22–42 (1999).
- [27] T. Okabayashi, N. Yamashita, Y. Sakai und M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 273–276 (1999). [2.1.3](#)
- [28] M. Niedenhoff und K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182–197 (1993). [2.1.3](#)
- [29] G. Amat und H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 152–162 (1958). [2.1.4](#)
- [30] M. Winnewisser und B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 143–176 (1972). [2.1.4](#), [4.5.6](#)
- [31] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 12. Auflage, Van Nostrand, Princeton, 1966. [3](#), [2.1.5](#), [4.5.6](#), [4.5.7](#), [4.5.8](#), [4.5.9](#), [5.5.3](#), [5.5.5](#)
- [32] J. E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*, Academic Press, New York, 1967.
- [33] W. Gordy und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984. [2.1.5](#), [2.1.6](#), [8](#), [12](#)

- [34] J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. M. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas und R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500–503 (1975). 2.1.5, E
- [35] C. H. Townes und A. L. Schalow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York, 1975. 2.1.6, 2.2.1, 3.1.1.3
- [36] J. S. Coursey und R. A. Dragoset, *Atomic Weights and Isotopic Compositions (Version 2.1)*, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions/index.html> [Stand: 2001-02-08]. 11, F
- [37] K. Kuchitsu in *Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance* (Hrsg.: A. Domenicano und I. Hargittai), Oxford University Press, Oxford, 1992, Kap. 2. 10
- [38] P. Botschwina und S. Schmatz in *The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions* (Hrsg.: T. Baer, C. Y. Ng und I. Powis), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996. 10
- [39] P. Botschwina, Ä. Heyl, W. Chen, M. C. McCarthy, J.-U. Grabow, M. J. Travers und P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **109**(8), 3108–3115 (1998). 10
- [40] P. Botschwina, M. Horn, M. Matuschewski, E. Schick und P. Sebald, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **400**, 119–137 (1997).
- [41] A. Huckauf, A. Guarnieri, Ä. Heyl, P. Botschwina, C. Bartel und D. Lentz, *Chem. Phys. Lett.* **303**, 607–615 (1999). 10, 4.1, 4.1, I
- [42] J. Kraitchman, *Amer. J. Phys.* **21**, 17–24 (1953). 12
- [43] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29**(4), 864–74 (1958). 2.2.5, 2.2.5, 4.6.2
- [44] B. P. van Eijck in *Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance* (Hrsg.: A. Domenicano und I. Hargittai), Oxford University Press, Oxford, 1992, Kap. 3. 2.2.5
- [45] C. C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **2**, 157–164 (1966). 2.2.5
- [46] D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **39**, 391–405 (1980). 2.2
- [47] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, Inc., New York, 1992. 2.2
- [48] J. Doose, Dissertation, Kiel, 1990. 3.1.1.1, 3.1.1.3, 3.3

- [49] J. Doose, A. Guarnieri, W. Neustock, R. Schwarz, F. Winther und F. Hegelund, *Z. Naturforsch. A* **44**, 538–550 (1989). [H](#)
- [50] M. Schönhoff, Diplomarbeit, Kiel, 1990. [3.1.1.1](#)
- [51] W. Neustock, Dissertation, Kiel, 1991. [3.1.1.3](#), [H](#)
- [52] E. H. Putley, *J. Phys. Chem. Solids* **22**, 241–247 (1961). [3.3](#)
- [53] E. H. Putley in *InSb in Physique des Semiconducteurs* (Hrsg.: M. Hulin), Dunod, Paris, 1964, S. 443ff.
- [54] E. H. Putley und D. H. Martin in *Detectors in Spectroscopic Techniques* (Hrsg.: D. H. Martin), North-Holland, Amsterdam, 1967, Kap. 4.
- [55] B. V. Rollin, *Proc. Phys. Soc. London* **77**, 1002–1003 (1961). [3.3](#)
- [56] G. Nimtz, *Mikrowellen*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1990. [3.3](#), [3.3](#)
- [57] G. Winstel und C. Weyrich, *Halbleiter-Elektronik 11. Optoelektronik II*, Springer, Berlin, 1986. [3.3](#), [3.3](#), [3.3](#)
- [58] E. Braun in *Praktische Physik* (Hrsg.: D. Hahn und S. Wagner), Bd. 2, 23. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1985, S. 885. [3.3](#), [3.3](#)
- [59] E. R. Brown, M. J. Wengler und T. G. Phillips, *J. Appl. Phys.* **58**, 2051–2059 (1985). [3.3](#)
- [60] C. Bartel, P. Botschwina, H. Bürger, A. Guarnieri, Ä. Heyl, A. Huckauf, D. Lentz, T. Merzliak und E. B. Mkadmi, *Angew. Chem.* **110**, 3036–3040 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 2879–2882 (1998). [4.1](#), [C.1](#), [I](#)
- [61] C. Moureau und J. C. Bongrand, *Bull. Chem. Soc.* **5**, 846 (1909). [4.2](#)
- [62] A. M. Smith, G. Schallmoser, A. Thoma und V. E. Bondebey, *J. Chem. Phys.* **98(3)**, 1776–1785 (1993). [4.2](#)
- [63] P. Botschwina, M. Horn, J. Flügge und S. Seeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89(13)**, 2219–2230 (1993). [4.2](#)
- [64] A. M. Smith, V. E. Bondebey, M. Horn und P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **100(2)**, 765–767 (1994). [4.2](#)
- [65] M. Horn, P. Botschwina und J. Flügge, *Theor. Chim. Acta* **88**, 1–12 (1994). [4.2](#), [4.5](#)

- [66] P. Botschwina, Ä. Heyl und M. Horn, *A Theoretical Investigation of the Isocyanides H_3CCCNC , NC_3NC and HC_4NC* , **Poster F17** des *15th Colloquium on high resolution molecular spectroscopy*, Glasgow, 1997. 4.2, 4.5
- [67] C. Bartel, Dissertation, Berlin, 1999. 1, 2, C.1
- [68] A. Guarnieri, R. Hinze, M. Krüger, H. Zerbe-Foese, D. Lentz und D. Preugschat, *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 39–47 (1992). 14, 5.2, 5.4, 5.5, 5.5.1, 5.2, 5.3, 5.5.1, 5.5.1, 5.4, 5.5.1, 5.5, 5.5.1, 5.6
- [69] K. Yamada und M. Winnewisser, *Z. Naturforsch. A* **31**, 139–144 (1976). 4.5.6, 5.5.2
- [70] A. G. Maki und R. L. Sams, *J. Chem. Phys.* **75**, 4178–4182 (1981). 4.5.6, 5.5.2
- [71] M. Krüger, H. Dreizler, D. Preugschat und D. Lentz, *Angew. Chem.* **103**, 1674–1676 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 1644–1646 (1991). 4.6.4, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4
- [72] M. Krüger, Dissertation, Kiel, 1992. 4.6.4
- [73] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendemann, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty und A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 619–721 (1979). 4.6.4
- [74] P. Botschwina, private Mitteilung, 1998. 4.6.4, 4.7
- [75] M. C. L. Gerry, F. Stroh und M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 147–161 (1990). 4.7
- [76] P. Botschwina, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 480–485 (1994). 4.7
- [77] H. Bürger, S. Sommer, D. Lentz und D. Preugschat, *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 360–372 (1992). 5.1, 5.2, 5.3, 5.5.1
- [78] C. Vigouroux, A. Fayt, A. Guarnieri, A. Huckauf, H. Bürger, D. Lentz und D. Preugschat, *J. Mol. Spectrosc.* **202**, 1–18 (2000). 5.1, 5.1, 5.5, 5.5.1, 5.5.1, 5.5.3, 5.5.4, B, I
- [79] S. Wilson, *Astrophys. J.* **220**, 363–365 (1978). 5.2
- [80] N. N. Haese und R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **73**, 4521–4527 (1980).
- [81] P. Botschwina und P. Sebald, *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 1–23 (1983).

- [82] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. P. Steward, *J. Am. Chem. Soc.* **170**, 3902–3909 (1985).
- [83] P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger und J. Flügge, *Chem. Phys. Lett.* **195(4)**, 427–434 (1992). 5.2, 5.5.1
- [84] M. Winnewisser, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 31–55 (1981). 5.2
- [85] G. Beck, Dissertation, Berlin, 1987. 5.2
- [86] M. Krüger, W. Stahl und H. Dreizler, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 298–305 (1992). 5.2, 5.4
- [87] A. Huckauf, A. Guarnieri, D. Lentz und A. Fayt, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 109–114 (1998). 5.2, 5.4
- [88] L. Zanathy, H. Bock, D. Lentz, D. Preugschat und P. Botschwina, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 403–404 (1992). 5.2
- [89] H. Bürger, D. Lentz, B. Meisner, N. Nickelt, D. Preugschat und M. Senzlober, *Chem. Eur. J.* **6(18)**, 3377–3385 (2000). 5.2, 5.4
- [90] J. K. Holland, D. A. Newnham, I. M. Mills und M. Herman, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 346–368 (1992). 6.1, 6.2
- [91] T. Tanaka, C. Yamada und E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 142–151 (1976). 6.1, 6.2
- [92] W. J. Middleton und W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 803–804 (1959). 6.2, 6.2, 6.4
- [93] J. K. Tyler und J. Sheridan, *Proc. Chem. Soc.* 119–120 (1960). 6.2
- [94] G. R. Hunt und M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **34(4)**, 1301–1306 (1961). 6.2
- [95] J. K. Brown und J. K. Tyler, *Proc. Chem. Soc.* 13–14 (1961). 6.2
- [96] J. K. Tyler und J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2661–2670 (1963). 6.2
- [97] V. W. Weiss, H. D. Todd, M.-K. Lo, H. S. Gutowsky und W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **47(10)**, 4021–4029 (1967). 6.2
- [98] R. L. Shoemaker und W. H. Flygare, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 610–612 (1968). 6.2
- [99] S. Reichman, P. C. Johnson und J. Overend, *Spectrochim. Acta A* **25**, 245–261 (1969). 6.2

- [100] R. Anttila und M. Huhanantti, *Z. Naturforsch. A* **26**, 1847–1851 (1971). 6.2
- [101] R. Anttila und M. Huhanantti, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 64–73 (1975). 6.2
- [102] M. Huhanantti und J. Kauppinen, *Z. Naturforsch. A* **30**, 1039–1043 (1975). 6.2
- [103] A. E. Laird und J. K. Tyler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 335 (1978). 6.2, 6.4
- [104] W. Hüttner, H. K. Bodenseh und P. Nowicki, *Mol. Phys.* **35(3)**, 729–745 (1978). 6.2
- [105] H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 452–468 (1979). 6.2
- [106] H. Jones und R. D. Rudolph, *Z. Naturforsch. A* **34**, 340–352 (1979). 6.2
- [107] R. Sauvetre und J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **23(42)**, 4325–4328 (1982). 6.2
- [108] R. Rohwer, R. Hinze und A. Guarnieri, *Z. Naturforsch. A* **44**, 131–138 (1989). 6.2, 6.3, 6.5, 6.3, 6.5.1, 6.4, 6.5.1, 6.5, 6.5.2, 6.6, 6.7, 6.5.4, 6.8, 6.9, 6.5.6, 6.10, 6.5.8, 6.11, 6.5.9
- [109] W. H. Green, D. Jayatilaka, A. Willetts, R. D. Amos und N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **93**, 4965–4981 (1990). 6.2
- [110] J. K. Holland, D. A. Newnham und I. M. Mills, *Mol. Phys.* **70**, 319–330 (1990). 6.2
- [111] M. Niedenhoff, K. M. T. Yamada, J. Lindenmayer und H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 213–228 (1992). 6.2, 6.5, 6.3, 6.5, 6.5.2, 6.6, 6.7, 6.5.4, 6.8, 6.9, 6.10, 6.5.8, 6.11, 6.12
- [112] J. K. Holland, W. D. Lawrence und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 369–377 (1992). 6.2
- [113] P. Botschwina, M. Oswald, J. Flügge, Ä. Heyl und R. Oswald, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 117–125 (1993); Erratum *Chem. Phys. Lett.* **215**, 681 (1993). 6.2
- [114] O. Vaittinen, M. Saarinen, L. Halonen und I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **99**, 3277–3287 (1993). 6.2
- [115] F. Iachello, S. Oss und L. Viola, *Mol. Phys.* **78**, 561–575 (1993). 6.2
- [116] F. Iachello, S. Oss und L. Viola, *Mol. Phys.* **78**, 545–559 (1993). 6.2
- [117] P. Botschwina und S. Seeger, *J. Mol. Struct.* **320**, 243–247 (1994). 6.2

- [118] A. F. Borro und I. M. Mills, *J. Mol. Struct.* **320**, 237–242 (1994). 6.2
- [119] P. Botschwina, B. Schulz, M. Horn und M. Matuschewski, *Chem. Phys.* **190**, 345–362 (1995). 6.2
- [120] A. F. Borro, I. M. Mills und A. Mose, *Chem. Phys.* **190**, 363–371 (1995). 6.2
- [121] A. F. Borro, I. M. Mills und E. Venuti, *J. Chem. Phys.* **102(10)**, 3938–3944 (1995). 6.2
- [122] M. Ishiguro, K. Harada, K. Tanaka und T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 355–358 (1996). 6.2
- [123] B. J. Persson, P. R. Taylor und J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **102(14)**, 2483–2492 (1998). 6.2
- [124] L. Dore, A. Mazzavillani, L. Cludi und G. Cazzoli, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 224–227 (1998). 6.2, 6.3, 6.5, 6.3, 6.5.1
- [125] H. G. Viehe und E. Franchimont, *Chem. Ber.* **95**, 319–327 (1962). 6.4, 6.4
- [126] W. P. Fehlhammer, W. A. Hermann und K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, 1981, S. 1997ff. C.1, C.2
- [127] W. P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.* **120**, 461–469 (1987). C.2
- [128] W. P. Fehlhammer und G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **379**, 97–106 (1989). C.2
- [129] E. R. Cohen und B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 663–734 (1973). F
- [130] P. J. Mohr und B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **72(2)**, 351–495 (2000). F
- [131] E. R. Cohen und B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1121–1148 (1987). F
- [132] <http://physics.nist.gov/cuu/index.html> [Stand: 2001-02-08]. F
- [133] <http://physics.nist.gov/cuu/Correlations/index.html> [Stand: 2001-02-08]. F
- [134] R. Hinze, Dissertation, Kiel, 1994. H
- [135] A. Huckauf, A. Guarnieri, C. Bartel und D. Lentz, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 265–272 (2000). I

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Antonio Guarnieri möchte ich an dieser Stelle aufs herzlichste dafür danken, daß er in den vergangenen vier Jahren ein echter Doktor-Vater für mich gewesen ist. Seine intensive Betreuung meiner Arbeit, seine geduldige, fortwährend freundliche Unterstützung und seine kreative Hilfe – namentlich bei vielen praktischen Problemen – haben in erheblichem Maße dazu beigetragen, daß mir diese Zeit meiner Lehrjahre stets in bester Erinnerung bleiben wird.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhard Knöchel danke ich für die unkomplizierte Integration der Arbeitsgruppe „Molekülspektroskopie“ in den Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik. Ohne seine großzügige Bereitstellung der Labor- und Büroräume sowie aller sonstigen infrastrukturellen Annehmlichkeiten wäre die vorliegende Arbeit nicht entstanden.

In diesem Zusammenhang sei auch allen übrigen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Hochfrequenztechnik, namentlich den Diplom-Ingenieuren Matthias Busse, Frank Daschner und Wolfgang Taute sowie der „guten Seele“ des Lehrstuhls, Melanie Bork, für die herzliche Aufnahme und die stete Hilfsbereitschaft gedankt.

Hinsichtlich der praktischen Durchführung meiner Arbeit bin ich darüber hinaus vor allem Priv.-Doz. Dr. Dieter Lentz für die Bereitstellung der Precursorkomplexe für die Moleküle $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ und $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ zu Dank verpflichtet. Die langjährige erfolgreiche Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe zeigt, daß eine fächerübergreifende Kooperation nicht nur möglich ist, sondern auch für beide Seiten ausgesprochen fruchtbar sein kann.

Dies gilt ebenso für die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Botschwina, dem ich an dieser Stelle herzlich für viele Anregungen, den regen Gedankenaustausch und die kontinuierlich gute Zusammenarbeit danken möchte. Aus unseren gemeinsamen Publikationen wird ersichtlich, daß die Theoretische Chemie und die experimentelle Spektroskopie einander ausgezeichnet ergänzen.

Mit meinen mannigfaltigen Fragen bezüglich theoretischer Aspekte der Spektroskopie habe ich die Geduld sowohl meines Doktorvaters als auch vieler anderer wissenschaftlicher Lehrer auf eine so harte Probe gestellt, daß ich im Rückblick allen Betroffenen meinen tief empfundenen Dank zollen möchte – sie haben stets ein offenes Ohr für mich gehabt.

Hierfür möchte ich insbesondere (und gewissermaßen *pars pro toto*) Prof. Dr. Heinrich Mäder danken, der mir in meiner zuweilen schwierigen Position zwischen den

Stühlen Chemie und Physik den letztgenannten manches Mal bequemer zurechtgerückt hat.

Des weiteren geht mein herzlicher Dank an Prof. Dr. André Fayt, Dipl.-Phys. Corinne Vigouroux und Dr. Flemming Winther für ihre Einführung in die Schwingungsspektroskopie sowie an Prof. Dr. Claus Grupen und Dipl.-Phys. Tilo Stroh für ihre Hilfe bei einem speziellen Problem der Fehlerrechnung.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir mein Studium ermöglicht haben, und für ihre Unterstützung während meiner langen Lehrzeit.

Last, but not least möchte ich Jeanin Jedat meinen Dank aussprechen – für ihre Langmut, ihr Verständnis und ihren vielfältigen Beistand, insbesondere während der Durststrecken, die auch ich zu überwinden gehabt habe: „Es soll ja auch nicht **zu** einfach sein!“

Erklärung

Hiermit versichere ich,

- daß ich die von mir vorgelegte Dissertation – abgesehen von der Beratung durch meine akademischen Lehrer – selbständig angefertigt habe und sie nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist,
- daß sie an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat,
- daß ich die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Anlehnung kenntlich gemacht habe und
- daß ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Für die mündliche Prüfung wähle ich die Prüfungsform der Disputation unter Ausschluß von Zuhörern bzw. Zuhörerinnen gemäß §86 Abs. 6 HSG.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. A. Guarnieri betreut und bereits in kumulativer Form in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Eine entsprechende Erklärung meines Doktorvaters liegt vor.

Lebenslauf

Name Aiko Martin Wolfgang Huckauf

Anschrift Wiker Straße 44
24106 Kiel

Geburtsdatum/-ort 1970-02-14 Emden

Staatsangehörigkeit deutsch

Familienstand ledig

Schulbildung 1976–1980 Grundschule Rhauderfehn
1980–1982 Orientierungstufe Rhauderfehn
1982–1989 Gymnasium Leer
1989-05-08 Abitur

Wehrdienst 1989–1990 Grundwehrdienst in der ABCAbwKp 11 Emden

Studium WS 1990/91 – SS 1993 Grundstudium Chemie/Diplom
1993-05-07 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
SS 1993 – SS 1996 Hauptstudium Chemie/Diplom
1996-10-03 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Diplomarbeit „Millimeterwellenspektroskopische Untersuchungen
an Deuteroisocynoacetylen“
unter Anleitung durch Herrn Prof. Dr. A. Guarnieri
Nov/Dez 1996 Auslandsaufenthalt an der
Universidad de Valladolid (Spanien)
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. L. Alonso
seit WS 1996/97 Promotionsstudium
Chemie/Promotion mit Abschluß