

**Radiospektren und
rotationsspektroskopische Charakterisierung von
Tricyanobenzolen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Michael Rosemeyer
geboren am 6. November 1974 in Hildesheim

2007

Referent: Priv.-Doz. Dr. Jens-Uwe Grabow

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 24. Mai 2007

Zusammenfassung

Aromatische Moleküle werden als die häufigsten Moleküle im interstellaren Raum postuliert, konnten jedoch bis auf recht wahrscheinliche Hinweise auf das Benzol selbst bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Tricyanobenzole sind von astrophysikalischer Bedeutung, da sie einen Zugang zum interstellaren Nachweis von aromatischen Verbindungen darstellen: Diese Moleküle konnten im Labor durch Polymerisation von Cyanoacetylen thermisch bzw. photochemisch hergestellt werden. Cyanoacetylen ist eines der häufigsten Moleküle im interstellaren Raum und auch in der Atmosphäre des Saturnmondes Titan vorhanden. Da an diesen Orten laborähnliche Polymerisationsbedingungen herrschen, kann eine Bildung von Tricyanobenzolen dort vermutet werden. Für einen radioastronomischen Nachweis ist die Kenntnis der rotationspektroskopischen Molekülkonstanten notwendig. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist dieses möglich geworden; 1,2,3- und 1,2,4-Tricyanobenzol wurden mikrowellenspektroskopisch charakterisiert, womit die Voraussetzung für die radioastronomische Suche nach diesen Molekülen geschaffen wurde.

Beide Moleküle enthalten jeweils drei Stickstoffatome, welche ein Kernquadrupolmoment besitzen, und deren Kernspins $I = 1$ jeweils an den Drehimpuls der Rotation des Moleküls koppeln. Dadurch kommt es zu einer vielfachen Hyperfeinaufspaltung der Energieniveaus und in der Folge auch der Rotationsübergangslinien. Aus der Analyse der Rotationsübergänge konnten die Rotationskonstanten und die Zentrifugalverzerrungskonstanten der Moleküle und die jeweiligen Kernquadrupolkopplungskonstanten der Stickstoffatome der Tricyanobenzole bestimmt werden. Für jedes Stickstoffatom kann ein diagonaler Quadrupolkopplungstensor in seinem eigenen anstelle des nicht diagonalen Tensors im Trägheitshauptachsensystem angegeben werden. Aus den bei der Drehtransformation erhaltenen Winkeln lassen sich die Richtungen der Bindungen der Cyanogruppen vom aromatischen Ring angeben. Auf der Grundlage der Beschreibung der Quadrupolkopplung im Rahmen des Townes-Daily-Modells konnten aus den Kopplungskonstanten Aussagen über die lokalen Eigenschaften der chemischen Bindungen an den koppelnden Kernen gemacht werden. Die Bindungen innerhalb aller Cyanogruppen haben einen nahezu reinen Dreifachbindungscharakter. Die relativen Größen der Komponenten der Kopplungstensoren weisen auf unterschiedlich starke Polarisierung der Stickstoffatome der Cyanogruppen hin.

Die Auswertung von Signalen mit enger Hyperfeinaufspaltung stellt besondere Anforderungen an die spektroskopische Methode und die mathematische Signalverarbeitung. Deshalb wurden die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der spektralen Auflösung im Zusammenhang mit der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie theoretisch und experimentell untersucht.

Abstract

Aromatic molecules are postulated to be the most abundant molecules in the interstellar medium. However, with the exception of quite convincing evidence for benzene itself, they could not be detected unambiguously by now. Tricyanobenzenes are of astrophysical importance, as they offer the opportunity for an interstellar identification of aromatic compounds. In the laboratory, these molecules are prepared by thermal and photochemical polymerisation of cyanoacetylene. Cyanoacetylene is very abundant in the interstellar medium and is also present in the atmosphere of the Saturn moon Titan. Since in these locations, the reaction conditions are similar to those for the laboratory polymerisation, the formation of tricyanobenzenes can be anticipated there. To achieve radio astronomical evidence it is necessary to know the rotational spectroscopic constants of these molecules. With the results of this work this is now possible; 1,2,3- and 1,2,4-tricyanobenzene were characterised by microwave spectroscopy and the prerequisite for an astronomical search is now available.

Both molecules contain three nitrogen atoms, which all have a nuclear quadrupole moment and nuclear spins $I = 1$, that couple to the angular momentum of the molecule. Therefore, the energy levels and the lines of rotational transitions exhibit a complicated hyperfine splitting. With the analysis of the rotational transitions, the rotational constants and the centrifugal distortion constants of the molecules as well as all nuclear quadrupole coupling constants of the nitrogen atoms in the tricyanobenzenes were determined. For each nitrogen atom a diagonal quadrupole coupling tensor in its own principal axis system rather than the non-diagonal tensor in the principal inertia axes system could be derived. With the angles from the matrix rotation transformation, the directions of the chemical bonds of the cyano groups from the aromatic ring are calculated. Based on the Townes-Daily-Model for quadrupole coupling, the coupling constants could be used to determine local properties of the chemical bonds of the coupling nuclei. The bonds within all cyano groups are almost pure triple bonds. The relative values of the components of the coupling tensor hint to different polarisations of the nitrogen atoms within the cyano groups.

Due to the narrow hyperfine splitting of the signals that are evaluated, special requirements to the spectroscopic method and the mathematical signal processing are imposed. Therefore, the improvement of the signal to noise ratio and the spectral resolution were examined theoretically and experimentally concerning the Fourier-transform microwave spectroscopy.

Schlagwörter: Tricyanobenzole
Kernquadrupolkopplung
Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie

Keywords: tricyanobenzenes
quadrupole coupling
fourier-transform-microwave-spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Experimenteller Aufbau zur Molekularstrahl-Rotationsspektroskopie	12
2.1	Mikrowellenspektrometer	12
2.1.1	Fourier-Transform-Apparatur	13
2.1.2	Fabry-Pérot-Typus-Resonator.....	14
2.2	Hochtemperaturmolekularstrahlquelle.....	16
2.3	Experimentelle Bedingungen.....	17
2.3.1	Tricyanobenzole im Molekularstrahl	17
2.3.2	Messung mit gekühltem Resonator.....	17
2.3.3	Wasserdimer.....	18
3	Theoretische Grundlagen zum Molekularstrahl-Resonator-Experiment	19
3.1	Messprinzip.....	19
3.2	Molekularstrahl	20
3.3	Signalform.....	22
3.3.1	Doppleraufspaltung	22
3.3.2	Linienbreite	24
3.3.3	Einfluss des Trägergases	25
3.3.4	Einfluss der Temperatur.....	27
3.4	Rauschhintergrund	28
3.4.1	Gleichgewichtstemperatur	29
3.4.2	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	31
3.4.3	Kopplung.....	34
3.5	Mathematische Signalverarbeitung.....	37
3.5.1	Fourier-Reihe	37
3.5.2	Fouriertransformation	38
3.5.3	Diracsche Delta Funktion.....	38
3.5.4	Konvolution	39
3.5.5	Dekonvolution.....	39
3.6	Rotationsspektroskopische Informationen.....	45
3.6.1	Rotationskonstanten.....	45

3.6.2	Zentrifugalverzerrung.....	46
3.6.3	Kernquadrupolkopplung.....	46
3.6.3.1	Hyperfeinstruktur	47
3.6.3.2	Elektrostatischer Quadrupol	48
3.6.3.3	Kernquadrupol.....	49
3.6.3.4	Ableitung von Bindungseigenschaften.....	51
4	Tricyanobenzole im Molekularstrahl-Resonator-Experiment.....	57
4.1	Bildungsreaktion aus Cyanoacetylen.....	57
4.2	Bildungsmöglichkeiten im interstellaren Raum	59
4.2.1	Chemische Zusammensetzung molekularer Wolken	59
4.2.2	Reaktionen in molekularen Wolken	60
4.3	Vorhersage und Analyse spektraler Eigenschaften	62
4.3.1	Rotationsspektroskopische Ergebnisse.....	64
4.3.2	Elektronische Bindungseigenschaften.....	73
4.3.3	Molekülgeometrie.....	76
5	Einordnung der Ergebnisse und Ausblick	79
6	Anhang.....	80
6.1	Drehung und Diagonalisierung einer Matrix.....	80
6.2	Tensorbegriff	81
6.3	Messdaten	82
6.4	Berechnete Dipolmomente	95
6.5	Berechnete Molekülstrukturen	96

Abkürzungsverzeichnis

COBRA	koaxiale Strahl-Resonator-Anordnung (engl., <i>coaxially oriented beam resonator arrangement</i>)
EN	Elektronegativität
es	elektrostatisch
FT	Fouriertransformation
FWHH	Halbwertsbreite (engl., <i>full width at half height</i>)
HWHH	halbe Halbwertsbreite (engl., <i>half width at half height</i>)
MITEQ	engl., <i>microwave information transmission equipment</i>
MW	Mikrowelle
NF	Rauschzahl (engl., <i>noise figure</i>)
NRAO	engl., <i>national radio astronomy observatory</i>
rms	Mittelwert (engl., <i>root mean square</i>)
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl., <i>signal-to-noise ratio</i>)
TEM	transversal-elektrisch-magnetisch
TMC	Taurus Molekülwolke (engl., <i>Taurus molecular cloud</i>)
UIR	nicht identifiziertes Infrarot (engl., <i>unidentified infrared</i>)

1 Einleitung

Zum Verständnis von chemischen Reaktionen ist die Kenntnis der Geometrie der reagierenden Moleküle und der Bindungseigenschaften zwischen den Atomen in den Molekülen von grundlegender Bedeutung. Einen Zugang zu diesen Informationen ermöglicht die Rotationsspektroskopie, da die Rotationsenergien und damit die Frequenzen der Rotationsübergänge eines Moleküls im Wesentlichen durch die räumliche Anordnung der Atome im Molekül bestimmt werden. Weiterhin ist die Rotationsspektroskopie im Labor unter anderem eine Grundlage für den radioastronomischen Nachweis von Molekülen im interstellaren Raum. Radioastronomisch konnten dort bisher 141 Moleküle nachgewiesen werden [NRAO 2006], darunter ist auch das für diese Arbeit wichtige Cyanoacetylen, dessen Signal schon früh in großen Molekülwolken gefunden wurde [Mann 1980, Ohishi 1998]. Cyanoacetylen ist ein Ausgangsstoff für die Polymerisation zu Tricyanobenzolen [Ferris 1990, Witulski 1990], deren Ablauf auch in Molekülwolken vermutet werden kann. Neutrale, radikalische, ionische und polyzyklische Kohlenstoffverbindungen, wie $\text{HC}_{2n+1}\text{CN}$, HC_n , H_2C_n , C_nN , C_n^- , und Fullerene sind häufig angegebene Träger für beobachtete interstellare Absorptionsbanden im Infrarotbereich, jedoch fehlen für die dortige Existenz der beiden zuletzt genannten Stoffklassen die eindeutigen Beweise [Herbst 2001, Ehrenfreund 2000]. Allerdings wurde kürzlich das Anion C_6H^- radioastronomisch nachgewiesen [McCarthy 2006]. Möglicherweise können aromatische und polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe nur schwer radioastronomisch nachgewiesen werden, weil sie nur ein geringes oder aus Symmetriegründen kein Dipolmoment besitzen. Corannulen ist ein Vertreter dieser Stoffklasse mit einem ungewöhnlich großen Dipolmoment [Schnell 2004, Lovas 2005, Thaddeus 2006]. Die in dieser Arbeit untersuchten Tricyanobenzole haben ein beachtliches Dipolmoment und sind somit einfach radioastronomisch nachweisbar, wenn sie durch Polymerisation von Cyanoacetylen gebildet werden. Die Identifizierung verschiedener Moleküle durch ihre Absorption im Bereich des sogenannten UIR (engl.: unidentified infrared) ist erschwert, weil zum Beispiel die Frequenzen einer H-C Streck- oder Biegeschwingung in verschiedenen Molekülen sehr ähnlich sind [Thaddeus 2006]. Abbildung 1.1 zeigt zwei Beispiele der UIR-Banden. Im Gegensatz dazu enthalten die von den Trägheitsmomenten abhängigen Rotationsspektren dieser Moleküle charakteristische Frequenzmuster, die meist eindeutig einer Molekülstruktur zugeordnet werden können. Der radioastronomischen Suche nach Molekülen geht immer eine laborspektroskopische Untersuchung voran, da nur mit den Rotationskonstanten eine gezielte Suche mit Radioteleskopen möglich ist. Der Frequenzbereich, in dem Signale prinzipiell zu erwarten sind, ist sehr viel größer als der Bereich, der in

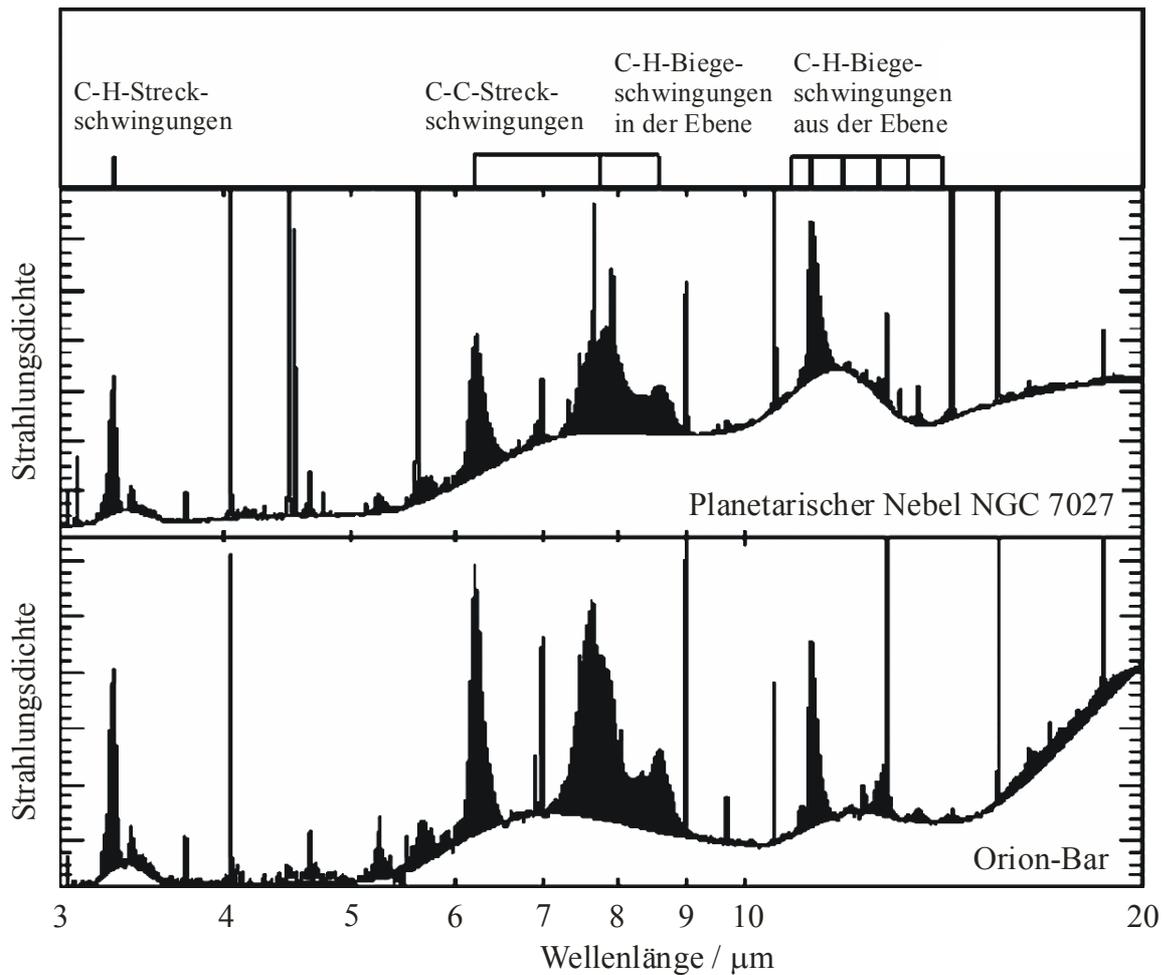


Abbildung 1.1 UIR-Banden des planetarischen Nebels NGC 7027 und des Orion-Bars (Peeters 2004). Oben sind die Lagen von Streck- und Biegeschwingungen aromatischer Verbindungen angegeben.

der eng bemessenen Zeit, für die ein Teleskop in der Regel zur Verfügung steht, abgesucht werden kann. Ein Laborexperiment liefert mit den genauen Rotationskonstanten der gesuchten Moleküle insbesondere auch die Möglichkeit weitere molekulare Übergänge außerhalb des Frequenzbereiches des Spektrometers zuverlässig zu berechnen.

Die laborspektroskopische Methode dieser Arbeit ist die Mikrowellenspektroskopie, die als Rotationsspektroskopie vorwiegend für Moleküle in der Gasphase geeignet ist, und ein permanentes Dipolmoment voraussetzt. Im Molekularstrahl-Resonator-Experiment werden die zu untersuchenden, schwerflüchtigen Tricyanobenzole in einer Molekularstrahlquelle durch Erhitzen in geringen, aber ausreichenden Mengen in die Gasphase überführt und anschließend in einem gepulsten Überschallstrahl mittels Mikrowellenstrahlung untersucht. Bei der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie werden die zu untersuchenden Moleküle mit einem Mikrowellenpuls angeregt und das dadurch entstehende zeitabhängige,

molekulare Antwortsignal auf die darin enthaltenen Frequenzen ausgewertet. Die gemessenen Mikrowellenspektren bestehen in der Regel aus scharfen Linien, die sich aus der Energiedifferenz quantenmechanisch festgelegter Energieniveaus der Molekülrotation und gegebenenfalls Molekülschwingungen ergeben. Es kann angenommen werden, dass es keine Linienverbreiterung gibt, die durch Stöße verursacht wird, weil die Umgebung im Molekularstrahl kollisionsfrei ist. Da im Molekularstrahl-Resonator-Experiment die Lebensdauer der spektroskopisch präparierten Zustände einige Hundert Mikrosekunden lang ist, können mit dieser Methode sehr hochauflösende Spektren aufgenommen werden.

Enthält ein Molekül ein oder mehrere Atome, deren Kerne ein Quadrupolmoment besitzen, wie zum Beispiel ^{14}N , wird in den Rotationsspektren eine sogenannte Hyperfeinstruktur sichtbar. Sie entsteht durch die Wechselwirkung des Kernspins jedes Atoms, das ein Quadrupolmoment aufweist, mit dem intramolekularen Gradienten des elektrischen Feldes der Elektronen im Molekül am Kernort. Dabei koppeln die Kernspins, das heißt die Kerneigendrehimpulse, mit dem Drehimpuls der Rotation des Moleküls. Die Analyse der Hyperfeinstruktur liefert Informationen über die nahe elektronische Umgebung der koppelnden Atomkerne. So kann der jeweilige Bindungszustand hinsichtlich ionischen oder kovalenten Charakters, Mehrfachbindungsanteil und Hybridisierung dieser Atome untersucht werden. Die sehr kleinen Quadrupolaufspaltungen, wie sie im Allgemeinen durch Stickstoffatome in Cyanogruppen verursacht werden, können mit der hochauflösenden Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie dennoch beobachtet werden, so dass eine systematische Untersuchung dieses Effektes möglich ist.

In dieser Arbeit wird die ^{14}N -Quadrupolkopplung am Beispiel von zwei Isomeren des Tricyanobenzols untersucht. Die jeweils drei ^{14}N -Kerne verursachen eine Aufspaltung der Rotationsübergangssignale in eine Vielzahl von Linien. Da die Gesamtintensität eines hypothetisch nicht aufgespaltenen Signals der Summe der Intensitäten der Signale der jeweiligen Hyperfeinaufspaltung entspricht, haben die einzelnen Linien umgekehrt nur eine geringe Intensität. Dieses stellt besondere Anforderungen an die spektroskopische Methode. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sollte hoch und die Linienbreite möglichst gering sein. Aus diesem Grund soll die Mikrowellenspektroskopie unter diesen Gesichtspunkten theoretisch betrachtet und experimentell möglichst weit ausgeschöpft werden.

2 Experimenteller Aufbau zur Molekularstrahl-Rotationspektroskopie

2.1 Mikrowellenspektrometer

Das Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer bedient sich einer Hochvakuumapparatur, die sich aus einer Molekularstrahlquelle und einem Fabry-Pérot-Typus-Resonator zusammensetzt. Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Hochvakuumapparatur. Eine ausführliche Beschreibung des Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometers befindet sich in den Arbeiten [Grabow 2004], [Schnell 2004] und [Banser 2005].

In der Molekularstrahlquellenkammer wird ein Vakuum von 10^{-4} mbar mit einer Turbomolekularpumpe erzeugt, der eine Drehschieberpumpe nachgeschaltet ist. In der Resonator-kammer wird mit einer Öldiffusionspumpe in Kombination mit einer Drehschieberpumpe und einer Wälzkolbenpumpe als Vorvakuumpumpen ein Enddruck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar erreicht.

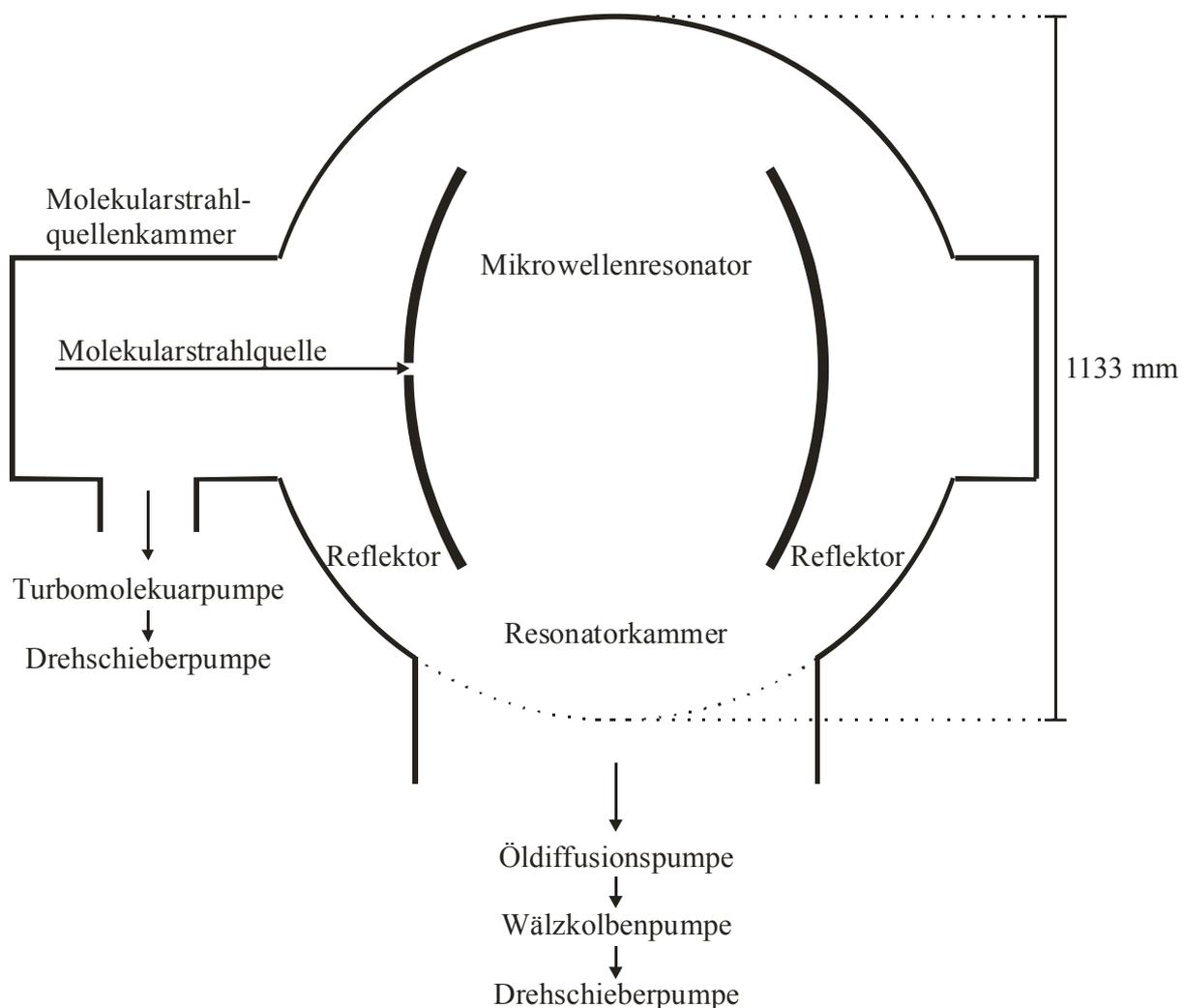


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Hochvakuumapparatur.

2.1.1 Fourier-Transform-Apparatur

Zur rotationsspektroskopischen Charakterisierung werden die zu untersuchenden Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen müssen, mittels einer Überschallexpansion in einen Molekularstrahl überführt, der koaxial in einen Mikrowellenresonator eintritt, wie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Wird jetzt für eine kurze Zeit ein Mikrowellenfeld einer Frequenz f im Resonator angelegt, so findet im Bereich des Mikrowellenfeldes eine geordnete Ausrichtung der resonanten Dipole statt. Die Superposition der rotierenden Dipole stellt ein oszillierendes, makroskopisches Dipolmoment dar, dessen Intensität nach dem Ende des Mikrowellenfeldpulses abnimmt. Das zeitlich abnehmende Signal wird digitalisiert und danach in die Frequenzdomäne fouriertransformiert. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

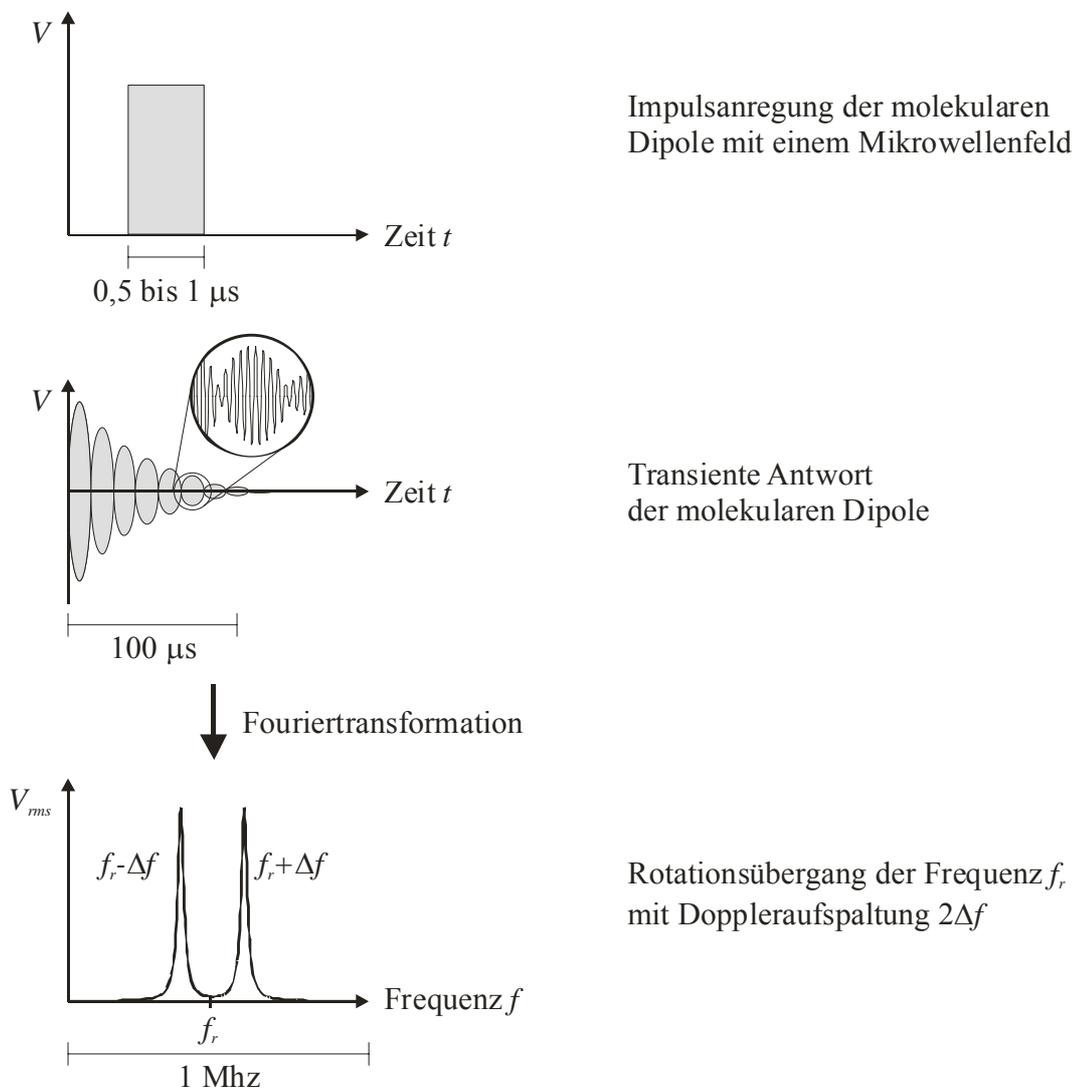


Abbildung 2.2 Schematischer Messvorgang eines Experimentes mit der Fourier-Transform-Apparatur, V ist die Signalamplitude, $V_{rms} = \sqrt{V^2}$.

2.1.2 Fabry-Pérot-Typus-Resonator

Der in der Fourier-Transform-Apparatur verwendete Mikrowellenresonator ist ein Fabry-Pérot-Typus-Resonator [Kogelnik 1966]. Der zu untersuchende Molekularstrahl tritt durch das Zentrum eines der Reflektoren des Resonators in das Mikrowellenfeld ein. Abbildung 2.3 zeigt den experimentellen Aufbau, der als COBRA (coaxially orientated beam resonator arrangement) bezeichnet wird [Grabow 1990, 1996, 2004]. Bei dieser Anordnung von Molekularstrahl und Resonator kommt es durch den Doppler-Effekt zu einer Aufspaltung der gemessenen Rotationsübergangssignale, die auch in Abbildung 2.2 unten dargestellt ist. Auf diesen Aspekt wird im Kapitel 3.3.1 detailliert eingegangen. Die Resonatorgeometrie ermöglicht Messungen im Frequenzbereich von 2 bis 26,5 GHz. Zur Resonanzabstimmung wird der Reflektorabstand d , wie in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt ist, variiert: Das Mikrowellensignal zur Polarisation der Moleküle und die molekulare Antwort werden über Antennen, die sich in der Nähe des Reflektorzentrums befinden, ein- bzw. ausgekoppelt. Die Erzeugung, Messung und Verarbeitung der Anregungs- bzw. Antwortsignale erfolgt mit einer Hochfrequenzapparatur, die detailliert in [Grabow 2004] beschrieben ist.

Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, können die Reflektoren des Mikrowellenresonators und die Empfangsverstärker mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Eine theoretische Betrachtung der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch gekühlte Reflektoren befindet sich in Abschnitt 3.4. Abbildung 2.4 zeigt die Resonatoranordnung mit Stickstoffkühlung. An der Rückseite der Reflektoren befindet sich je ein Kupferring, der mit einem Kupferrohr verlötet ist, durch die der flüssige Stickstoff geleitet wird. Dünnwandige Edelstahlrohre dienen der Zuleitung. Der thermische Kontakt der Kupferringe zum Reflektor wird durch Wärmeleitpaste erhöht. Die Aufnahmen an den Lineartischen der Reflektoren sind aus gewebeverstärktem Epoxy-Material gefertigt, um die Wärmeleitung zu verringern. Damit die Reflektoren auch während der Stickstoffkühlung zur Resonatorabstimmung bewegt werden können, sind die Zuleitungsrohre wendelförmig gewickelt.

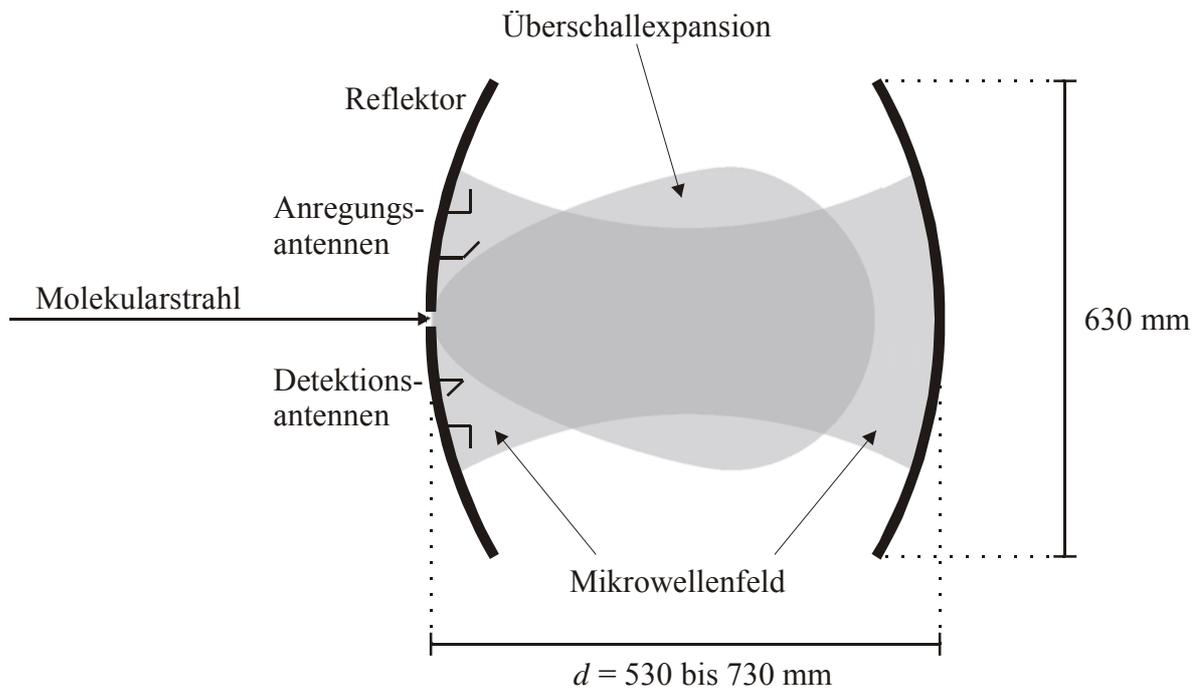


Abbildung 2.3 Molekularstrahl und Überschallexpansion im COBRA-Resonator mit Antennen

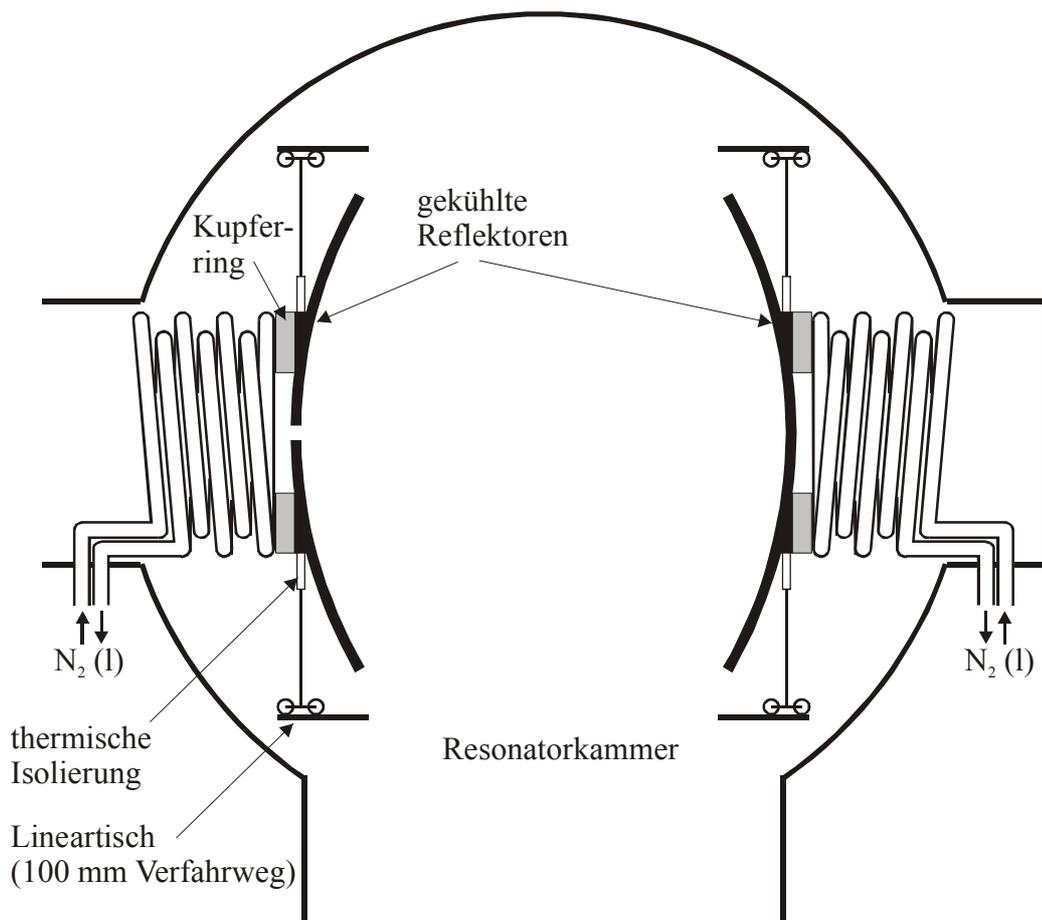


Abbildung 2.4 Resonatoranordnung mit Stickstoffkühlung und Linearverschiebung

2.2 Hochtemperaturmolekularstrahlquelle

Im Mikrowellenresonator werden die Verbindungen wechselwirkungsfrei im Molekularstrahl untersucht und müssen dazu in das Expansionsgas überführt werden. Dazu kommen je nach Aggregatzustand und Dampfdruck der zu untersuchenden Stoffe unterschiedliche Methoden zur Anwendung. Für große Moleküle mit geringem Dampfdruck eignet sich die Hochtemperaturmolekularstrahlquelle, die schon zur Untersuchung des schwerflüchtigen Corannulen $C_{20}H_{10}$ verwandt wurde [Schnell 2004, Lovas 2005]. Das 1,2,3-Tricyanobenzol sublimiert bei 140 - 150 °C bei 0,13 mbar und hat einen Schmelzpunkt von 173 °C [Ferris 1990]. In dieser Molekularstrahlquelle kann die zu untersuchende feste oder flüssige Substanz auf bis zu 200°C erwärmt werden, um ihren Dampfdruck zu erhöhen. Eine Voraussetzung ist, dass dabei keine thermische Zersetzung oder Polymerisation der Substanz stattfindet. Als elektrischer Heizer wird eine Widerstandsspule eingesetzt, die, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, auf die Anordnung mit der Düse aufsteckt ist. Zur thermischen Isolation befindet sich zwischen der Düse und der Reflektorrückseite eine Teflonkappe. Die Quellentemperatur wird nahe dem Widerstandsheizschiefer mit einem NiCr/Ni-Thermoelement gemessen.

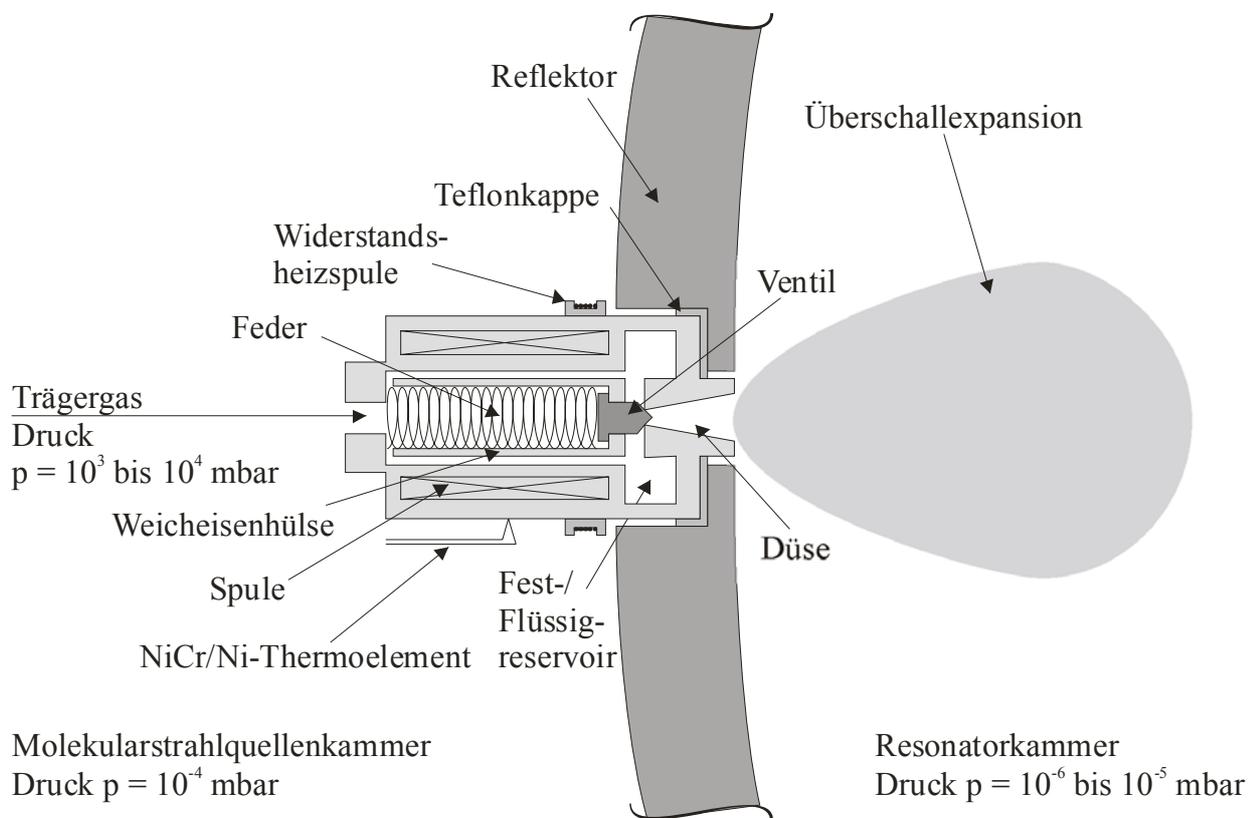


Abbildung 2.5 Querschnittsansicht der Hochtemperaturmolekularstrahlquelle

2.3 Experimentelle Bedingungen

2.3.1 Tricyanobenzole im Molekularstrahl

Die beiden Isomere des Tricyanobenzols wurden mit der beschriebenen Hochtemperaturmolekularstrahlquelle in den Resonator überführt. In das Feststoffreservoir wurden für ein Experiment 50 mg Substanz eingefüllt und am Widerstandsheizger mit einer Gleichspannung von 6,5 V bei einer Stromstärke von 0,6 A eine Temperatur von 130°C am Thermoelement zwischen Gasventil und Düse erreicht. Beim Aufheizen mit der genannten Heizstromstärke wurde nach einer Stunde eine konstante Signalintensität erreicht. Mit dem Trägergas Neon wurde bei 1,5 bar am Druckminderventil der Gaszuleitung die höchste Intensität erzielt. Unter diesen Bedingungen konnte über einen Zeitraum von zehn Stunden bei konstanter Signalintensität gemessen werden. Der mittlere Druck in der Resonatorchamber betrug $2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

2.3.2 Messung mit gekühltem Resonator

Bei den Experimenten mit gekühltem Resonator wurde mit den unter 2.3.1 genannten Molekularstrahlbedingungen gearbeitet. Der Einkühlvorgang mit flüssigem Stickstoff dauert eine Stunde. Nachdem in Intervallen von 20 Sekunden flüssiger Stickstoff stoßweise aus dem Ende der Kühlleitungen austritt, wurden die Messungen mit gekühltem Resonator begonnen. Im Verlauf eines Experimentes von zwei Stunden, dem ein Einkühlvorgang voranging, betrug der Verbrauch 30 Liter flüssigen Stickstoffs je Reflektor. Der Druck in der Resonatorchamber stieg wiederholt für einige Sekunden auf 10^{-4} mbar. Eine Erklärung für diese Druckstöße konnte nicht gefunden werden. Ein Leck in den Kühlleitungen, die in der Vakuumchamber verlaufen, wurde nicht festgestellt.

Mit einer einfachen thermodynamischen Rechnung lässt sich abschätzen, in welcher Größenordnung der Verbrauch an flüssigem Stickstoff liegt, wenn eine Temperatur von 77 K angenommen wird. Die Hauptanteile der zu kühlenden Masse sind jeweils ein Reflektor aus ca. 18 kg Aluminium und Leitungen aus ca. 1 kg Kupfer. Wenn man als Vereinfachung die Wärmekapazitäten ($C_p(\text{Al}) = 0,897 \text{ J}/(\text{g K})$, $C_p(\text{Cu}) = 0,385 \text{ J}/(\text{g K})$ [Lide 1998]) als konstant betrachtet, ergibt sich mit der Verdampfungsenthalpie ($\Delta H_{\text{vap}} = 198,8 \text{ J}/\text{g}$) und der Dichte ($\rho(\text{N}_2, \text{fl.}) = 0,807 \text{ kg}/\text{L}$ [Lide 1998]) von flüssigem Stickstoff ein Verbrauch von etwa 22 Litern je Reflektor. Dieser Wert würde sich bei einer Berücksichtigung der Kühlleistungsverluste durch eine nicht vollständige Isolierung der Zuleitungen außerhalb der

Vakuumkammer erhöhen. Eine Abschätzung dieses Wertes ist schwierig, würde aber die Größenordnung des Verbrauchs an flüssigem Stickstoff zur Einkühlung nicht wesentlich verändern, wohl aber den Verbrauch der zur Aufrechterhaltung der Kühlung anfällt.

2.3.3 Wasserdimer

Für die Kontrollexperimente mit verschiedenen Trägergasen wurde ein Signal des Wasserdimers verwendet, da Wasser als Verunreinigung in allen Trägergasen enthalten ist. Beim Einsatz der Trägergase Krypton und Xenon wurde die Maximalintensität bei einem relativ geringeren Druck von 2 bar erreicht, im Gegensatz zu Helium, Neon und Argon mit 4 bis 5 bar. Die absoluten Drücke lassen sich aber nicht direkt mit den optimalen Werten der Hochtemperaturmolekularstrahlquelle vergleichen, da diese Experimente mit einer einfachen Molekularstrahlquelle durchgeführt wurden, die prinzipiell ähnlich ist, aber eine etwas andere Düsengeometrie hat.

3 Theoretische Grundlagen zum Molekularstrahl-Resonator-Experiment

In der Literatur finden sich theoretische Betrachtungen zu Experimenten unter Verwendung von Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie an statischen Gasen im Wellenleiter [Mäder 1984] und im Resonator [Campbell 1981a] und an einem Molekularstrahl senkrecht [Campbell 1981b] und koaxial [Grabow 1993, 2004] zur Resonatorachse.

3.1 Messprinzip

Durch die Überschall-expansion werden die zu untersuchenden Moleküle in den Resonator überführt. Dabei wird angenommen, dass den quasistationären Besetzungsverhältnissen der Rotationsniveaus eine Rotationstemperatur zugeordnet werden kann, die einer äquivalenten Besetzung der Rotationszustände in einem gegebenen Schwingungsniveau nach der Boltzmann-Statistik entspricht. Da es sich bei der Expansion um einen adiabatischen Vorgang handelt [Scoles 1988], ist die Rotationstemperatur im Molekularstrahl sehr klein, das heißt hauptsächlich Zustände mit niedrigen Rotationsquantenzahlen J sind besetzt. Im Verlauf der Überschall-expansion wird ein unterschiedlich starker Energieaustausch bezüglich der Translation, Rotation und Vibration der Moleküle erreicht, so dass die Besetzungsverhältnisse einen Zustand außerhalb des thermischen Gleichgewichts beschreiben.

Nach der Expansion rotieren zunächst alle molekularen Dipole im Molekularstrahl statistisch und ohne Phasenbeziehung. Für kurze Zeit wird jetzt ein Mikrowellenfeld der Frequenz f im Resonator aufgebaut. Findet dann eine Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Mikrowellenstrahlung und den Molekülen statt, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, können Rotationsübergänge dieser Moleküle induziert werden. Diese Wechselwirkung kann in der Regel auf Veränderungen in einem isolierten Ensemble aus Zwei-Niveau-Systemen reduziert werden, die nicht entartet sind und deren Energiedifferenz nahe resonant zur Frequenz des Mikrowellenfeldes ist. Der Strahlungspuls verändert die Besetzungszahlen der beiden Niveaus des Ensembles. Aus der Anregung resultiert ein makroskopisches Dipolmoment, das mit einer Frequenz oszilliert, die der Energiedifferenz der beiden Niveaus entspricht. Da die Besetzung aller weiteren Niveaus in guter Näherung unverändert bleibt, werden in der theoretischen Betrachtung meist nur die beiden Niveaus berücksichtigt, die an diesem Rotationsübergang beteiligt sind.

Die molekulare Pulsantwort durch die Superposition der zu den beiden Niveaus gehörenden, rotierenden molekularen Dipole bezeichnet man auch als Kohärenz. Das dadurch verursachte elektromagnetische Strahlungsfeld lässt sich über die Maxwell-Gleichungen beschreiben. Die

zeitliche Änderung der Besetzung der Niveaus und ihrer Kohärenz, die sich in der elektromagnetischen Strahlung bemerkbar macht, wird gewöhnlich durch die Lösungen der optischen Bloch-Gleichungen beschrieben. Die zeitliche Intensitätsabnahme des gemessenen Signals im COBRA-FTMW-Experiment entsteht aber im Wesentlichen durch die Abnahme der Teilchenzahldichte im Resonator während der Überschallexpansion. Unter den stoßfreien experimentellen Bedingungen ist ein freier Induktionszerfall des kohärenten Zwei-Niveau-Systems nicht zu erwarten, weil die Lebensdauer eines rotationsangeregten Zustandes sehr viel größer ist als die Verweilzeit der Moleküle im Resonator.

3.2 Molekularstrahl

Eine wichtige Größe zur Beschreibung eines Molekularstrahls ist die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit v_M mit der sich die Moleküle bewegen. In der Molekularstrahlquelle wird ein Gemisch aus Trägergas und Molekülen in der Gasphase, die untersucht werden sollen, vorgelegt. Als Trägergas kommen Edelgase zum Einsatz. Im Verlauf der Expansion dieses Gemisches aus einer Düse ins Vakuum werden die langsameren Moleküle durch Stöße mit dem schnelleren Trägergas beschleunigt, so dass sich eine weitgehende Geschwindigkeitsgleichverteilung einstellt. Ein ausführliches Modell zur Beschreibung der Expansion findet sich in der Literatur [Scoles 1988]. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die adiabatische Expansion eines Gases durch eine Düse ins Vakuum. In der Molekularstrahlquelle startet das Gas mit Unterschallgeschwindigkeit (so genannte Machzahl $M = v/c_S < 1$, mit der Geschwindigkeit des Molekularstrahls v und der Schallgeschwindigkeit c_S) vor der Düse. An der Austrittsöffnung der Düse ($M = 1$) fällt der Druck sehr schnell auf den Hintergrunddruck der Vakuumkammer ab und das Gas expandiert adiabatisch unter Abkühlung in der Beschleunigungszone. Dabei bildet sich ein Molekularstrahl mit einem stationären und homogenen Überschallgeschwindigkeitsfeld ($M > 1$) radial von der Quelle, d.h. alle Moleküle und Trägergasatome entfernen sich mit konstanter Geschwindigkeit auf geraden Linien von der Düsenöffnung. Somit kann der expandierende Molekularstrahl als ein definiertes Molekülfeld beschrieben werden.

Es wird angenommen, dass sich das Gas vor der Expansion im thermischen Gleichgewicht mit der Düse befindet. Bei der Expansion ins Vakuum durch eine Düse mit der Temperatur T_D erreicht das Trägergas mit T_{Tr} nahe 0 K annähernd die terminale Machgeschwindigkeit v_{Tr} .

$$v_{Tr} = \left(\frac{2k_B T_D}{m_{Tr}} \cdot \frac{\gamma}{\gamma-1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3-1)$$

Darin ist k_B die Boltzmann-Konstante, m_{Tr} die Atommasse des Trägergases und γ der Adiabatenkoeffizient, der sich aus den Wärmekapazitäten $C_{p,m}$ und $C_{v,m}$ berechnet $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$. Für ideale, einatomige Gase gilt $\gamma = 5/3$. Im Falle von schweren Clustern kommt es zur Ausbildung des velocity slip Effektes [Milani 1990], d.h. in Abhängigkeit der Molekülmasse erreichen solche Cluster, z.B. Metallcluster, eine niedrigere Endgeschwindigkeit. Bei dem im Molekularstrahl-Resonator-Experiment untersuchten kleineren Molekülen reicht die Anzahl an Stößen mit dem Trägergas aus, um die relativ geringen Massen auf eine gleiche Endgeschwindigkeit $v_M = v_{Tr}$ zu beschleunigen, so dass gilt

$$v_M = \left(\frac{5k_B T_D}{m_{Tr}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3-2)$$

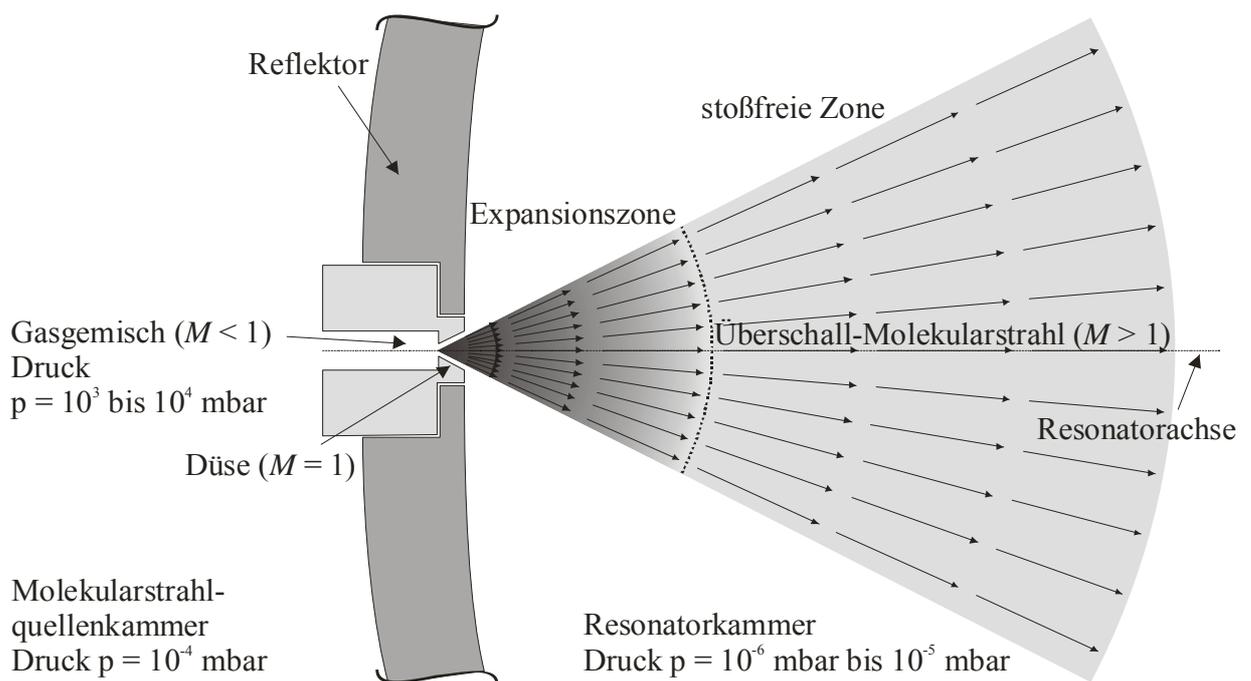


Abbildung 3.1 Adiabatische Expansion eines Gases durch eine Düse ins Vakuum

3.3 Signalform

3.3.1 Doppleraufspaltung

Bei einem Fabry-Pérot-Typ-Resonator-Experiment wird der Reflektorabstand so gewählt, dass sich bei der zu untersuchenden Frequenz ein Resonanzfeld mit elektrischem und magnetischem Feldvektor transversal zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls einstellen kann. Dieses Feld ist ein so genannter TEM-Modus (engl.: transversal electric magnetic mode). Nachdem das Mikrowellenfeld eine Anregung der resonanten Dipole bewirkt hat, folgt nach dem Abschalten des Feldes die Modulation des Emissionssignals mit der Bewegung des Molekularstrahls durch die Knotenflächen des TEM-Modus. In der Frequenzdomäne kommt dies dem Doppler-Effekt gleich, der die gemessenen Signale um die Rotationsübergangsfrequenz als Dupletts erscheinen lässt. Die Dipole im Resonator können als Sender und der Mikrowellendetektor als Empfänger von elektromagnetischer Strahlung aufgefasst werden. Bewegen sich diese Sender mit der Relativgeschwindigkeit, die der Geschwindigkeit des Molekularstrahls v_M entspricht, bezogen auf den Empfänger, so hängt die im Ruhesystem des Empfängers gemessene Frequenz f_r' mit der im Ruhesystem des Senders gemessenen Frequenz f_r und der Lichtgeschwindigkeit c zusammen gemäß:

$$f_r' = f_r \sqrt{\frac{1 - \frac{v_M}{c}}{1 + \frac{v_M}{c}}}. \quad (3-3)$$

Die niedrigere Frequenz des Dupletts entsteht durch die Bewegung der Moleküle von den Antennen weg, was einer positiven Relativgeschwindigkeit v_M entspricht, wenn das Signal der Flugrichtung der Moleküle entgegen abgestrahlt wird. Das Signal, das die Moleküle in die umgekehrte Richtung, d.h. mit der Ausbreitung des Molekularstrahls abstrahlen, gelangt nach der Reflexion am zweiten Reflektor zu den Empfangsantennen am ersten Reflektor. Dies entspricht einer negativen Relativgeschwindigkeit v_M und bewirkt somit eine Dopplerverschiebung zu einer höheren Frequenz. Die Aufspaltung der Rotationsübergangssignale Δf_D entspricht damit der doppelten Frequenzverschiebung $\Delta f_r = f_r' - f_r$. Die Intensitäten der beiden Signale des Rotationsübergangsdupletts sind bei resonanter Anregung identisch, d.h. die Resonanzfrequenz des TEM-Modus f_{TEM} entspricht der Rotationsübergangsfrequenz f_r . Bei nicht-resonanter Anregung, wenn $f_r \neq f_{TEM}$ ist, sind die Intensitäten unterschiedlich. Die relativen Intensitäten der beiden Einzelsignale folgen dem Frequenzprofil des TEM-Modus, sofern die molekulare Anregung ohne Übersteuerung erfolgte. Abbildung 3.2 zeigt die Doppleraufspaltung eines Messsignals und ein Rotationsübergangsduplett im Falle resonanter und nicht-resonanter Anregung.

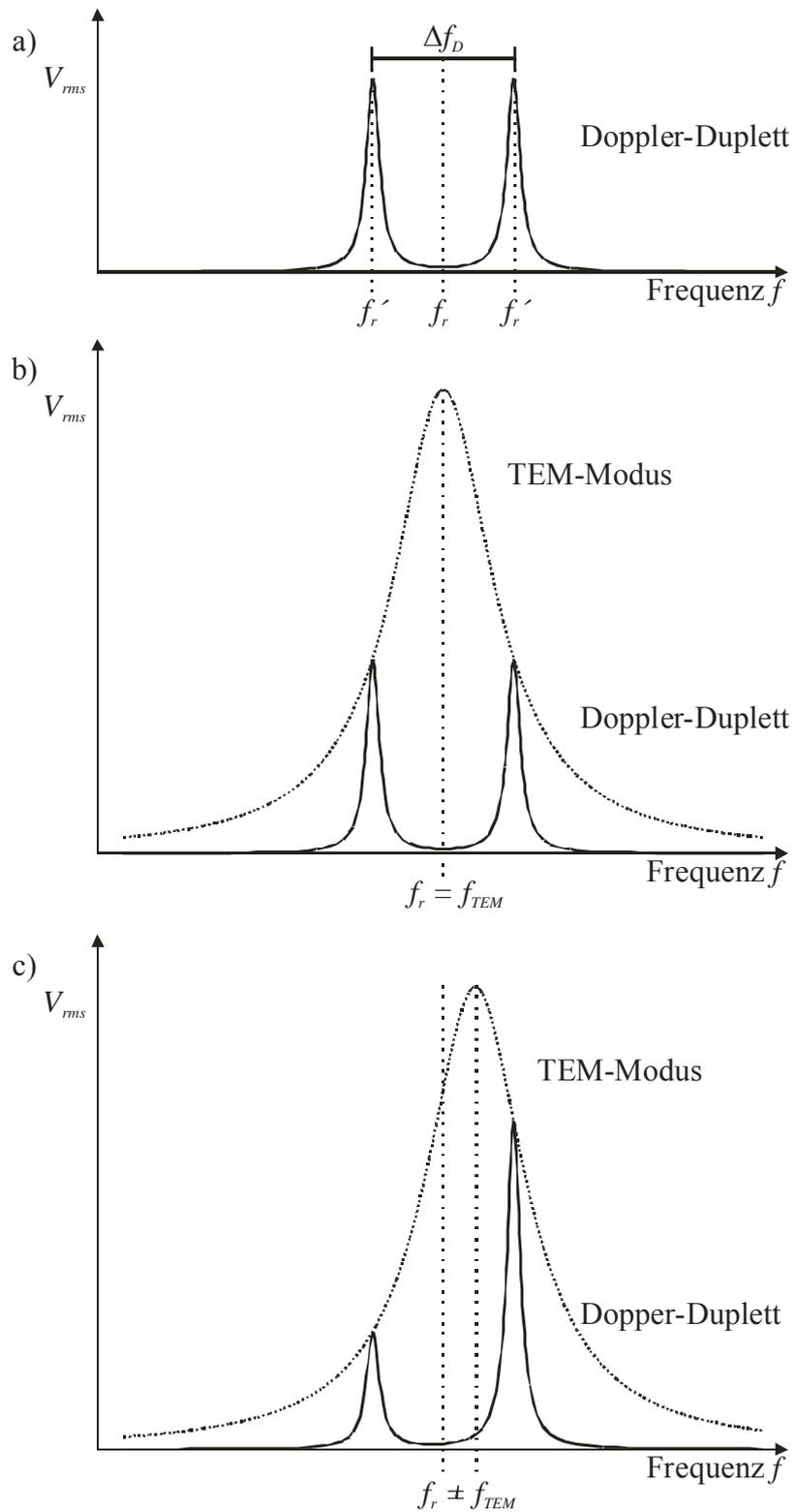


Abbildung 3.2

a) Aufspaltungsmuster eines Messsignals der Rotationsübergangsfrequenz f_r , b) Doppler-Duplett bei resonanter und c) nicht resonanter Anregung, V_{rms} ist die Signalintensität.

3.3.2 Linienbreite

Die Linienbreite der beobachteten Signale in der Frequenzdomäne wird durch die so genannte Halbwertsbreite (*FWHH*, engl.: full width of half height) beschrieben, die oftmals alternativ als halbe Halbwertsbreite (*HWHH*, engl.: half width of half height) angegeben wird. Sie kann durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden. Ein angeregter Zustand besitzt eine endliche Lebensdauer, d.h. er wird durch Stoßdesaktivierung oder spontane Emission wieder in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen. Im ersten Fall treten Stöße in stationären Gasen als Funktion des Druckes und der damit verbundenen mittleren freien Weglänge zwischen Molekülen und auch zwischen Molekülen und einer Wand auf. Intermolekulare Stöße treten im Molekularstrahl-Resonator-Experiment stark zurück, da die Expansionszone des Molekularstrahls als stoßfrei betrachtet werden kann [Scoles 1988]. Als Wandstoß kommen nur Stöße mit dem zweiten Reflektor in Frage. Der zweite Fall beschreibt die natürliche Linienverbreiterung, die nicht durch äußere Bedingungen beeinflusst werden kann und von der Übergangsfrequenz mit der dritten Potenz abhängt. Da die natürliche Lebensdauer eines angeregten Rotationszustandes ca. 1000 s beträgt, hat die Lebensdauererweiterung somit keinen Einfluss auf die Linienbreite, weil die Verweilzeit der Moleküle im Resonator durchschnittlich 1 ms beträgt und die Signale dementsprechend nicht durch den spontanen Übergang eines angeregten Rotationszustandes in den Ausgangszustand zustande kommen.

Der im vorherigen Kapitel beschriebene Doppler-Effekt kann neben einer Aufspaltung auch zur Verbreiterung einer einzelnen Linie beitragen, wenn die Moleküle im Molekularstrahl eine merkliche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Diese wird durch die Translations-temperatur T_{trans} beschrieben und liefert einen Gaußbeitrag zur Form der Übergangssignale. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit δv_{trans} hängt mit T_{trans} zusammen gemäß

$$\delta v_{trans} = \sqrt{\frac{2k_B T_{trans}}{m}} \quad (3-4)$$

mit der Masse m der betrachteten Spezies. Die Geschwindigkeit δv_{trans} bezieht sich auf ein sich mit dem Molekularstrahl bewegendes Koordinatensystem. Ein Wert von $\delta v_{trans} = 2$ m/s entspricht einer Translationstemperatur in der Größenordnung von 0,01 K. Weiterhin wäre eine Dopplerverbreiterung des Signals von $\delta f = 0,2$ kHz bei einer Frequenz von 15 GHz zu beobachten. Eine breitere Geschwindigkeitsverteilung entsprechend $\delta v_{trans} = 10$ m/s verursacht eine Verbreiterung um $\delta f = 1$ kHz bei T_{trans} in der Größenordnung von 0,1 K. Somit liegt bei einer Überschallexpansion wie im Molekularstrahl-Resonator-Experiment der

Wert der Translationstemperatur T_{trans} noch unter dem Wert der Rotationstemperatur $T_{rot} = 1$ K, weil experimentell Linienbreiten von 1 kHz *HWHH* beobachtet werden.

Die Linienbreite wird grundlegend durch die Heisenbergsche Unschärferelation limitiert, wonach die gleichzeitige, scharfe, d.h. fehlerfreie, Messung zweier einander zugeordneter physikalischer Größen prinzipiell nicht möglich. Zwischen einer Ortsunschärfe δx und einer Unschärfe des Impulses δp besteht der folgende Zusammenhang mit der Planckschen Konstante h :

$$\delta x \cdot \delta p \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (3-5)$$

Diese Ort-Impuls-Unschärfe-Beziehung lässt sich mit $\delta p = h\delta f/c$ in einen Ausdruck für eine Frequenz-Zeit-Unschärfe umformen:

$$\delta f \cdot \delta t \geq \frac{1}{2\pi}. \quad (3-6)$$

Im Falle eines Leistungsspektrums ist die Frequenzunschärfe δf die halbe Breite einer Rotationsübergangslinie bei der Hälfte der maximalen Intensität. Wenn in dieser Beziehung das Gleichheitszeichen gelten soll liegt für beide Größen eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung vor. Die Frequenz-Zeit-Unschärfe-Beziehung wird für die Bewertung der Genauigkeit der Rotationsübergangssignale benötigt. Der beobachtete zeitliche Intensitätsverlauf des molekularen Signals stellt eine exponentielle Abnahme dar. Die Abklingzeit wird hauptsächlich durch die Verweilzeit δt der Dipole im Resonator bestimmt. Eine längere Verweilzeit wird durch einen langsameren Molekularstahl erzielt, d.h. es müssen Expansionsbedingungen herrschen, die eine niedrigere Geschwindigkeit v_M bewirken. Den Beziehungen in Kapitel 3.2 gemäß kann dazu ein Trägergas mit größerer Atommasse verwendet werden.

3.3.3 Einfluss des Trägergases

Aus den Überlegungen der vorangehenden Kapitel lassen sich die Geschwindigkeit des Trägergases, die Weite der Doppleraufspaltung und die Abhängigkeit der Linienbreite für verschiedene Trägergase berechnen.

Die Berechnung der Frequenzverschiebung durch den Doppler-Effekt ergibt sich für $v_M \ll c$ mit der Näherung

$$\sqrt{\frac{1 - \frac{v_M}{c}}{1 + \frac{v_M}{c}}} \approx 1 - \frac{v_M}{c} \quad (3-7)$$

zu

$$f_r' - f_r \approx f_r \cdot \frac{v_M}{c}. \quad (3-8)$$

Somit ist die Doppleraufspaltung $\Delta f_D = |2 \cdot (f_r' - f_r)| = 2 \cdot f_r \cdot \frac{|v_M|}{c}$ proportional zur Rotationsübergangsfrequenz f_r und der Geschwindigkeit des Molekularstrahls v_M . Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die dort angegebene relative Breite der Linien *FWHH* bezieht sich auf die absolute Breite, wenn das Trägergas mit der größten Geschwindigkeit eingesetzt wird.

Die Berechnungen wurden im Experiment am Beispiel eines Rotationsübergangs des Wasserdimers überprüft. Wasser ist als Verunreinigung in allen verwendeten Edelgasen in ausreichender Menge vorhanden und das Wasserdimer in der Literatur beschrieben [Coudert 1987,

Trägergas	Geschwindigkeit des Molekularstrahls $v_M / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Doppleraufspaltung $\Delta f_D / \text{kHz}$			relative Breite <i>FWHH</i>
		$f_r = 5 \text{ GHz}$	$f_r = 15 \text{ GHz}$	$f_r = 25 \text{ GHz}$	
Helium	1760	58,7	176,0	293,3	1,00
Neon	787	26,2	78,7	131,2	0,45
Argon	557	18,6	55,7	92,8	0,32
Krypton	384	12,8	38,4	64,0	0,22
Xenon	308	10,3	30,8	51,3	0,18

Tabelle 3.1 Berechnung der Frequenzdifferenz der Doppleraufspaltung und der Linienbreite im Leistungsspektrum für verschiedene Trägergase

Trägergas	Doppleraufspaltung $\Delta f_D / \text{kHz} \pm 0,5$ $f_r = 17122,618 \text{ MHz}$	Geschwindigkeit des Molekularstrahls $v_M / \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \pm 6$	absolute Breite <i>FWHH</i> / kHz $\pm 0,5$
Helium	201,0	1761	10,4
Neon	88,2	772	6,7
Argon	66,4	582	6,1
Krypton	47,0	412	5,5
Xenon	35,6	312	4,3

Tabelle 3.2 Geschwindigkeit des Molekularstrahls, Doppleraufspaltung und Linienbreiten im Leistungsspektrum für verschiedene Trägergase. Experimentelle Ergebnisse des Rotationsübergangs des Wasserdimers bei 17122,618 MHz.

Zwart 1991]. Tabelle 3.2 zeigt die experimentellen Ergebnisse. Die absoluten Halbwertsbreiten bezogen auf $(V_{rms})^2$ wurden den Spektren ohne mathematische Signalbearbeitung mittels Dekonvolution entnommen. Auf die Dekonvolution wird im Abschnitt 3.5.5 genauer eingegangen. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den schwereren Edelgasen abnimmt, würde eine Dekonvolution die Linienbreiten unterschiedlich stark beeinflussen und einen Vergleich der Messdaten erheblich erschweren. Für eine einzelne Linie dieses Rotationsübergangs des Wasserdimers beträgt die minimale Halbwertsbreite bezogen auf $(V_{rms})^2$ mit Dekonvolution 2 kHz. Theoretische Berechnungen zeigen, dass die Linienbreite eines Absorptionsspektrums am besten durch die nach einer Fouriertransformation der transienten Molekülanwort erhaltenen Linienform des Leistungsspektrums wiedergegeben wird [Mäder 1984].

Ein Vergleich der Werte in den Tabellen 3.1 und 3.2 zeigt, dass die Linienbreite bei Verwendung von schweren Trägergasen der Theorie entsprechend abnimmt. Die Geschwindigkeit des Molekularstrahls weicht nur bei Krypton deutlich ab. Dieser Effekt tritt auch bei Übergangssignalen anderer Frequenzen des Wasserdimers auf. Eine mögliche Erklärung sind Wechselwirkungen in der Edelgasmischung des vergleichsweise leicht polarisierbaren Kryptions, die ihren Niederschlag in der Wärmekapazität finden.

3.3.4 Einfluss der Temperatur

Unter Verwendung der Hochtemperaturmolekularstrahlquelle kann der Einfluss der Düsentemperatur auf die Signalform untersucht werden. Tabelle 3.3 zeigt die Doppleraufspaltung und die Geschwindigkeit des Molekularstrahls für verschiedene Düsentemperaturen. Daraus lässt sich auf die Expansionstemperatur des Gasgemisches schließen. Als Substanz wurde wieder das Wasserdimer gewählt, weil es im gesamten untersuchten Temperaturbereich nachweisbar ist. Es zeigt sich eine mit steigender Temperatur zunehmende Differenz zwischen der Temperatur des Thermoelements und der aus der Doppleraufspaltung berechneten Expansionstemperatur. Die zu höheren Temperaturen abweichende Berechnung der Expansionstemperatur mag ein Hinweis dafür sein, dass das Gasgemisch möglicherweise nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Düse steht. Da für diesen Fall jedoch eine Temperaturabweichung in die entgegengesetzte Richtung zu erwarten wäre, ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Düse einen Temperaturgradienten aufweist, so dass ein zu geringer Messwert für die Düsentemperatur ermittelt wird. Die Linienbreite ist für alle Temperaturen identisch.

Düsentemperatur / °C ± 10	Doppleraufspaltung $\Delta f_D / \text{kHz} \pm 0,5$ $f_r = 12321,002 \text{ MHz}$	Geschwindigkeit des Molekularstrahls $v_M / \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \pm 6$	Expansions- temperatur / °C ± 6
25	64,8	788	31
50	66,8	813	50
60	67,8	825	59
70	69,0	839	71
80	70,4	856	85
90	71,4	869	96
100	72,8	886	110
110	74,0	900	123
120	75,2	915	136
130	76,6	932	151
140	78,2	951	169
150	80,4	978	194
160	84,0	1022	237

Tabelle 3.3 Doppleraufspaltung, Geschwindigkeit des Molekularstrahls und Expansions-temperatur mit Neon als Trägergas für verschiedene Temperaturen des Widerstandsheizers. Rotationsübergang des Wasserdimers bei 12321,002 MHz.

3.4 Rauschhintergrund

Zur Messung von Rotationsübergängen mit geringer Signalintensität kann es erforderlich sein, den thermischen Rauschhintergrund zu minimieren und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Es findet ständig ein Austausch von Rauschleistung zwischen dem Resonator und seiner Umgebung statt, wobei sich im Resonator eine Gleichgewichtstemperatur T_n entsprechend des Rauschleistungsabgangs und -zugangs einstellt. Der Rauschleistungsabgang bei der Temperatur T_n entsteht durch Absorption und Beugung an den Reflektoren, während der Rauschleistungszugang durch die Strahlung der Reflektoren bei einer Temperatur T_r und der Umgebung von einer Temperatur T_d verursacht wird. Eine Abhandlung über die Theorie des Rauschens in elektrischen Schaltkreisen findet sich in der Literatur [Horowitz 1989]. In [Grabow 2004] wird das Rauschstrahlungsfeld in einem Fabry-Pérot-Resonator beschrieben.

3.4.1 Gleichgewichtstemperatur

Allgemein gilt für die effektive mittlere Rauschamplitude $V_n(rms)$ an einem Widerstand R mit der Temperatur T_n in einer betrachteten Bandbreite B

$$V_n(rms) = \sqrt{4k_B T_n R B} . \quad (3-9)$$

Daraus ergibt sich für die Rauschleistung P_n

$$P_n = \frac{V_n^2(rms)}{R} = 4k_B T_n B . \quad (3-10)$$

Die Rauschleistung im Resonator ist

$$P_n = 4k_B T_n B = 4k_B [T_n(1 - \alpha_r - \alpha_d) + T_r \alpha_r + T_d \alpha_d] B , \quad (3-11)$$

womit sich die Gleichgewichtstemperatur T_n berechnet nach

$$T_n = \frac{T_r \alpha_r + T_d \alpha_d}{\alpha_r + \alpha_d} . \quad (3-12)$$

Die Temperaturen T_r und T_d werden jeweils mit den relativen Energieverlusten α_r und α_d gewichtet, die sich auf die im Resonator gespeicherte Energie E einer elektromagnetischen Welle beziehen, die zwischen den Reflektoren reflektiert wird. Bei jedem Durchlauf des Reflektorabstandes d mit Lichtgeschwindigkeit c im Zeitintervall Δt tritt ein Energieverlust $-\Delta E$ auf. Die relativen Energieverluste α_r und α_d hängen mit der Güte Q_0 des Resonators zusammen, die die spektrale Breite $\Delta\lambda$ bei einer resonanten Frequenz mit der Wellenlänge λ beschreibt [Fox 1961]:

$$Q_0 = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{c\Delta t}{(-\frac{\Delta E}{E})} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{(\alpha_r + \alpha_d)} . \quad (3-13)$$

Die Güte Q_0 lässt sich aufteilen in die Anteile aus Reflexion Q_r und Beugung Q_d :

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_d} \quad (3-14)$$

$$\text{mit } Q_r = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\alpha_r} \text{ und } Q_d = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\alpha_d} . \quad (3-15)$$

Damit kann die Gleichgewichtstemperatur T_n als Funktion der Güte formuliert werden gemäß

$$T_n = T_r \left(\frac{\alpha_r}{\alpha_r + \alpha_d} \right) + T_d \left(\frac{\alpha_d}{\alpha_r + \alpha_d} \right) \quad (3-16)$$

$$T_n = T_r \left(\frac{\frac{1}{Q_r}}{\frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_d}} \right) + T_d \left(\frac{\frac{1}{Q_d}}{\frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_d}} \right) \quad (3-17)$$

$$T_n = T_r \frac{Q_0}{Q_r} + T_d \frac{Q_0}{Q_d} \quad (3-18)$$

Für die Güte als Funktion der Frequenz lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Die Fresnel-Zahl F [Weber 1993] ist proportional zur Frequenz einer elektromagnetischen Welle und beschreibt die Fälle Beugung ($F \leq 1$) und geometrische Optik ($F \gg 1$) als Funktion der Frequenz. Im Bereich kleiner Frequenzen, hier von < 2 GHz, d.h. kleiner Fresnel-Zahlen, ist $Q_r \gg Q_d$ und $\frac{Q_0}{Q_r} \approx 0$. Somit ist die Gleichgewichtstemperatur $T_n \approx T_d$, es treten hohe Beugungsverluste auf und das Rauschen der Umgebung wird in den Resonator eingekoppelt. Im Bereich großer Frequenzen, hier von > 2 GHz, entsprechend großer Fresnel-Zahlen, ist $Q_r \ll Q_d$ und $\frac{Q_0}{Q_d} \approx 0$. Dann ist die Gleichgewichtstemperatur $T_n \approx T_r$. In diesem Frequenzbereich hat demnach hauptsächlich die Temperatur der Reflektoren einen Einfluss auf die Gleichgewichtstemperatur, und es ist ausreichend, die Reflektoren des Resonators zu kühlen. Die thermische Rauschleistung der Umgebung kann vernachlässigt werden, weil ein relativ großer Wert von Q_d ein entsprechend geringes Ein- und Auskoppeln von Rauschleistung bedeutet.

Weiterhin beeinflusst das Anregungs- und Detektionssystem aus Verstärker und Antennen am Resonator das Rauschverhalten, weil es sich dabei um zusätzliche Ohmsche Impedanzen R_1 und R_2 handelt, die eine bestimmte Temperatur T_{R1} und T_{R2} haben. Diese haben einen Anteil an der Rauschleistung des Resonators und beeinflussen damit die Gleichgewichtstemperatur T_n , gewichtet mit den jeweiligen relativen Energieverlusten α_{R1} und α_{R2} aus der Ankopplung:

$$T_n = \frac{T_r \alpha_r + T_d \alpha_d + T_{R1} \alpha_{R1} + T_{R2} \alpha_{R2}}{\alpha_r + \alpha_d + \alpha_{R1} + \alpha_{R2}} \quad (3-19)$$

3.4.2 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Mit der Rauschleistung P_n und der Signalleistung P_s lässt sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR in der logarithmischen Angabe Dezibel (dB) formulieren:

$$SNR = 10 \lg \left(\frac{P_s}{P_n} \right). \quad (3-20)$$

Die Verringerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses SNR durch einen Verstärker bei der Temperatur T_a wird mit der Rauschzahl NF angegeben, die definiert ist als

$$NF = 10 \lg \left(1 + \frac{T_a}{T} \right) \quad (3-21)$$

und ebenfalls in dB angegeben wird. Die Rauschzahl des Verstärkers ist im Allgemeinen auch frequenzabhängig. Die Bezugstemperatur T ist üblicherweise eine Raumtemperatur von 290 K. Damit lässt sich die Rauschtemperatur berechnen gemäß

$$T_a = T \left(10^{\frac{NF}{10}} - 1 \right). \quad (3-22)$$

Tabelle 3.4 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen der Gleichgewichtstemperatur T_n des Resonatorsystems für die Reflektortemperaturen T_r von 298 K und 77 K, d.h. bei ungekühlten und auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlten Reflektoren und Verstärkern.

Die Rauschtemperatur T_n des Resonator-Verstärkersystems reduziert sich bei Stickstoffkühlung um den Faktor 2,6. Da die Rauschleistung P_n der Rauschtemperatur T_n direkt proportional ist, verringert sich bei konstanter Signalleistung P_s der Quotient P_s/P_n um den Faktor 2,6. Das entspricht einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses SNR um 4,1 dB. Es ist zu beachten, dass sich das Verhältnis der effektiven Signal- und Rauschamplitude $SNR_{eff} = V_s(rms)/V_n(rms)$ nur um einen Faktor $\sqrt{2,6} = 1,6$ verbessert, weil $P_s/P_n \sim V_s^2(rms)/V_n^2(rms)$ ist.

Reflektortemperatur	T_r	298 K	77 K
Rauschzahl der Empfangsverstärker	NF	2,0 dB	1,3 dB
Rauschtemperatur der Empfangsverstärker	T_a	170 K	101 K
Gleichgewichtstemperatur ($T_r + T_a$)	T_n	468 K	178 K

Tabelle 3.4 Vergleich des Rauschverhaltens des Resonators bei Raumtemperatur und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Rauschzahl der Empfangsverstärker wurde den Angaben des Herstellers entnommen [MITEQ 2004].

Tabelle 3.5 zeigt die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei Stickstoffkühlung für drei Frequenzen des 1,2,4-Tricyanobenzols. Im zeitlichen Mittel zeigt sich für alle gemessenen Frequenzen eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Da der theoretische Wert nicht erzielt wird, kann vermutet werden, dass die Temperatur von flüssigem Stickstoff in den Verstärkern nur annähernd erreicht wird. Insbesondere ist es jedoch schwierig, eine gleich gute Impedanzanpassung zwischen Resonator und Mikrowellenelektronik über größere Frequenzbereiche zu gewährleisten. Zusammen mit dem Frequenzgang der Rauschzahl der Verstärker kann es so zu merklichen Schwankungen in der Verbesserung des Signals kommen. Hierauf wird im Abschnitt 3.4.3 eingegangen. Abbildung 3.3 enthält jeweils ein Beispielspektrum für eine Messung ohne und mit Stickstoffkühlung.

		mittlere Frequenz		
		Rotationsübergänge $J K_{-1} K_1 \leftarrow J' K_{-1}' K_1'$		
		11138,45 MHz 10 3 8 \leftarrow 9 3 7	12318,15 MHz 11 5 6 \leftarrow 10 5 5	12453,25 MHz 11 4 7 \leftarrow 10 4 6
ohne Kühlung	SNR_{eff}	19,3	8,8	11,1
mit Kühlung	mittleres SNR_{eff}	20,3	12,9	13,6
	maximales SNR_{eff}	22,4	15,7	15,3
Verbesserung	mittlere	1,1	1,5	1,2
	maximale	1,2	1,8	1,4

Tabelle 3.5 Signal-zu-Rausch-Verhältnisses unter Stickstoffkühlung für drei Frequenzen des 1,2,4-Tricyanobenzols.

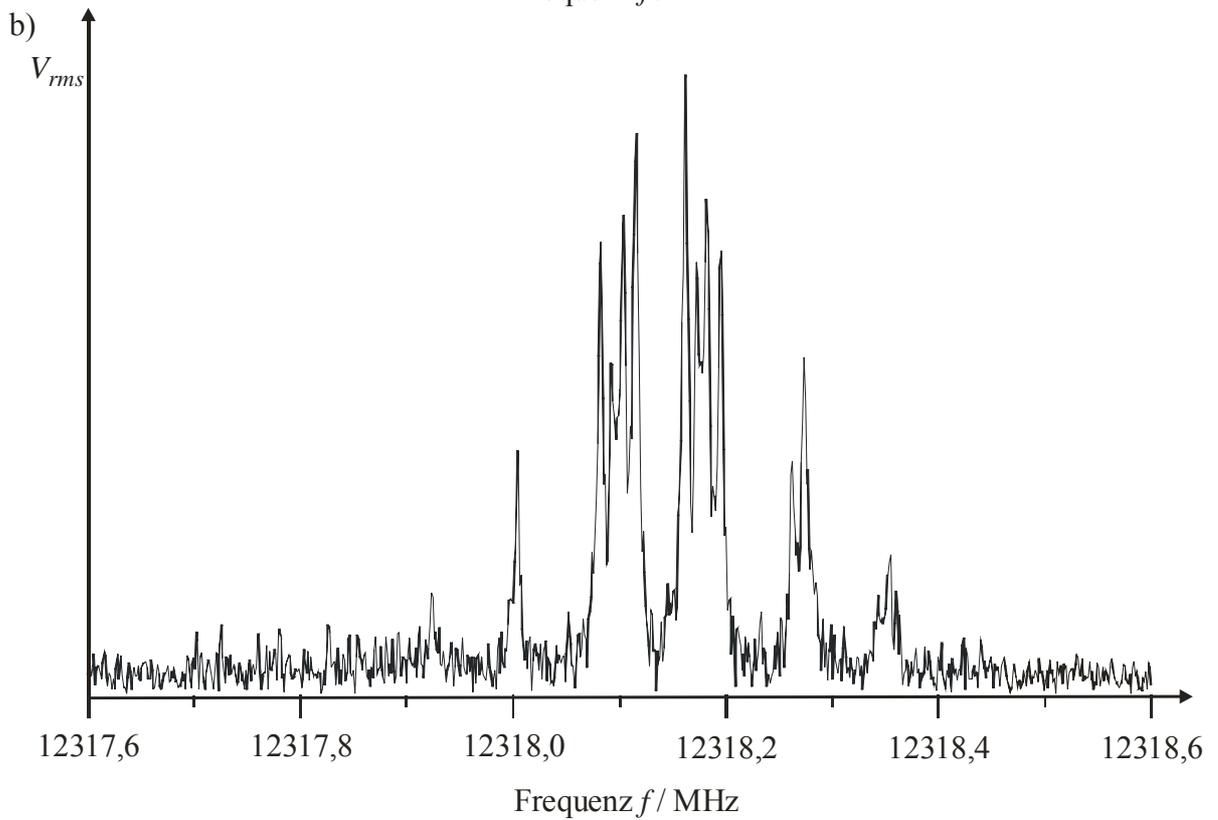
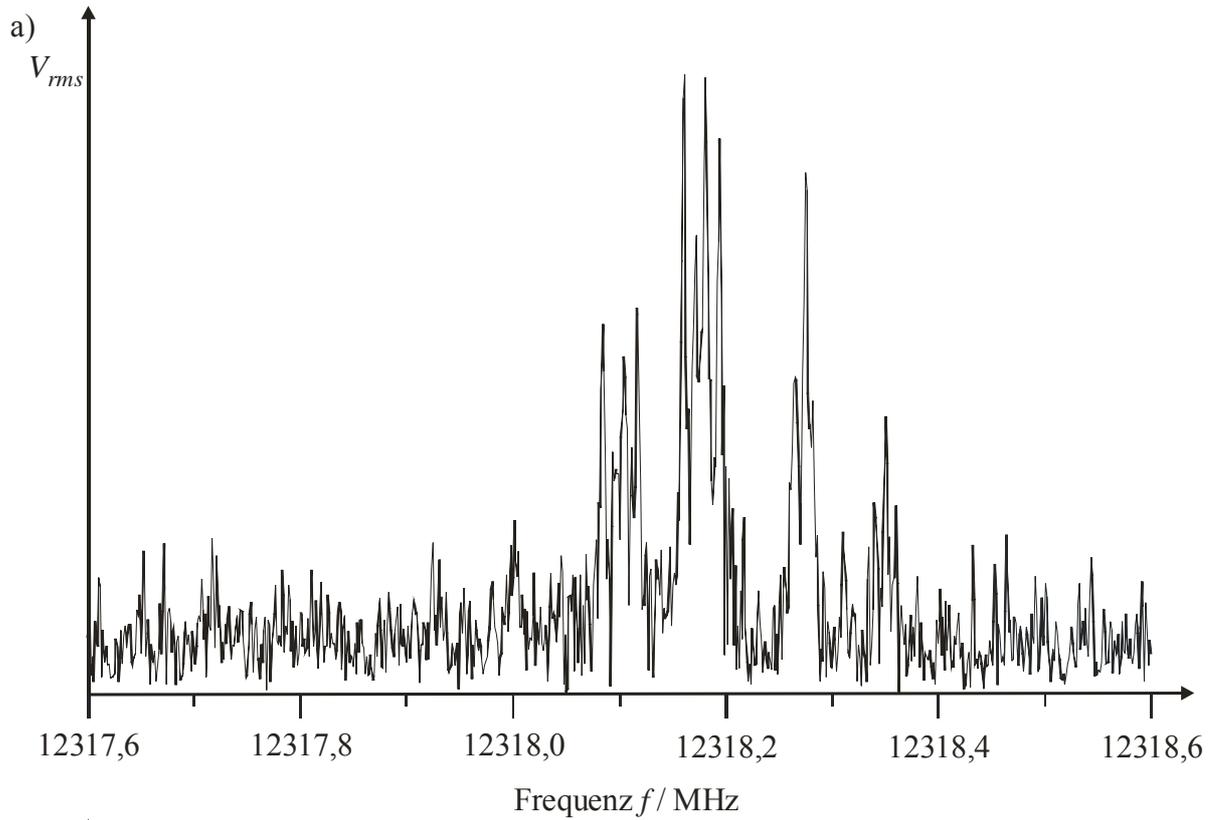


Abbildung 3.3a und b

Beispielspektrum a) ohne und b) mit Stickstoffkühlung; jeweils 100 Messungen mit 20 Hz Repetitionsrate. Rotationsübergang $J K_{-1} K_1 \leftarrow J' K_{-1}' K_1'$ 11 5 6 \leftarrow 10 5 5 des 1,2,4-Tricyanobenzols mit Doppler- und Quadrupolaufspaltung

3.4.3 Kopplung

Der Aufbau aus Resonator und Mikrowellenantennen zum Senden des Mikrowellenpulses und Detektieren der Signale kann durch einen elektrischen Ersatzschaltkreis repräsentiert werden [Sucher 1968]. Die Mikrowellenquelle und der Mikrowellendetektor besitzen einen Innenwiderstand R_1 und R_2 , die Mikrowellenantennen werden als Transformatoren mit den Wicklungsverhältnissen n_1 und n_2 betrachtet und das System aus zwei Reflektoren besitzt einen Ohmschen Widerstand R , eine Induktivität L und eine Kapazität C . In dem Oszillator Ⓢ wird das Signal erzeugt. Abbildung 3.4 zeigt das Äquivalenzschaltbild des Systems.

Für den gesamten Schaltkreis gilt die komplexe Impedanz Z

$$Z = n_1^2 R_1 + n_2^2 R_2 + R + i \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right). \quad (3-23)$$

Wenn die Kreisfrequenz ω der Resonanzfrequenz eines RLC -Serienresonanzkreises entspricht, d.h. $\omega = \omega_c = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ ist, wird der Imaginärteil von Z gleich Null. Für diesen Fall können die belastete Güte Q_L , d.h. mit Anregung oder Detektion, und die unbelastete Güte Q_0 , d.h. ohne Anregung und Detektion, berechnet werden. Die Güte hängt vom Verhältnis des induktiven und des kapazitiven Widerstandes, die bei $\omega = \omega_c$ gleich sind, zum Ohmschen

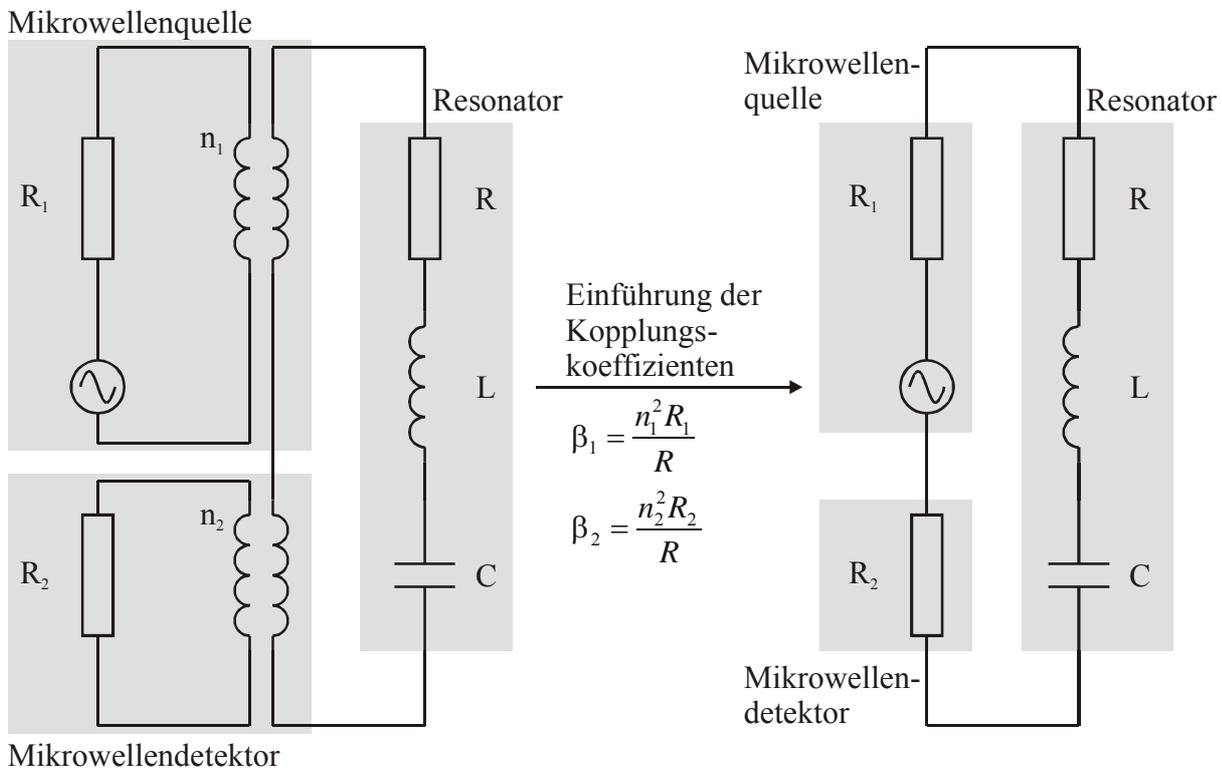


Abbildung 3.4 Äquivalenzschaltbild des Systems aus Mikrowellenantennen und Resonator.

Widerstand ab, weil am rein Ohmschen Widerstand der Mikrowellenquelle oder des Mikrowellendetektors Leistungsdissipation auftritt. Damit gelten die folgenden Beziehungen:

$$Q_L = \frac{L\omega_c}{n_1^2 R_1 + n_2^2 R_2 + R} = \frac{L\omega_c}{R(\beta_1 + \beta_2 + 1)} \quad (3-24)$$

$$Q_0 = \frac{L\omega_c}{R}. \quad (3-25)$$

Die Kopplungskoeffizienten β_1 und β_2 berechnen sich gemäß

$$\beta_1 = \frac{n_1^2 R_1}{R} \quad \text{und} \quad \beta_2 = \frac{n_2^2 R_2}{R}. \quad (3-26)$$

Weiterhin gilt, dass die maximale Güte des Resonators durch die Leerlaufgüte Q_0 limitiert ist. Die Resonanzkurve wird durch eine Lorentzfunktion beschrieben. Bei impedanzangepasster Kopplung wird keine Strahlungsleistung an einem Kopplungselement reflektiert. Dieser Zustand wird kritische Kopplung genannt und kann experimentell durch die relative räumliche Anordnung der Antennen zum Reflektor eingestellt werden. Dabei verändern sich die Werte der Kopplungskoeffizienten β_1 und β_2 . Da bei kritischer Kopplung bei Anregung $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0$ bzw. bei der Detektion $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = 1$ gilt, ist die kritisch belastete Güte

$$Q_L = \frac{Q_0}{2}. \quad (3-27)$$

Eine Überkopplung, d.h. $\beta_i > 1$ führt zu einer Verbreiterung und eine Unterkopplung, d.h. $\beta_i < 1$, zu einer Verschmälerung der Resonanzkurve. Abbildung 3.5 zeigt das Resonanzverhalten für die unterschiedlichen Kopplungsfälle. Dargestellt ist das Verhältnis aus der jeweils an einem Kopplungselement, d.h. einer Antenne, reflektierten Leistung $P_{reflektiert}$ und der in die Mikrowellenantenne eingefügten Leistung P_{gesamt} . Beim Vergleich der drei Kopplungsfälle zeigt sich, dass bei kritischer Kopplung die gesamte Leistung in den Resonator eingekoppelt wird, aber es sich nicht um einen Zustand mit maximaler Güte handelt. Für ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird eine impedanzangepasste Kopplung benötigt, die demnach nicht bei maximaler Güte erreicht wird. Der schematische Aufbau zur Messung der Resonanzkurve in Reflexion ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Ein Mikrowellensignal wird in den Resonator über eine Antenne eingekoppelt und das ausgekoppelte Signal auf einen Detektor geleitet. Der Signalweg wird durch einen Zirkulator vorgegeben. Mit einem Oszilloskop im xy-Modus kann dann die Signalleistung P als Funktion der

Frequenz f des Mikrowellensignals dargestellt werden. Mit der bekannten Signalausgangsleistung P_{gesamt} der Mikrowellenquelle werden dann die Resonanzkurven in Abbildung 3.5 erhalten.

Die im vorherigen Abschnitt behandelte Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch Stickstoffkühlung kann nur bei kritischer Kopplung die maximale Verbesserung ermöglichen. Weiterhin ist zu beachten, dass nur mit breitbandigen Antennen die Kopplung frequenzunabhängig ist. Daher sind die Verbesserungen des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in Tabelle 3.5 mit einer Antenne für die verschiedenen Frequenzen nicht identisch.

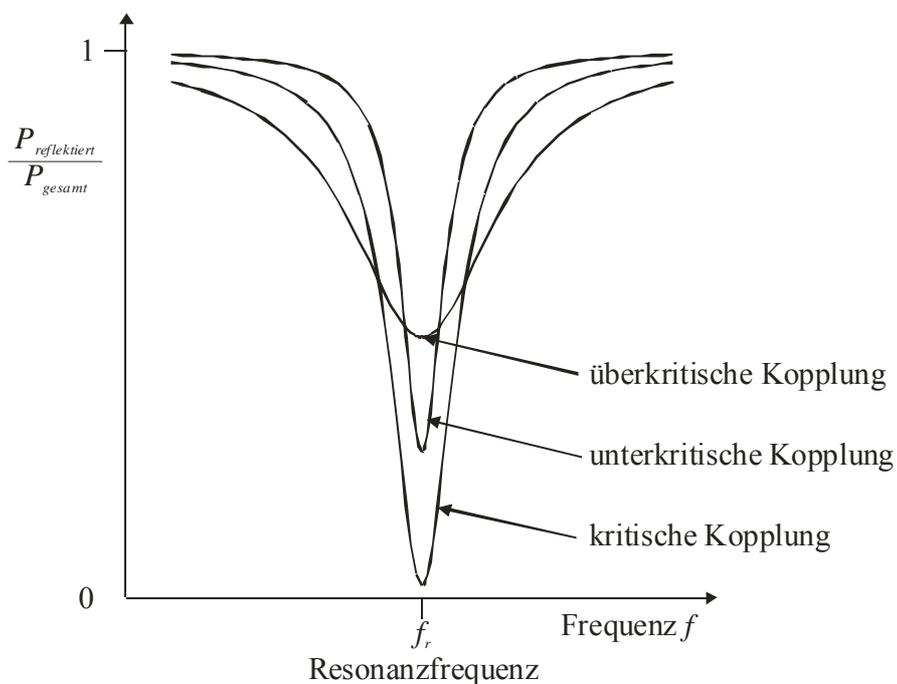


Abbildung 3.5 Resonanzkurven in Reflexion für die unterschiedlichen Kopplungsfälle

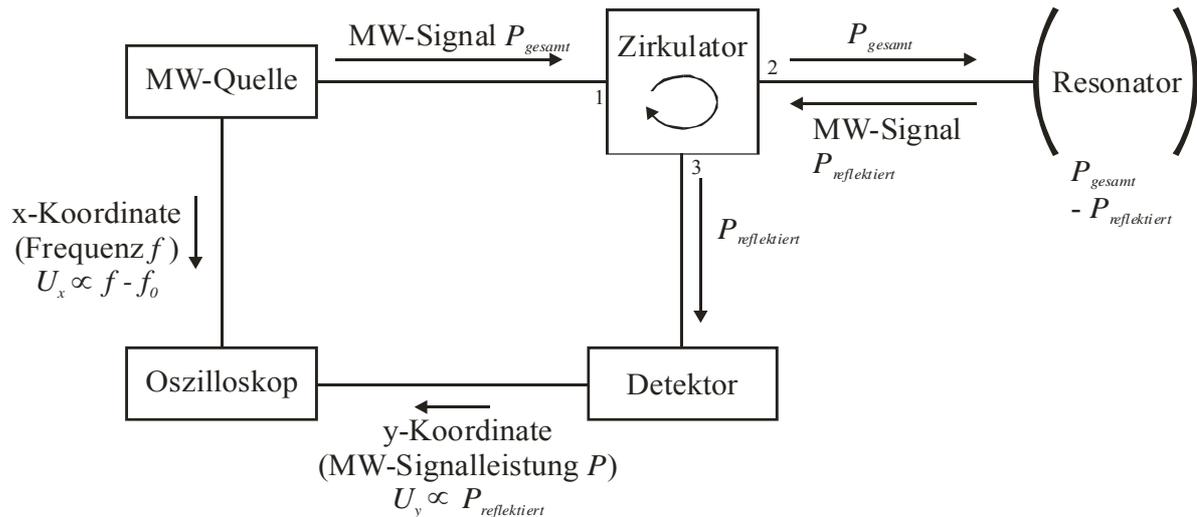


Abbildung 3.6 Schematischer Aufbau zur Messung der Resonanzkurven in Reflexion, U_x und U_y sind die Spannungen an den Eingängen des Oszilloskops, f_0 ist die Startfrequenz des Messbereichs.

3.5 Mathematische Signalverarbeitung

Das Signal des Molekularstrahl-Resonator-Experimentes wird zur Auswertung in der Regel fouriertransformiert. Damit werden die darin enthaltenen Oszillationen des molekularen Feldes, also die Rotationsübergangsfrequenzen, zugänglich. In den folgenden Abschnitten soll zunächst auf die Eigenschaften einer Fouriertransformation eingegangen werden, um dann die Dekonvolution zu beschreiben, die genutzt werden kann, um die spektrale Auflösung zu verbessern. Prinzipiell ist zu beachten, dass bei den Messungen keine analytischen Funktionen erhalten werden, sondern alle Berechnungen numerisch erfolgen, wobei nur eine diskrete Anzahl von Messpunkten zur Verfügung steht. Die beschriebenen Integrale der Fouriertransformationen werden dabei durch endliche Summen genähert. Eine ausführliche Darstellung über Fouriertransformationen in der Spektroskopie findet sich in [Kauppinen 2001].

3.5.1 Fourier-Reihe

Eine Funktion $h(t)$, die von der Zeit t abhängt, lässt sich als eine Fourier-Reihe darstellen, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind. Für t gilt $-\infty < t < +\infty$, $h(t)$ habe eine Periode T und sei eindeutig definiert im Intervall $[-\frac{1}{2}T, +\frac{1}{2}T]$. $h(t)$ und ihre erste Ableitung $\frac{dh(t)}{dt}$ seien in

diesem Intervall stetig und eindeutig definiert. Das Integral $\int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} |h(t)| dt$ sei $< \infty$, d.h. $h(t)$ ist

absolut integrierbar. Die Fourier-Reihe lautet dann

$$h(t) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(2\pi n f_0 t) + b_n \sin(2\pi n f_0 t)) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i2\pi n f_0 t} . \quad (3-28)$$

$h(t)$ wird damit als eine unendliche Summe harmonischer Komponenten dargestellt, die ein n -faches der Fundamentalfrequenz f_0 sind und die Amplituden a_n und b_n bzw. $c_n = a_n + i b_n$ haben. An jedem stetigen Punkt von $h(t)$ konvergiert die Fourier-Reihe zu $h(t)$.

3.5.2 Fouriertransformation

Die Fourier-Reihe ist die Grundlage für die Fouriertransformation und soll als Integral formuliert werden. Die n -fache Fundamentalfrequenz f_0 sei f und die Periode T werde unendlich lang. Der Faktor $\frac{1}{T}$ ist in c_n enthalten. Dann kann mit $\frac{1}{T} = f_0$ und $\frac{n}{T} = f$ der Übergang von der Summe über $\frac{1}{T}$ zu infinitesimalen df gemacht werden. Die Fourier-Reihe ist somit als Integral darstellbar, da die Summe (3-28) in ein Integral über df gemäß

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} df \quad (3-29)$$

übergeht. Die Funktion $H(f)$ wird demnach mit dem Operator F fouriertransformiert

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f) e^{i2\pi f t} df = F\{H(f)\} . \quad (3-30)$$

Die entsprechende inverse Fouriertransformation wird dann durch den Operator F^{-1} dargestellt

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i2\pi f t} dt = F^{-1}\{h(t)\} . \quad (3-31)$$

$H(f)$ und $h(t)$ sind ein Fouriertransformationspaar.

3.5.3 Diracsche Delta Funktion

Zur Beschreibung von Mengen, die an genau einem Punkt t_0 lokalisiert sind dient die Diracsche Delta Funktion $\delta(t)$, die auch Impulsfunktion genannt wird. Sie ist mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\delta(t-t_0)dt = F(t_0) \quad (3-32)$$

definiert und die Fläche unter der Diracschen Delta Funktion hat den Wert eins, weil

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t-t_0)dt = 1. \quad (3-33)$$

Ihre Funktionswerte werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \delta(t-t_0) = \infty \quad (3-34)$$

$$\delta(t-t_0) = 0 \text{ für } t \neq t_0. \quad (3-35)$$

3.5.4 Konvolution

Das Konvolutionsintegral oder Faltungsintegral der Funktionen $g(t)$ und $h(t)$ ist definiert als

$$g(t) * h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(u)h(t-u)du. \quad (3-36)$$

Die Variable u ist die relative Verschiebung von g und h entlang der Zeitachse. Bei der Berechnung dieses Integrals wird die Objektfunktion $g(t)$ mit der Faltungsfunktion $h(t)$ gefaltet, d.h. der Funktionsverlauf verändert. Wenn $h(t)$ eine Impulsfunktion mit einer bestimmten Breite ist, wird $g(t)$ leicht verbreitert. Der Grenzfall, bei dem $h(t) = \delta(t)$ ist, führt zu keiner Veränderung von $g(t)$.

3.5.5 Dekonvolution

Bei der Messung von Signalen mit einem sehr geringen Frequenzabstand, wie bei einer engen Hyperfeinstruktur von Rotationsübergangssignalen, ist eine hohe Auflösung erforderlich. Mit der Anwendung der Dekonvolution kann eine Verbesserung der Auflösung erreicht werden. Dabei werden schmalere Linien aus der gezielten Gewichtung des Zeitsignals erhalten. Die jeweilige Frequenz und integrale Intensität jeder Linie bleibt bei der Erhöhung der spektralen Auflösung erhalten. Das beobachtete Spektrum $H_w(f)$ ist das Ergebnis der Konvolution oder Faltung aus der Instrumentenfunktion $W(f)$ und dem tatsächlichen Spektrum $H(f)$

$$H_w(f) = W(f) * H(f). \quad (3-37)$$

Eine Fouriertransformation ergibt

$$F\{H_w(f)\} = F\{W(f) * H(f)\} = w(t) \cdot h(t) \quad (3-38)$$

$$F\{H_w(f)\} = F\{W(f)\} \cdot F\{H(f)\}. \quad (3-39)$$

$w(t)$ ist die Instrumentenfunktion und $h(t)$ das tatsächliche Signal in der Zeitdomäne. Mit einer folgenden inversen Fouriertransformation lässt sich für das tatsächliche Spektrum schreiben:

$$H(f) = F^{-1}\{F\{H(f)\}\} = F^{-1}\left\{\frac{F\{H_w(f)\}}{F\{W(f)\}}\right\}. \quad (3-40)$$

Mathematisch ist die Dekonvolution eine Division in der Zeitdomäne. Es ist eine lineare Rechenoperation, d.h. die Dekonvolution einer Linearkombination von Linien ist gleich der Dekonvolution jeder einzelnen Linie. Überlappende Linien unbekannter Anzahl, Intensität und Frequenz können damit besser aufgelöst werden. Das Signal ist für eine Dekonvolution brauchbar, solange das Rauschsignal kleiner als das tatsächliche Signal ist. In der Zeitdomäne wird das Signal durch eine entsprechende Fensterfunktion auf den Bereich mit Frequenzinformationen gekürzt. Zu Beginn und am Ende des Fensters ist es notwendig, dass die Intensität auf den Wert Null herabgesetzt wird, damit immer ganze Wellenzüge der harmonischen Funktionen der Fourier-Reihe in ein Fenster passen. Damit gibt es eine periodische Fortsetzbarkeit des Signals ohne Unstetigkeiten, wenn man die Messdaten des Fensters aneinanderreihen würde. Die Auswahl einer passenden Fensterfunktion ist abhängig von der jeweiligen Anwendung und den spektralen Eigenschaften der Fensterfunktion. Diese Funktionen können zum Beispiel Dreiecks- oder Glockenform haben. Weiterhin ist die Fouriertransformierte der Instrumentenfunktion $F\{W(f)\}$ und entsprechend die Instrumentenfunktion in der Zeitdomäne $W(t)$ nicht genau bekannt. Sie kann durch Anpassung mit einer Funktion $EXP(t)$, die einen der Exponentialfunktion ähnlichen Verlauf hat, genähert werden. Eine genaue Beschreibung des zeitlichen Intensitätsverlaufs im Molekularstrahl-Resonator-Experiment dieser Arbeit befindet sich in [Grabow 2004]. Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Ablauf der mathematischen Bearbeitung eines gemessenen Signals $h_w(t)$. In der Zeitdomäne ist ein Rauschhintergrund vorhanden, der nach der Fouriertransformation auch in der Frequenzdomäne sichtbar ist. Zum Ausgleich der zeitlichen Abnahme des gemessenen Signals wird $h_w(t)$ durch eine Exponentialfunktion $EXP(t)$ geteilt. Da bei diesem Schritt das Rauschsignal im hinteren Teil von $h_w(t)$ überproportional verstärkt werden würde, muss es nach einem bestimmten Zeitpunkt durch die Anwendung einer geeigneten Fensterfunktion $A(t)$ wieder reduziert werden. Der Einfluss der Dekonvolution auf die spektrale Auflösung der Experimente dieser Arbeit ist in den Abbildungen 3.8 und 3.9 zu sehen. Die mathematische

Signalverarbeitung erfolgt mit dem Programm `ftmw++` [Grabow 2004] der Mikrowellenapparatur. Das in der Zeitdomäne gemessene Signal der Zeitspanne t_m wurde mit einer exponentialähnlichen Funktion gewichtet, die die zeitliche Intensitätsabnahme ausgleicht und mit der glockenförmigen, sogenannten Hanning-Fensterfunktion [Blackman 1958]

$$f_{Hanning} = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi t}{t_m} - \pi \right) \right), \quad (3-41)$$

die an den Fensterrändern auf Null abfällt, multipliziert. Abbildung 3.8 zeigt die Linien des 1,2,4-Tricyanobenols des Rotationsüberganges $J K_J K_J \leftarrow J' K_J' K_J'$: $10\ 3\ 8 \leftarrow 9\ 3\ 7$. Die Linien sind durch die Quadrupolkopplung der drei Stickstoffatome aufgespalten. Die freistehenden Linien zwischen 11138,30 und 11138,35 MHz haben nach der Dekonvolution eine deutlich geringere Halbwertsbreite und im Bereich der anderen, überlappenden Linien ist die Trennung der Signale deutlich verbessert. Bei geringerer Überlappung ist die gegenseitige Beeinflussung der spektralen Position der Signalmaxima vermindert und somit lassen sich die Übergangsfrequenzen der aufgespalteten Signale genauer bestimmen. Abbildung 3.9 zeigt den durch die Dekonvolution veränderten zeitlichen Signalverlauf. Durch die Gewichtung in der Zeitdomäne ist über eine längere Aufnahmespanne eine stärkere Signalintensität erreicht worden. Zu Beginn und am Ende des Messintervalls ist der Einfluss der Hanning-Fensterfunktion sichtbar, welche die Signalintensität auf Null abfallen lässt. In der zweiten Hälfte des Intervalls ist zudem die höhere Gewichtung des Rauschens erkennbar.

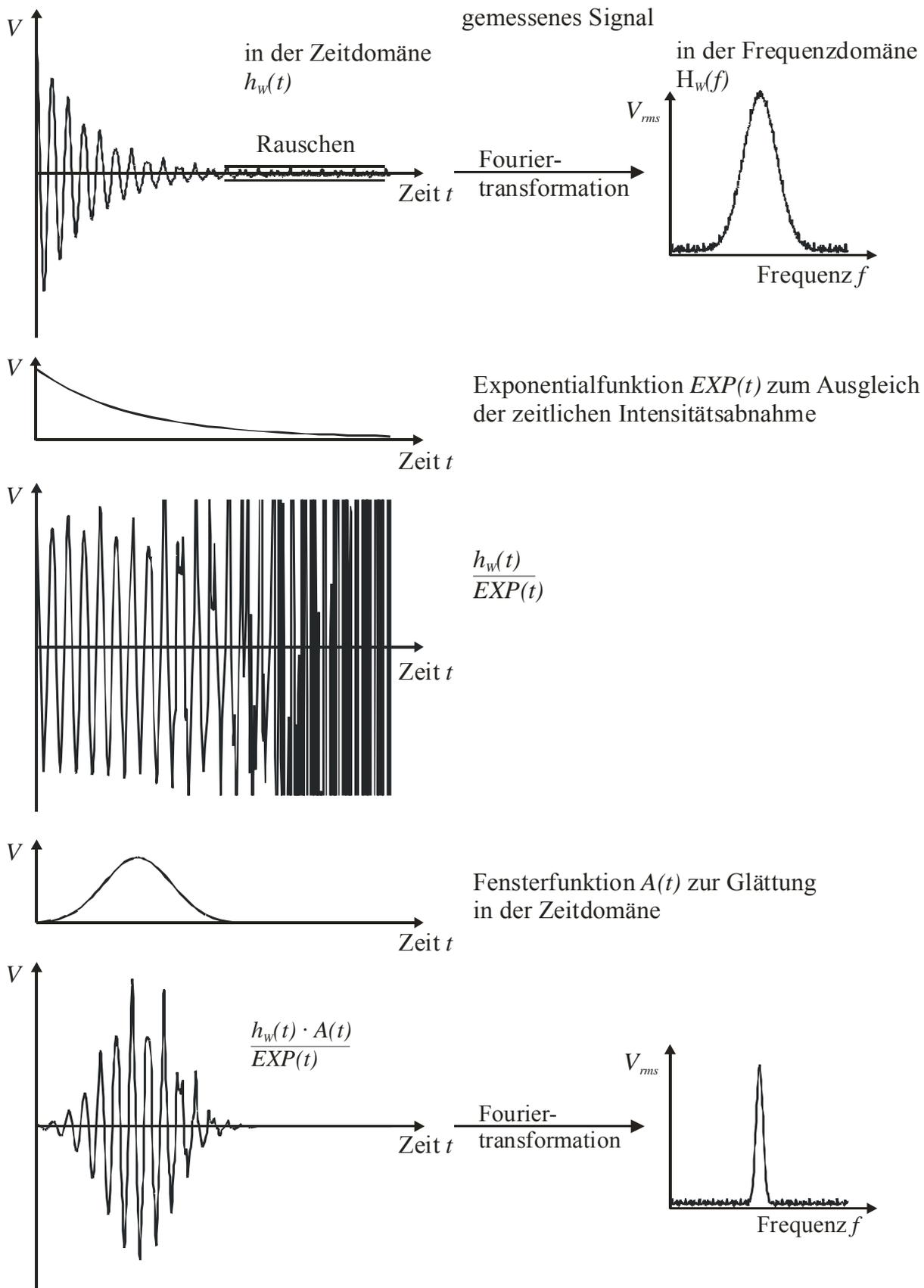


Abbildung 3.7 Mathematische Signalbearbeitung mit Dekonvolution

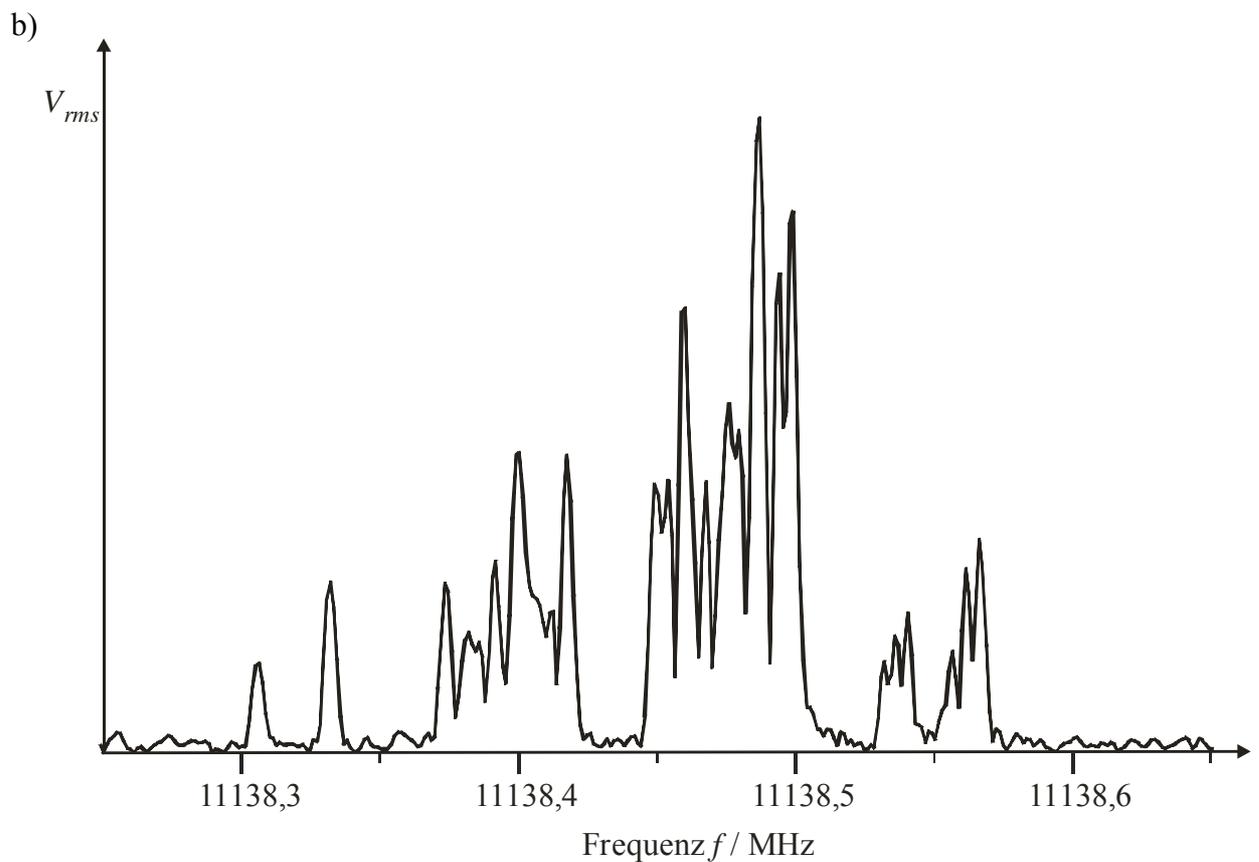
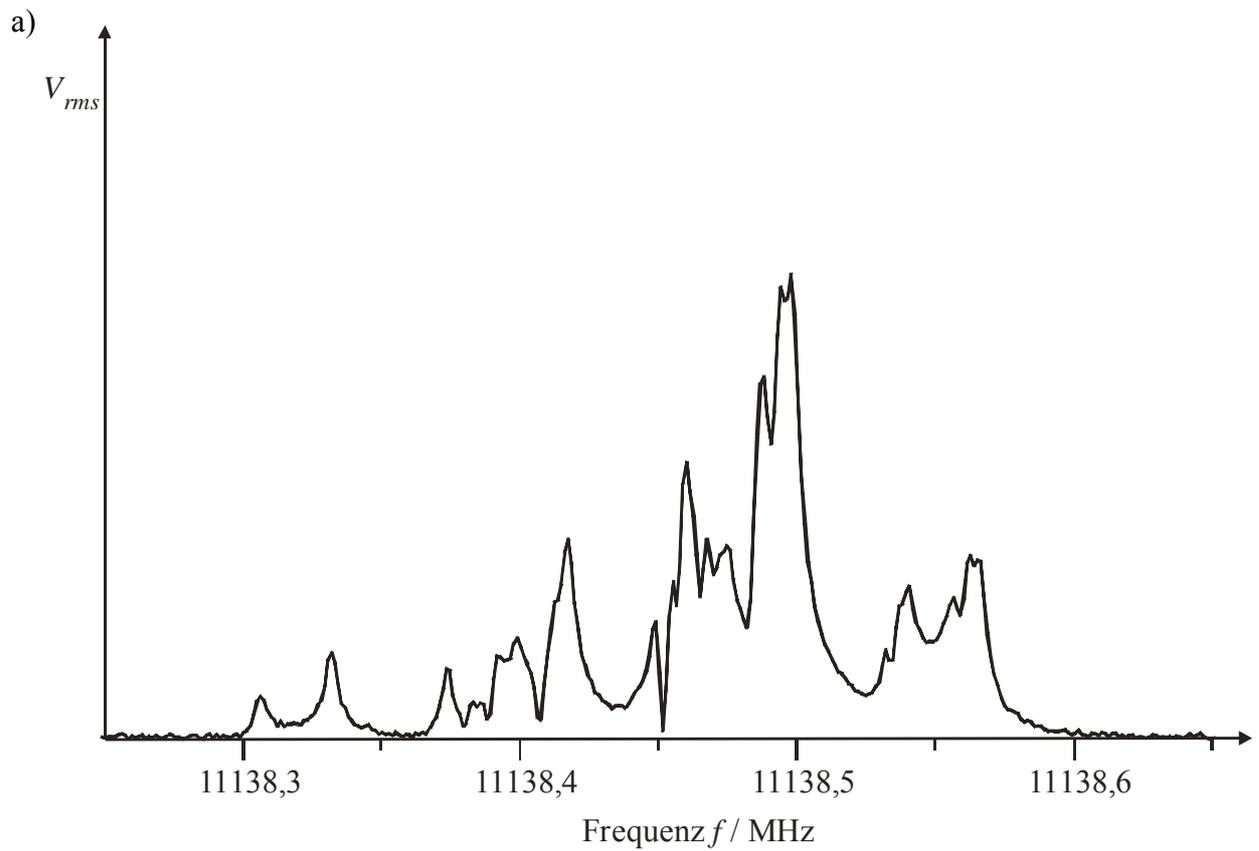


Abbildung 3.8a und b

1,2,4-Tricyanobenzol: Rotationsübergang $J K_{-1} K_1 \leftarrow J' K_{-1}' K_1'$:
 $10\ 3\ 8 \leftarrow 9\ 3\ 7$. a) ohne und b) mit Dekonvolution; jeweils 2000
 Messungen mit 20 Hz Repetitionsrate

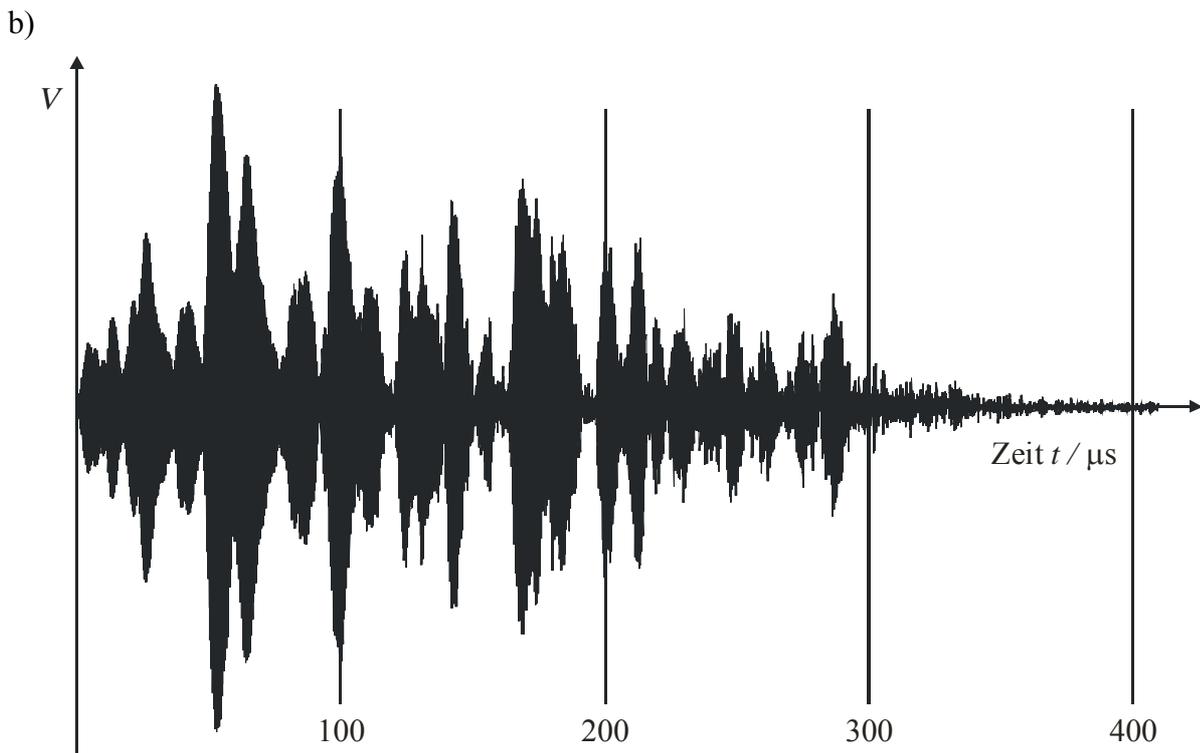
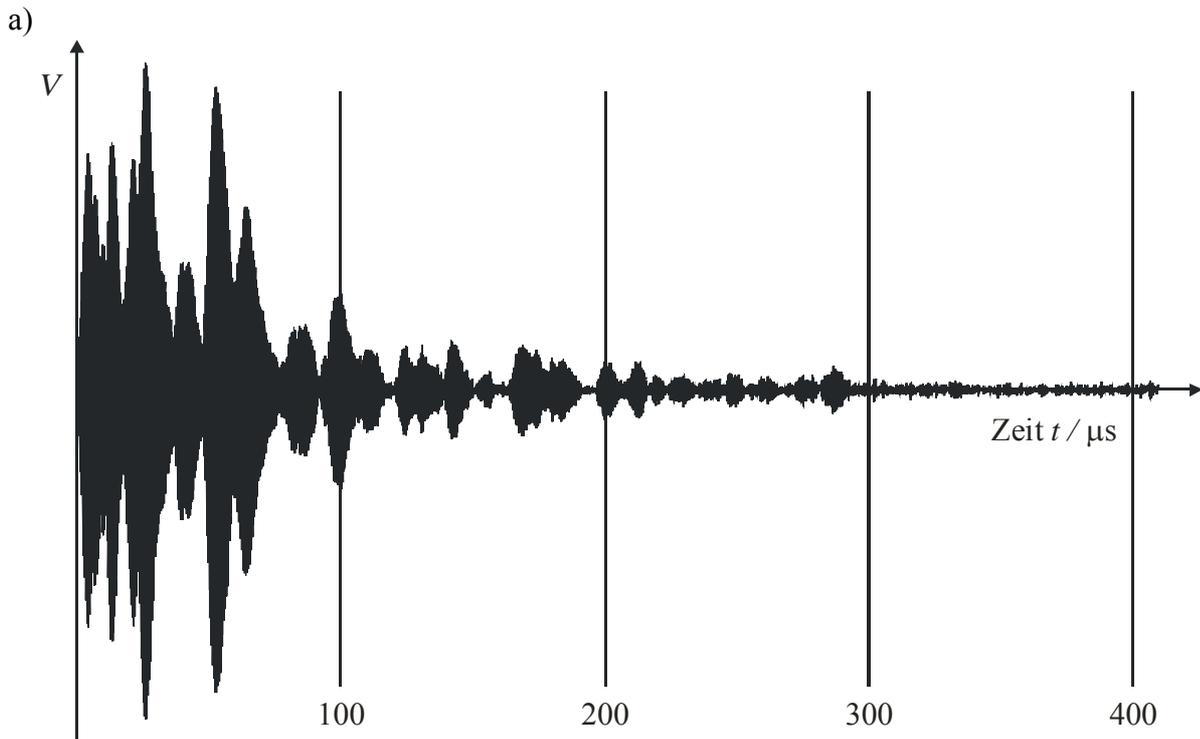


Abbildung 3.9a und b

Zeitlicher Signalverlauf zu Abbildung 3.8
 a) ohne und b) mit Dekonvolution

3.6 Rotationsspektroskopische Informationen

3.6.1 Rotationskonstanten

Der Hamilton-Operator der Rotation eines starren asymmetrischen Kreisels lautet

$$\hat{H}_{rot} = A\hat{P}_x^2 + B\hat{P}_y^2 + C\hat{P}_z^2 \quad (3-42)$$

mit den Komponenten \hat{P}_x , \hat{P}_y und \hat{P}_z des Drehimpulsoperators \hat{P} entlang der Raumrichtungen x , y und z . A , B und C sind die Rotationskonstanten, für die jeweils gilt

$$A = \frac{h^2}{4\pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h^2}{4\pi^2 I_b} \quad \text{und} \quad C = \frac{h^2}{4\pi^2 I_c}, \quad (3-43)$$

wenn I_a , I_b und I_c die Trägheitsmomente der Rotation um die Hauptträgheitsachsen des molekülfesten Koordinatensystems mit dem Ursprung im Molekülschwerpunkt sind. Konventionsgemäß werden dabei die Achsen a , b und c den Hauptträgheitsachsen des Moleküls in der Reihenfolge $I_a \leq I_b \leq I_c$ zugeteilt. Im Fall des asymmetrischen Kreisels ist $I_a \neq I_b \neq I_c$. Der Grad der Asymmetrie wird durch den Asymmetrieparameter κ beschrieben nach

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (3-44)$$

Dementsprechend ist im Grenzfall eines abgeflachten, sogenannten oblaten symmetrischen Kreisels $\kappa \approx 1$, da $I_b \approx I_a$ und damit $B \approx A$. Im anderen Grenzfall, dem gestreckten, sogenannten prolaten Kreisels, gilt entsprechend $\kappa \approx -1$ wegen $I_b \approx I_c$ und $B \approx C$. Der Grad höchster Asymmetrie wird beschrieben durch $\kappa = 0$.

Das Quadrat des Drehimpulsoperators \hat{P} ist

$$\hat{P}^2 = J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \quad (3-45)$$

und seine Komponente in z -Richtung, d.h. entlang der Symmetrieachse des Moleküls ist

$$\hat{P}_z^2 = K^2 \frac{h^2}{4\pi^2}. \quad (3-46)$$

Für symmetrische Kreiselmoleküle sind die Rotationszustände durch die Rotationsquantenzahl J und die Komponente K des Drehimpulses entlang der Symmetrieachse des Moleküls beschrieben. Da diese Komponente bei asymmetrischen Kreiseln zeitlich variiert, ist es in

diesem Fall nicht möglich einen Rotationszustand eindeutig mit diesen Quantenzahlen zu bezeichnen. Die Angabe kann jedoch gemäß der Form J, K_{-J}, K_J unter Verwendung der Pseudoquantenzahlen K_{-J} und K_J erfolgen. K_{-J} bezeichnet dabei die dem prolaten Grenzfall $\kappa \approx -1$ zugeordnete Projektionsquantenzahl K , während K_J die entsprechende Quantenzahl des oblaten Grenzfalls, der mit dem Rotationszustand korreliert ist, angibt.

3.6.2 Zentrifugalverzerrung

Die bei der Molekülrotation auftretende Zentrifugaldehnung verändert die Bindungslängen und Bindungswinkel im rotierenden Molekül. Durch diese sogenannte Zentrifugalverzerrung ändern sich die Trägheitsmomente und somit die effektiven Rotationskonstanten. Bei den Rotationszuständen mit größeren Rotationsquantenzahlen J erlangt die Zentrifugalverzerrung mit einem Ansteigen der Kräfte an Bedeutung. Der Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels lässt sich als Summe des Hamilton-Operators der starren Rotation \hat{H}_{rot} und eines Hamilton-Störoperators der Zentrifugalverzerrung \hat{H}_{zv} formulieren [Gordy 1984]. In der sogenannten Watson-A Reduktion gilt:

$$\hat{H}_{asy} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{zv}. \quad (3-47)$$

In \hat{H}_{zv} sind die quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstanten $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$ und δ_K enthalten

$$\hat{H}_{zv} = \Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_{JK} \hat{P}^2 \hat{P}_z^2 - \Delta_K \hat{P}_z^4 - 2\delta_J \hat{P}^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) - \delta_K (\hat{P}_z^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \hat{P}_z^2), \quad (3-48)$$

die nach der Summe der Potenzen der zugehörigen Drehimpulsoperatoren bezeichnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Operatoren \hat{P}_z^2 und $(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)$ nicht kommutieren. Die Zentrifugalverzerrungskonstanten sind im Allgemeinen sehr klein gegenüber den Rotationskonstanten.

3.6.3 Kernquadrupolkopplung

Viele Atomkerne, deren Spin größer oder gleich eins ist, haben die äußere Gestalt eines Rotationsellipsoids, weichen also von der sphärischen Symmetrie ab. Das elektrische Potential des Kernes hängt dann auch von seinem elektrischen Quadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kernes ab. In rotierenden Molekülen ist der Feldgradient mit der Rotation verknüpft. Der Kernspin \mathbf{I} koppelt in der Folge an den

Drehimpuls der Molekülrotation ohne Kernspin \mathbf{J} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} . Sind mehr als ein koppelter Kern vorhanden, können alle Kerne, die ein Kernmoment besitzen, untereinander und mit der Rotation des Moleküls wechselwirken.

Die rotationsspektroskopische Analyse wird ausgehend von einem Koordinatensystem durchgeführt, dessen Achsen die Hauptträgheitsachsen des jeweils untersuchten Moleküls darstellen. Bei der Analyse der Kernquadrupolkopplung werden als Diagonalelemente des Kopplungstensors die Projektionen der Quadrupolkopplungen der Stickstoffkerne auf die Hauptträgheitsachsen des Moleküls erhalten. Mathematisch entspricht dies jeweils einer Drehung der Quadrupoltensoren aus ihrer Hauptachsenlage in diejenige des Trägheitshauptachsensystems mittels einer Drehmatrix. In den in dieser Arbeit untersuchten Tricyanobenzolen verursachen die jeweils drei Stickstoffatome der drei Cyanogruppen die Hyperfeinaufspaltung durch Kernquadrupolkopplung. Unter der Annahme, dass eine der Hauptachsen der Quadrupoltensoren mit der Bindungsachse einer CN-Dreifachbindung zusammen fällt, können der Bindungswinkel zwischen der Cyanogruppe und dem aromatischen Kohlenstoffring aus dem Drehwinkel berechnet und weitere Informationen über die Eigenschaften der CN-Bindung gewonnen werden.

3.6.3.1 Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur in der molekularen Rotationsspektroskopie hat ihre Ursache in magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen der Kernmomente im Feld des Moleküls. Der molekulare Feldgradient tritt in Wechselwirkung mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment, das bei Kernen mit einem Spin größer oder gleich eins auftritt. Kerne mit einem Spin 0 oder $\frac{1}{2}$ haben eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und damit kein Quadrupolmoment. Die Kenntnis des molekularen Feldgradienten gibt Informationen über die elektronische Struktur und die chemische Bindung. Eine umfassende Darstellung der Kernquadrupolkopplung im Rahmen des Townes-Daily-Modells befindet sich in [Gordy 1984].

Im Folgenden sollen die zur Analyse der Hyperfeinstruktur notwendigen physikalischen Grundlagen erläutert werden. Die mathematischen Zusammenhänge sind im Anhang 6.1 und 6.2 erläutert.

3.6.3.2 Elektrostatischer Quadrupol

Ein Quadrupol und seine Wechselwirkungen im elektrischen Feld lassen sich im Rahmen der Elektrodynamik physikalisch beschreiben [Nolting 2004]. Das Potential einer beliebigen Ladungsverteilung setzt sich gemäß der Multipolentwicklung aus den Potentialen einer Punktladung, eines Dipols, eines Quadrupols, eines Oktupols usw. zusammen. Für sehr weit entfernte Punkte erscheint jede Ladungsverteilung näherungsweise als Punktladung im Ursprung. Ein Quadrupol lässt sich als zwei antiparallele gleich große Dipole auffassen, die ihrerseits jeweils zwei entgegengesetzt geladene Punktladungen gleichen Betrages sind. Am Punkt P , der sich in der Entfernung $r' = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ vom Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems mit den Koordinaten x , y und z befindet, gilt für das Quadrupolpotential am Ort $\vec{r} = (x \ y \ z)$

$$E_{Q^{es}}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=x,y,z} \left(Q_{ij}^{es} \frac{ij}{r^5} \right), \quad i, j = x, y, z \quad (3-49)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten im Vakuum ϵ_0 . Die Komponenten Q_{ij}^{es} des Quadrupoltensors \mathbf{Q}^{es}

$$\mathbf{Q}^{es} = \begin{pmatrix} Q_{xx}^{es} & Q_{xy}^{es} & Q_{xz}^{es} \\ Q_{yx}^{es} & Q_{yy}^{es} & Q_{yz}^{es} \\ Q_{zy}^{es} & Q_{zy}^{es} & Q_{zz}^{es} \end{pmatrix}, \quad (3-50)$$

sind definiert nach

$$Q_{ij}^{es} = \int (\rho(\vec{r})(3ij - r'^2 \delta_{ij})) d\tau \quad (3-51)$$

und stellen die Momente der räumlich begrenzten Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ dar. Das Kronecker-Symbol δ_{ij} hat den Wert 1 für $i = j$ und 0 für $i \neq j$. Integriert wird über die Volumenelemente $d\tau$. Wenn der Quadrupoltensor \mathbf{Q}^{es} diagonalisiert wurde, lassen sich aus den Werten der Komponenten Aussagen über die räumliche Ladungsverteilung machen. Wenn dann $Q_{xx}^{es} \neq Q_{yy}^{es} \neq Q_{zz}^{es}$ ist, liegt keine Symmetrie vor. Sind zwei der Hauptdiagonalelemente gleich, liegt eine rotationssymmetrische Ladungsverteilung vor.

3.6.3.3 Kernquadrupol

Das elektrostatische Modell des Quadrupols lässt sich auf einen Atomkern mit einem Quadrupolmoment übertragen. Die elektrische Energie E der Elektronen in Orbitalen um den Atomkern lässt sich beschreiben mit

$$E = \int \rho V d\tau . \quad (3-52)$$

ρ ist die Kernladungsdichte, V ist das statische Potential und $d\tau$ ist das Volumenelement. Das Koordinatensystem habe die Koordinaten x, y, z und seinen Ursprung im Kern. Die z -Achse und die Achse des Kernspins \mathbf{I} seien identisch. Mit Hilfe einer Taylor-Reihen-Entwicklung, die der Multipolentwicklung entspricht, werden die Energieterme für den Monopol, den Dipol und den Quadrupol erhalten. Der Quadrupolterm ist

$$E_Q = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \int \rho (3z^2 - r^2) d\tau \quad (3-53)$$

mit der Annahme $\nabla^2 V = 0$. Darin ist

$$Q^* e = \int \rho (3z^2 - r^2) d\tau \quad (3-54)$$

mit dem intrinsischen Kernquadrupolmoment Q^* . Es stellt ein Maß für die Abweichung von der sphärischen Symmetrie des Kerns dar. Drei Fälle werden unterschieden: $Q^* > 0$ (prolater Kern), $Q^* = 0$ (sphärischer Kern) und $Q^* < 0$ (oblater Kern).

Q^* wie auch der Spin \mathbf{I} , der in die gleiche Richtung wie Q^* zeigt, sind nicht direkt messbar. Die entsprechende Observable ist die messbare effektive Komponente Q der Kernquadrupolkopplung, die mit Q^* über eine Funktion des Spineigenwertes I

$$Q^* = \frac{2(I+1)}{(2I-1)} Q \quad (3-55)$$

zusammenhängt. Die Kopplungsenergie ist somit

$$E_Q = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) e Q^* . \quad (3-56)$$

Wie im elektrostatischen Modell kann auch für das Kernquadrupolmoment ein Tensor \mathbf{Q} mit den Komponenten Q_{ij} , die dem Volumenintegral unter Verwendung der jeweiligen Raumkoordinaten i und j entsprechen, angegeben werden.

$$Q_{i,j=x,y,z} = \int (\rho(3ij - r^2\delta_{ij})) d\tau \quad (3-57)$$

Der Quadrupolterm der Taylor-Reihen-Entwicklung lässt sich damit angeben als

$$E_Q = -\frac{1}{6} \mathbf{Q} \cdot \nabla \mathbf{E} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=x,y,z} Q_{ij} V_{ij} \cdot \quad (3-58)$$

V_{ij} sind die Komponenten des Feldgradienten $-\nabla \mathbf{E}$. Sie entsprechen den zweiten Ableitungen des elektrischen Potentials nach den Raumkoordinaten i und j und werden meist mit q_{ij} bezeichnet.

$$q_{ij} = V_{i,j=x,y,z} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} \right) \quad (3-59)$$

Zur Beschreibung der Kopplung werden die Quadrupolkopplungskonstanten entlang jeder Koordinate des Kopplungskernes angegeben als

$$\chi_{xx} = eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) = eQq_{xx} \quad (3-60)$$

$$\chi_{yy} = eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) = eQq_{yy} \quad (3-61)$$

$$\chi_{zz} = eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) = eQq_{zz} \cdot \quad (3-62)$$

Die Werte χ_{ij} sind die Komponenten des Kernquadrupolkopplungstensors \mathbf{X}

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zy} & \chi_{yx} & \chi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3-63)$$

der eine Diagonalform hat, wenn das Koordinatensystem dem Hauptkoordinatensystem des Tensors entspricht. Die Bindungsachse des koppelnden Atoms wird üblicherweise als z-Achse gewählt. Beschrieben wird das elektrische Feld entlang dieser Richtung durch den Asymmetrie-Parameter η

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}} \quad (3-64)$$

und der Laplace-Gleichung

$$\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz} = 0 \quad (3-65)$$

Damit gibt es zwei unabhängige Kopplungsparameter χ_{zz} und η .

3.6.3.4 Ableitung von Bindungseigenschaften

Bei der Auswertung der rotationsspektroskopischen Messungen werden zunächst die Quadrupolkopplungskonstanten aus der Hyperfeinstruktur bestimmt. Die aus den Spektren entnehmbaren Kopplungskonstanten sind Elemente des Kopplungstensors, der im Trägheitshauptachsensystem des Moleküls aufgestellt wurde. Dieses stimmt nicht notwendigerweise mit dem Hauptschensystem des Kopplungstensors überein, so dass auch Außerdiagonalelemente auftreten können. Durch eine Drehtransformation kann dieser Tensor in Diagonalform gebracht werden. Dazu müssen auch die Außerdiagonalelemente bestimmt sein, was jedoch nicht immer möglich ist. Die Bestimmung der Diagonalelemente gelingt dann nur noch näherungsweise unter Nebenannahmen der Struktur des Moleküls. Die Kopplungskonstanten sind bis auf einen geringen Anteil aus der Zentrifugalverzerrung des Moleküls unabhängig vom Rotationszustand. Informationen über die elektronische Struktur des untersuchten Moleküls sind über den Feldgradienten der Elektronen in den Orbitalen am Ort des Kerns zugänglich. Dieser berechnet sich aus dem Potential des Kerns durch die Elektronen e im Abstand r vom Kern im Koordinatenursprung nach

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{e}{r} = e \frac{\partial^2}{\partial z^2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} = \frac{e(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3}, \quad (3-66)$$

wobei die Referenzachse z als Bindungsachse angenommen sein soll und θ der Winkel zwischen z und r ist. Die Elektronen in den Unterschalen, den s- und den d-Orbitalen werden vernachlässigt. Es werden keine Beiträge von elektronischen Ladungen und Kernladungen anderer Kerne als dem koppelnden Kern betrachtet und sphärische Ladungsverteilungen liefern keinen Beitrag zum Feldgradienten. In der Valenzschale des koppelnden Kerns kommen nur p-Orbitale in Betracht und s- und d-Orbitale beeinflussen nur mit Hybridisierung, entsprechend ihrem Hybridisierungsanteil gewichtet, den Feldgradienten am Kernort. Elektronen in nicht-bindenden und anti-bindenden Orbitalen der Valenzschale des koppelnden Kerns werden wie Elektronen anderer Kerne behandelt, wenn sie nicht die Orientierung oder Hybridisierung der Orbitale beeinflussen.

Unter Vernachlässigung von Spin-Effekten ist der Beitrag eines Elektrons zum Feldgradienten in einem Atomorbital Φ_{nlm_l} mit der Hauptquantenzahl n , der Drehimpulsquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m_l

$$q_{nlm_l} = e \int \Phi_{nlm_l}^* \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \Phi_{nlm_l} d\tau, \quad (3-67)$$

wobei der mittlere Radius r nur von n und l abhängt und der Winkel θ eine Funktion von l und m_l ist. Das hochgestellte * kennzeichnet eine komplex konjugierte Größe. Somit ist

$$q_{nlm_l} = e \int \Phi_{lm_l}^* (3 \cos^2 \theta - 1) \Phi_{lm_l} d\tau \cdot \int \Phi_{nl}^* \left(\frac{1}{r^3} \right) \Phi_{nl} d\tau = -2e \frac{(3m_l^2 - l(l+1)) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle}{(2l-1)(2l+3)}. \quad (3-68)$$

Die Klammern $\langle \rangle$ bezeichnen den Erwartungswert eines Ausdruckes. Für ein p-Orbital in z -Richtung gilt

$$q_{n10} = \frac{4}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (3-69)$$

und für ein p -Orbital in y - oder x -Richtung

$$q_{n11} = -\frac{2}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (3-70)$$

Damit ist

$$q_{n10} = -2q_{n11}. \quad (3-71)$$

Aus der Quadrupolkopplungskonstante eQq_{n10} sind somit Informationen über die chemische Bindung zugänglich. Sie gibt die Kopplung eines Elektrons in einem p_σ -Atomorbital der Valenzschale n an.

Im Folgenden soll der Feldgradient aller ungepaarten p -Elektronen, die für eine Kopplung in Betracht kommen, beschrieben werden. Der Feldgradient eines Elektrons in einem p -Orbital entlang der Rotationssymmetrieachse des Orbitals ist für x , y und z gleich groß gemäß

$$q_x(p_x) = q_y(p_y) = q_z(p_z) = q_{n10}. \quad (3-72)$$

Ein Wechsel der Bezugsachse, der einer Drehung der Bezugachse um 90° entspricht, verändert den Feldgradienten, wie in Gleichung (3-71) gezeigt, um den Faktor $-1/2$, bzw. -2 . Für eine beliebige Achse g ist der Gradient, der aus allen p -Elektronen resultiert, die Summe

der Gradienten für alle drei Raumrichtungen, gewichtet mit der jeweiligen Anzahl der Elektronen n_x , n_y und n_z

$$q_g = n_x q_g(p_x) + n_y q_g(p_y) + n_z q_g(p_z). \quad (3-73)$$

Der jeweilige Feldgradient in x -, y - und z -Richtung ist

$$q_x = -\left(\frac{n_y + n_z}{2} - n_x\right) q_{n10} = -(U_p)_x q_{n10}, \quad (3-74)$$

$$q_y = -\left(\frac{n_x + n_z}{2} - n_y\right) q_{n10} = -(U_p)_y q_{n10}, \quad (3-75)$$

$$q_z = -\left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z\right) q_{n10} = -(U_p)_z q_{n10}. \quad (3-76)$$

Die Größe U_p ist ein Maß für den Besetzungszustand der p-Orbitale entlang der Bezugsachse. Eine Elektronenlücke in einer ansonsten gefüllten p-Schale korrespondiert mit $U_p = 1$. Ein einzelnes p-Elektron in einem ansonsten geschlossenschaligen Molekül führt zu $U_p = -1$. Positive Werte zeigen einen p-Elektronen-Mangel und negative Werte einen Überschuss an. Die einfachen Indizes x , y , z gegenüber xx , yy , zz im vorherigen Abschnitt sollen andeuten, dass hier nur die drei Hauptachsen als Richtungen betrachtet werden, die den Ausrichtungen der p-Orbitale entsprechen.

Jetzt können die Kopplungskonstanten für die jeweilige Raumrichtung formuliert werden zu

$$\chi_x = eQq_x \quad (3-77)$$

$$\chi_y = eQq_y \quad (3-78)$$

$$\chi_z = eQq_z \quad (3-79)$$

Damit kann der Symmetrieparameter η aus der Anzahl der Elektronen in den p-Orbitalen bestimmt werden.

$$\eta = \frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{\chi_{zz}} = \frac{3(n_y - n_x)}{n_x + n_y - 2n_z}. \quad (3-80)$$

Aus dem Symmetrieparameter des Kopplungstensors kann der π -Charakter einer Bindung bestimmt werden. Dabei ist der Wert des π -Charakters π_x und π_y in den Raumrichtungen x und y identisch mit n_x und n_y , so dass gilt

$$\pi_x - \pi_y = n_x - n_y = \frac{2}{3} \left(\frac{\chi_{zz}}{eQq_{n10}} \right) \eta = \frac{2}{3} \left(\frac{\chi_{xx} - \chi_{yy}}{eQq_{n10}} \right). \quad (3-81)$$

Es gibt keine einheitliche Zuordnung der Achsen x und y in der Literatur.

Befindet sich ein Elektron in einem Hybridorbital, so setzt sich die zugehörige Wellenfunktion Φ_a des Atomorbitals zusammen aus den mit a_s , a_p , a_d gewichteten Anteilen der Wellenfunktion aus den s-, p- und d-Orbitalen nach

$$\Phi_a = a_s \Phi_s + a_p \Phi_p + a_d \Phi_d \quad (3-82)$$

mit der Normierung $a_s^2 + a_p^2 + a_d^2 = 1$. Der aus einer σ -Bindung mit zwei Elektronen resultierende Feldgradient ist zweimal der Feldgradient eines einzelnen Elektrons in einem Atomorbital des Atoms A

$$q_z(\sigma) = 2 \cdot q_z(A) = 2 \cdot a_\sigma^2 (1 - a_s^2 - a_d^2) q_{n10}. \quad (3-83)$$

$(1 - a_s^2 - a_d^2)$ gibt den Anteil des p-Charakters des Molekülorbitals Φ_a an. a_σ^2 entspricht dem Anteil von Φ_a am Molekülorbital der σ -Bindung

$$\Phi_\sigma = a_\sigma \Phi_a + b_\sigma \Phi_b \quad (3-84)$$

mit dem korrespondierenden Anteil b_σ^2 von Φ_b und der Normierung $a_\sigma^2 + b_\sigma^2 = 1$.

Hat eine σ -Bindung einen ionischen Charakter, so wird dieser beschrieben durch die Größe $i_\sigma = |a_\sigma^2 - b_\sigma^2|$. Es gibt zwei Fälle unterschiedlicher Polarität der Ladungen der Atome A und B

$$a_\sigma^2 = \frac{1+i_\sigma}{2} \quad \text{für } a_\sigma^2 > b_\sigma^2, A \text{ ist negativ geladen} \quad (3-85)$$

$$a_\sigma^2 = \frac{1-i_\sigma}{2} \quad \text{für } a_\sigma^2 < b_\sigma^2, B \text{ ist negativ geladen.} \quad (3-86)$$

Nach [Gordy 1946] kann der Ionisierungsgrad i_σ aus der Differenz der Elektronegativitäten $\Delta EN = EN(A) - EN(B)$ der an der Bindung beteiligten Atome A und B berechnet werden gemäß

$$i_\sigma = \left| \frac{\Delta EN}{2} \right|. \quad (3-87)$$

Die Elektronegativität EN eines Atoms mit n Valenzelektronen und dem Kovalenzradius r einer Einfachbindung ist

$$EN = 0,31 \left(\frac{n+1}{r} \right) + 0,50. \quad (3-88)$$

Der Gesamtionisierungsgrad i_c einer Bindung, die aus σ - und $m\pi$ -Orbitalen besteht, setzt sich zusammen aus dem σ -Anteil i_σ und dem π -Anteil i_π entsprechend

$$i_c = i_\sigma + mi_\pi. \quad (3-89)$$

Im Grenzfall einer vollständigen Ionisierung liegt am betrachteten Kern eine sphärische Ladungsverteilung vor. Dadurch verschwindet der Feldgradient am Ort des Kernes und Kern-quadrupolkopplung tritt nicht mehr auf.

Die folgenden Betrachtungen gelten für die in dieser Arbeit untersuchten Stickstoffatome in Cyanogruppen, die sp-hybridisiert sind und eine $2s^22p^3$ -Elektronenkonfiguration besitzen. Jede CN-Dreifachbindung besteht aus einer σ - und zwei π -Bindungen. Zur Berechnung der Kopplungskonstanten der ^{14}N -Kerne muss der jeweilige Besetzungszustand der Elektronen in den p-Orbitalen der Stickstoffatome berücksichtigt werden, der aus (3-76) hervorgeht gemäß

$$\chi_{zz} = - \left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) eQq_{n10} = - (U_p)_z eQq_{210}. \quad (3-90)$$

Für die Kopplungskonstante eQq_{n10} wurde eQq_{210} mit $n=2$ eingesetzt. Die Anzahl der Elektronen n_x und n_y kann entsprechend den Gleichungen (3-85) und (3-86) berücksichtigt werden, wenn jetzt anstelle der σ -Bindungen eine π -Bindung angenommen wird und somit i_σ durch i_π und a_σ^2 durch a_π^2 ersetzt ist, so dass bei gleichzeitiger Annahme desselben Ionisierungsgrades für alle π -Bindungen gilt

$$n_x = 2 \cdot a_\pi^2 = 1 + i_\pi \quad (3-91)$$

$$n_y = 2 \cdot a_\pi^2 = 1 + i_\pi = n_x. \quad (3-92)$$

Daraus lässt sich für n_x und n_y ablesen, dass durch einen ionischen Bindungsanteil der π -Bindungen, die Anzahl der Elektronen am aufgrund der Elektronegativität negativ polarisierten Stickstoffatom um i_π erhöht wird. Für n_z kann mit der σ -Bindung die Beziehung

$$n_z = 2 \cdot a_\sigma^2 (1 - a_s^2 - a_d^2) + 2 \cdot a_s^2 \quad (3-93)$$

formuliert werden. Es gilt, dass $a_d^2 = 0$ ist, wenn das betreffende Atom, wie das Stickstoffatom, keine d-Orbitale besitzt. Der Summand $2 \cdot a_s^2$ beschreibt das freie s-Elektronenpaar eines Stickstoffatoms, das durch die sp-Hybridisierung einen p-Orbitalanteil enthält. Aufgrund der Normierung der Orbitalanteile entspricht a_s^2 dem p-Orbitalanteil $a_p'^2$ des freien Elektronenpaars.

Wenn mit $a_s^2 = 0,5$ eine sp-Hybridisierung vorausgesetzt wird, lässt sich der Ionisierungsgrad i_π der CN-Bindung aus der jeweiligen Kopplungskonstanten bestimmen. Damit gilt für ein sp-hybridisiertes Stickstoffatom, dem 50% s-Anteil im Hybridorbital einer polaren CN-Gruppe entsprechen, mit einer negativen Polarisierung am koppelnden Stickstoffatom

$$i_\pi = \frac{1+i_\sigma}{2} - \frac{\chi_{zz}}{eQq_{n10}} \quad (3-94)$$

nach Zusammenfassung der Gleichungen (3-90) bis (3-93).

4 Tricyanobenzole im Molekularstrahl-Resonator-Experiment

4.1 Bildungsreaktion aus Cyanoacetylen

Die in den Experimenten untersuchten 1,2,3- und 1,2,4- Tricyanobenzole wurden von Prof. Dr. Henning Hopf am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig zur Verfügung gestellt. Tricyanobenzole können als Polymerisationsprodukte von Cyanoacetylen durch Photolyse (67 mbar Cyanoacetylen, Licht der Wellenlänge von 254 nm [Ferris 1990]) oder thermisch gebildet werden (1 bar Cyanoacetylen, Reaktionstemperatur von 160°C oder 12 kbar Cyanoacetylen, Reaktionstemperatur von 40°C [Witulski 1990, Breitkopf 1995]). Weiterhin wurde das 1,3,5-Cyanobenzol bei der Photolyse einer künstlich erzeugten Atmosphäre nachgewiesen [Clarke 2000]. Aufgrund der Molekülsymmetrie, die kein permanentes Dipolmoment zulässt, ist dieses Isomer mit Mikrowellenspektroskopie jedoch nicht detektierbar. Abbildung 4.1 zeigt einen möglichen Reaktionsweg für die thermische Polymerisation von Cyanoacetylen zu 1,2,3- und 1,2,4- Tricyanobenzol. Zwei Moleküle des Cyanoacetylen **1** reagieren gemäß einer Kopf-Kopf-Dimerisierung zu den 1,3-Dicyanobutadienen **3** und **4**. Eine analoge thermische Reaktion ist bei Acrylnitril bekannt [Coyner 1949]. Durch die Cyanogruppen ist jeweils ein Elektronenpaar auf die Bindung zum benachbarten Kohlenstoffatom delokalisiert, so dass das Diradikal **2** über die mesomeren Grenzstrukturen in Abbildung 4.2 stabilisiert wird [Carey 1995]. Zwischen **3** und **4** gibt es ein tautomeres Gleichgewicht, das auch beim verwandten Cyclobutadien angenommen wird [Carpenter 1983]. Die folgende Addition eines weiteren Cyanoacetylenmoleküls zu den Dewarbenzol-Derivaten **5** – **8** kann im Sinne einer Diels-Alder-Addition mit [4+2] π -Elektronen erfolgen. Nach den Woodward-Hofmann-Regeln sind konzertierte Cycloadditionen mit [4+2] π -Elektronen thermisch erlaubt [Carey 1995]. Ähnliche Diels-Alder-Reaktionen sind vom Dicyanoacetylen bekannt [Ciganek 1967, Weis 1963]. Im letzten Schritt erfolgt eine Ringöffnung unter Bildung von 1,2,4-Tricyanobenzol **9** und 1,2,3-Tricyanobenzol **10**. Diese Reaktion ist der Umlagerung von Dewarbenzol zu Benzol verwandt, die schon bei niedrigen Temperaturen erfolgt [Oth 1968, Goldstein 1977].

4.2 Bildungsmöglichkeiten im interstellaren Raum

Cyanoacetylen wurde im interstellaren Raum [Mann 1980] und in der Atmosphäre des Saturnmondes Titan [Kunde 1981, Yung 1987] nachgewiesen. Unter dem Einfluss von ultravioletter oder kosmischer Strahlung oder bei günstigen thermischen Bedingungen kann die beschriebene Polymerisation stattfinden. Zum eindeutigen Nachweis sind rotationsspektroskopische Untersuchungen an den Reaktionsprodukten 1,2,3- und 1,2,4- Tricyanobenzol notwendig. Um die Bildungswahrscheinlichkeit im interstellaren Raum zu beurteilen, soll im Folgenden auf die chemischen und physikalischen Gegebenheiten im interstellaren Raum eingegangen werden. Von Bedeutung für die Reaktionsmechanismen sind hierbei die chemische Zusammensetzung, die Dichte und die Temperatur des interstellaren Raumes sowie der Einfluss von elektromagnetischer und kosmischer Strahlung. Eine Übersicht über die Chemie des interstellaren Raumes findet sich in [Herbst 2001] und [Ehrenfreund 2000].

4.2.1 Chemische Zusammensetzung molekularer Wolken

Der interstellare Raum ist ein sternsfreies Weltraumgebiet, enthält 20 – 30 % der Materie unserer Galaxie und besteht zu 99% aus Gas und 1% fester Materie. Dies ist das Rohmaterial für die Bildung von Sternen. Die Temperatur variiert von 10 bis 10000 K und die Dichte von 100 bis 10^8 Wasserstoffatomen/cm³. Die so genannten interstellaren Wolken sind Hunderte bis Tausende Lichtjahre von der Erde entfernt und mehrere Tausend Lichtjahre groß. Die feste Materie der Molekülwolken sind kohlenstoff- und metallhaltige Staubteilchen mit einem Durchmesser von 0,1 μm , die von einer Eishülle aus H₂O, CO, CO₂ und CH₃OH umgeben sind. Der Gasanteil besitzt eine Häufigkeitsverteilung der Elemente, welche der in den Sternen entspricht, d.h. die Atome H und He sowie C, N, O liegen im Verhältnis 9 : 1 : 0,1 vor.

Die Molekülwolken bestehen zum Hauptanteil aus molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bisher sind 141 komplexere Moleküle mit 2 bis 13 Atomen in Molekülwolken wie z.B. der TMC-1 (Taurus Molecular Cloud 1) identifiziert [NRAO 2006]. Bekannt sind unter anderem Alkohole, Aldehyde, Nitrile, Moleküle mit Silicium- und Schwefelatomen, Ionen (z.B. H₃⁺, HCO⁺) und Isotope (z.B. D, ¹³C, ¹⁸O). In Bereich der TMC-1 wurden die für die in 4.1 erwähnte Polymerisation nötigen Cyanopolyine HC_{2n+1}N mit n = 1 bis 5 sowie die Carbene H₂C_n mit n = 3, 4, 6, die Kettenradikale HC_n mit n = 1 bis 8 und C_nN mit n = 1, 3, 5 nachgewiesen [Ohishi 1998]. Organische Moleküle können sich somit auch in den kältesten Regionen des interstellaren Raumes bilden.

Die Gasmoleküle können frei rotieren und gegebenenfalls ihren Rotationszustand ändern. Dabei erfolgt die Emission oder Absorption von Strahlung einer diskreten Rotationsübergangsfrequenz. Die Messung mehrerer Übergangsfrequenzen mit Hilfe von Radioteleskopen identifiziert ein bestimmtes Molekül. Moleküle, deren Vorkommen im interstellaren Raum vermutet wird, sollten somit in der Gasphase im Labor untersucht werden, damit die Übergangsfrequenzen für einen interstellaren Nachweis bekannt sind. Radioastronomische Untersuchungen der Molekülwolken in Millimeter- und Submillimeter-Wellenlängenbereich, die die interstellaren Staubwolken durchdringen, liefern eine große Anzahl von Linien der Rotationsübergangsfrequenzen der bekannten interstellaren Moleküle und zusätzlich nicht zugeordnete Signale, die zum einen Teil scharf, aber zum anderen Teil auch ungewöhnlich breit sind [Irvine 1987, Ohishi 1998, Winnewisser 1999]. Bisher werden als Ursache für die so genannten diffusen interstellaren Bänder exotische Moleküle, wie das kettenförmige C_7^- [Tielens 1995, Tulej 1998] und ionisierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [Herbst 2001] vermutet, die sich als Produkte der Fragmentierung von Kohlenstoffpartikeln bilden sollen [Ehrenfreund 2000]. Eindeutige experimentelle Beweise für die Existenz der Moleküle, die diese Signale verursachen, fehlen noch.

Ist ein Molekül eindeutig identifiziert, kann die räumliche Verteilung des Moleküls in der interstellaren Wolke bestimmt werden. Abbildung 4.3 zeigt ein Beispiel für die orts aufgelöste Bestimmung eines Ions im TMC-2 Kern der Taurus Molekülwolke. Dargestellt ist das Signal des $J = 0 \leftarrow 1$ Übergangs des Ions N_2H^+ .

4.2.2 Reaktionen in molekularen Wolken

In den dichten Molekülwolken mit hohem Staubanteil dringt die UV-Strahlung nicht tief ein, so dass keine photodissoziativen Prozesse im Inneren der Wolke zu erwarten sind. Kleine Moleküle können somit zu komplexeren Spezies reagieren ohne wieder abgebaut zu werden. Für den Ablauf der chemischen Reaktionen sind die kinetischen Bedingungen und weniger die Thermodynamik entscheidend. Mit Hilfe der einfachen Stoßtheorie können Aussagen über die Kinetik der Reaktionen in interstellaren Wolken gemacht werden. Die Anzahl der Stöße z pro Zeit und Volumen einer Gasreaktion berechnet sich mit dem Stoßquerschnitt σ , der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} und der Teilchenzahldichte ρ gemäß

$$z = \sqrt{2} \sigma \bar{c} \rho . \quad (4-1)$$

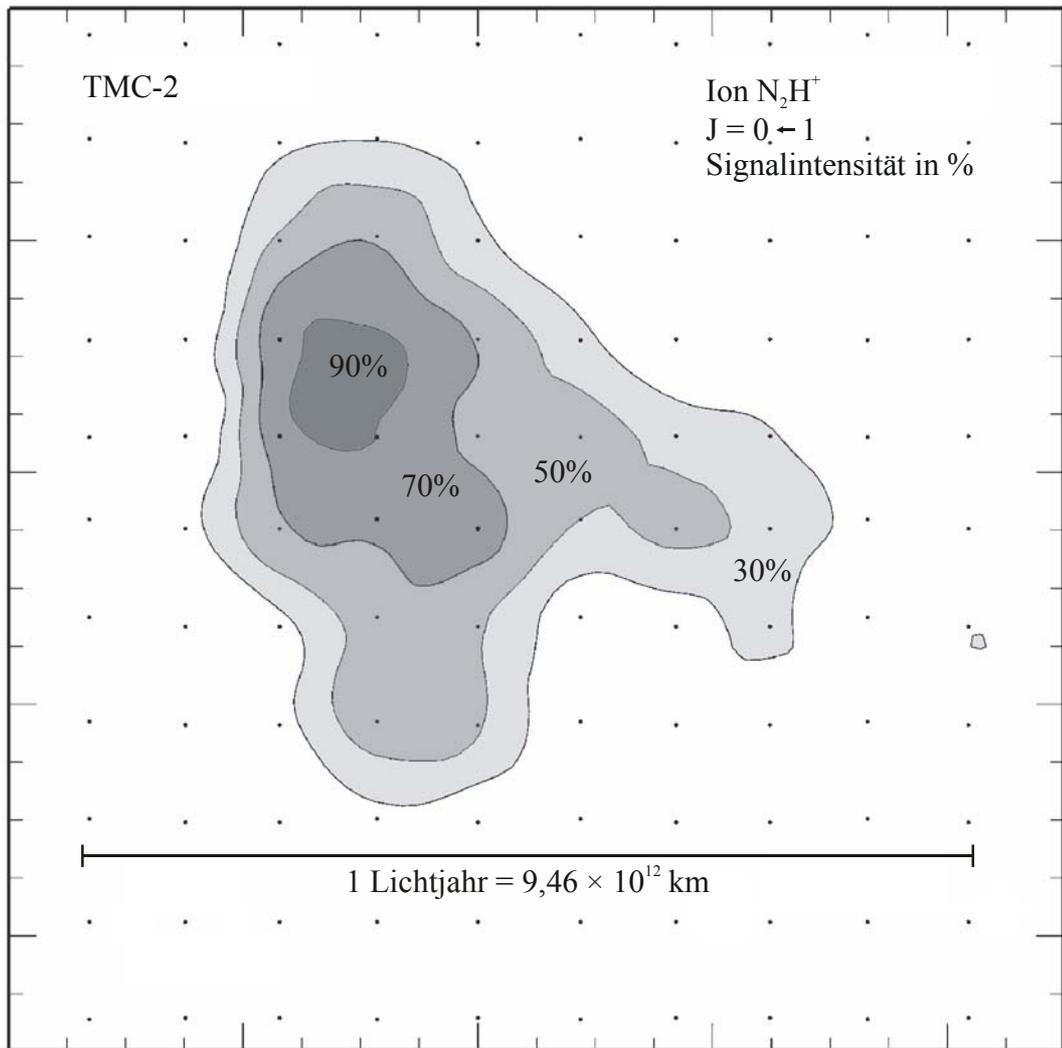


Abbildung 4.3 TMC-2 Kern der Taurus Molekülwolke. Rotationsübergang $J = 0 \leftarrow 1$ des Ions N_2H^+ . Arcetri Observatory, Florenz, Italien aus [Herbst 2001].

Mit $\sigma = 1 \text{ nm}^2$, $\bar{c} = 1000 \text{ m/s}$ und $\rho = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ lässt sich abschätzen, dass zwischen zwei Stößen eines Gasteilchens in einer molekularen Wolke ein bis zwei Wochen vergehen und die mittlere freie Weglänge $\lambda = \bar{c}/z = 10^6 \text{ km}$ beträgt. In den Größenordnungen der Erde erscheinen diese Werte sehr groß. Da molekulare Wolken mehrere hunderttausend Jahre bestehen und mehrere tausend Lichtjahre groß sind, relativieren sich diese Werte wieder.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von Reaktionen, bei denen die Aktivierungsenergie E_a berücksichtigt werden muss, wird näherungsweise durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (4-2)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A beschrieben. Bei einer Temperatur von 10 K ist im Allgemeinen $E_a \gg k_b T$. Damit werden aktivierungskontrollierte Reaktionen nicht ablaufen [Herbst 2001].

Es können aber verschiedene aktivierungsfreie Reaktionstypen in interstellaren Wolken angenommen werden. Durch Ion-Molekül-Reaktionen bilden sich Verbindungen wie CH_4 , NH_3 , und H_2O . Die Ionen entstehen durch Wechselwirkung der Neutralteilchen mit kosmischer Strahlung. Die Moleküle bilden sich anschließend durch Oberflächenreaktionen an Staubpartikeln, die wie ein Katalysator wirken. Bei 10 K haben H, D, C, O und N eine ausreichend hohe Mobilität auf der Oberfläche der Staubkörner [Tielens 1982]. H_2O , NH_3 und CH_4 können so ohne Aktivierungsbarriere aus einer H-Addition gebildet werden [Allen 1977, d'Hendecourt 1985, Brown 1990, Hasegawa 1992]. Es entstehen vorwiegend gesättigte Moleküle, während bei Gasphasenreaktionen eher Moleküle mit Mehrfachbindungen gebildet werden. Als weiterer Reaktionstyp können neutrale Atome und Radikale mit anderen Molekülen reagieren. Hierzu gibt es bereits Untersuchungen zu Gasphasenreaktionen bei niedrigen Temperaturen [Smith 2000] und die Simulation von Reaktionsbedingungen in Molekülwolken [Smith 2002, 2003]. Für die Bildung von Cyanoacetylen gilt ein Reaktionsweg mit den Neutralteilchen CN und C_2H_2 als wahrscheinlich [Herbst 1990, Takano 1998].

4.3 Vorhersage und Analyse spektraler Eigenschaften

Die Frequenzen der Rotationsübergänge wurden mit den Computerprogrammen SPCAT und SPFIT [Pickett 1991] zunächst vorhergesagt und nach der experimentellen Bestimmung ausgewertet. Zunächst müssen den gemessenen Frequenzen mit Hilfe der Vorhersage die Quantenzahlen der jeweiligen Rotationsübergangskomponente zugeordnet werden. Durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate können dann die spektroskopischen Parameter aus den Spektren bestimmt werden. Bei der Zuordnung der gemessenen Übergänge, die durch die Kernquadrupolkopplung ein kompliziertes Aufspaltungsmuster aufweisen, wird von einem Kopplungsschema für Moleküle der Symmetriegruppe D_n ausgegangen, die mehrere Kerne gleichen Spins \mathbf{I} enthalten [Pickett 2004]. Moleküle mit n -zähliger Symmetrieachse und n zweizähligen Achsen im rechten Winkel dazu gehören zur Symmetriegruppe D_n oder zu einer Untergruppe, die keine zusätzlichen Möglichkeiten für einen Kernaustausch durch eine Symmetrieoperation enthält. 1,2,3-Tricyanobenzol hat eine zweizählige Drehachse und eine Spiegelebene in der gleichen Ebene, womit das Molekül zur Punktgruppe C_{2v} gehört. 1,2,4-

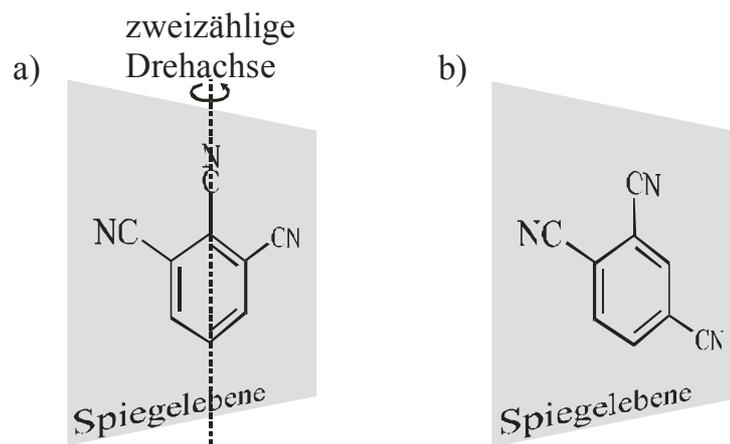


Abbildung 4.4a und b a) 1,2,3- und b) 1,2,4-Tricyanobenzol mit Symmetrieelementen.

Tricyanobenzol besitzt lediglich eine Spiegelebene und zählt damit zur Punktgruppe C_s . Abbildung 4.4 zeigt die beiden untersuchten Moleküle mit ihren Symmetrieeigenschaften.

Die Tricyanobenzole besitzen jeweils drei Stickstoffatome mit den Kernspins \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 und \mathbf{I}_3 die vektoriell gemäß

$$\mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3 = \mathbf{I}_a \quad (4-3)$$

$$\mathbf{I}_a + \mathbf{I}_1 = \mathbf{I}_t \quad (4-4)$$

zu den Vektoren \mathbf{I}_a und \mathbf{I}_t addiert werden. Das Ergebnis der Kopplung des Kernspins \mathbf{I}_1 an den Drehimpuls der Rotation ohne Kernspin \mathbf{J} nach

$$\mathbf{J} + \mathbf{I}_1 = \mathbf{F}_1 \quad (4-5)$$

ist der Drehimpuls der Rotation mit einem Kernspin \mathbf{F}_1 . Das Ergebnis der Kopplung aller Kernspins \mathbf{I}_t an den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} ist damit \mathbf{F}

$$\mathbf{J} + \mathbf{I}_t = \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_a = \mathbf{F} \quad (4-6)$$

Die Angabe zur Bezeichnung eines Rotationszustandes erfolgt unter Verwendung der zugehörigen Quantenzahlen J , K_1 , K_2 , F_1 , I_t und F . Die spektroskopischen Parameter, die bei der Auswertung angepasst werden sind die Rotationskonstanten, die Zentrifugalverzerrungskonstanten und die Elemente der Kernquadrupolkopplungstensoren. Mit korrekter Zuordnung der Übergänge darf die mittlere Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Frequenzen die experimentelle Genauigkeit nicht überschreiten. Die Auflistung aller zugeordneten Rotationsübergangsfrequenzen der untersuchten Tricyanobenzole und ein Vergleich mit berechneten Frequenzen befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

4.3.1 Rotationspektroskopische Ergebnisse

Die Auswertung erfolgte beim 1,2,3-Tricyanobenzol auf der Grundlage von 245 gemessenen Frequenzen mit einer Standardabweichung von 0,4 kHz und 308 Frequenzen mit 0,5 kHz Standardabweichung beim 1,2,4-Tricyanobenzol. Die Spektren beider Isomere zeigen mit zunehmender Quantenzahl J eine starke Abnahme des Abstands der quadrupolaufgespaltenen Linien der Rotationsübergänge. Im Bereich $J > 10$ können nur einzelne, freistehende Komponenten eindeutig zugeordnet werden, weil der überwiegende Teil der Komponenten der Quadrupolaufspaltung zu stark überlappt. In einigen Fällen kommt eine ungünstige Überlappung der Signale durch die Doppleraufspaltung hinzu. Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen Beispielspektren mit und ohne Dekonvolution der untersuchten Tricyanobenzole im Vergleich mit den mit SPCAT vorhergesagten Frequenzen der Rotationsübergänge. Für die Darstellung der berechneten Spektren wurde die Doppleraufspaltung der Signale berücksichtigt. Als Größe der Doppleraufspaltung wurde der jeweilige experimentelle Wert eingesetzt. Die Signalintensitäten lassen sich nicht direkt vergleichen, da mit SPCAT die Intensitäten eines Absorptionsspektrums I_{abs} berechnet werden und die Intensitäten der gemessenen Signale durch den TEM-Modus, wie in Abschnitt 3.3.1. beschrieben, relativ zueinander verändert sein können. Die zu den nummerierten Dopplerdupletts der Hyperfeinaufspaltung gehörenden Quantenzahlen der jeweiligen Rotationsübergänge sind jeweils neben dem gemessenen Spektrum angegeben. Die mit SPCAT vorhergesagten Spektren werden durch die Experimente bestätigt. Bei einzelnen Linien, wie den Dopplerdupletts **5** und **8** in Abbildung 4.5, kann keine experimentelle Frequenz angegeben werden, da diese Signale nur als Schulter einer stärkeren Linie in Erscheinung treten. Da die Gesamtzahl der gemessenen und zugeordneten Linien relativ hoch ist, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Auslassung dieser Linien bei der Anpassungsrechnung die insgesamt gewonnenen spektroskopischen Informationen nahezu unverändert bleiben.

Nr.	$F_i I_i F \leftarrow F_i' I_i' F'$
1	3 1 2 \leftarrow 2 1 1
2	3 1 4 \leftarrow 2 1 3
3	3 2 4 \leftarrow 2 2 3
4	4 1 4 \leftarrow 3 1 3
5	3 2 2 \leftarrow 2 2 1
6	4 2 6 \leftarrow 3 2 5
7	2 2 4 \leftarrow 1 2 3
8	2 1 2 \leftarrow 1 1 1
9	4 0 4 \leftarrow 3 0 3

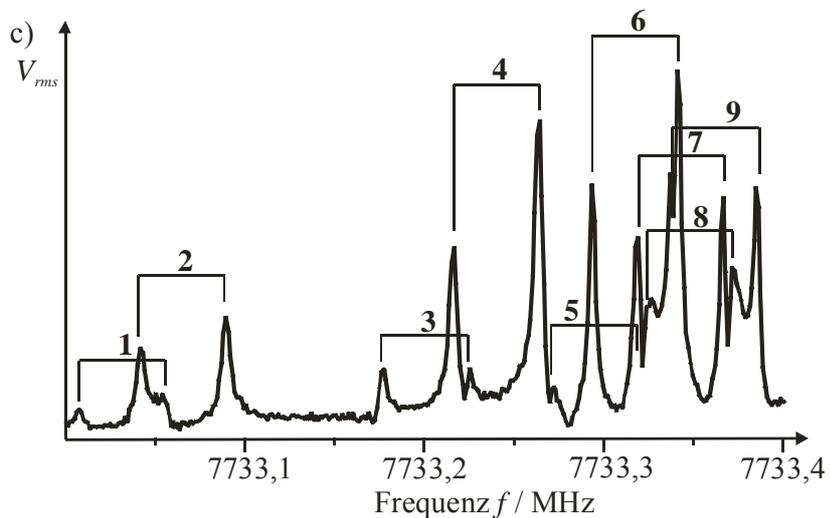
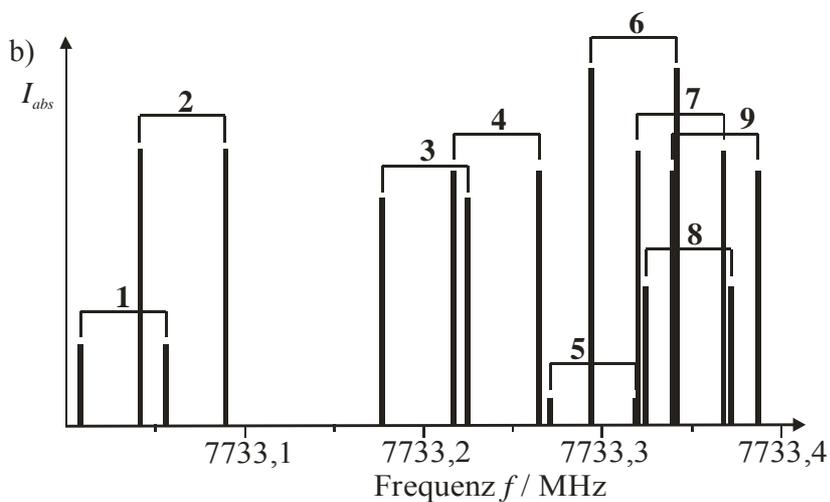
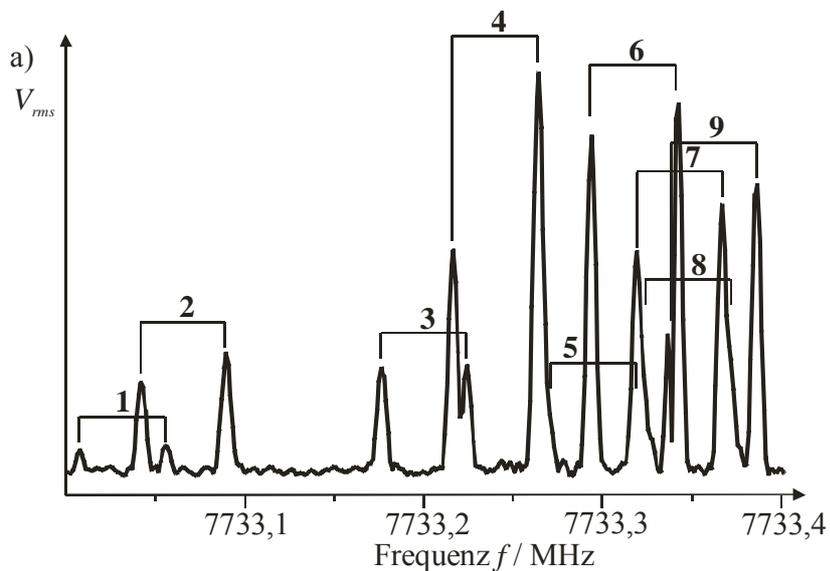


Abbildung 4.5a und b

1,2,3-Tricyanobenzol: Rotationsübergänge $JK_{-1}K_1 \leftarrow J'K_{-1}'K_1'$: $3\ 3\ 1 \leftarrow 2\ 2\ 0$ a) gemessenes Spektrum mit Dekonvolution b) mit SPCAT und der experimentellen Doppleraufspaltung vorhergesagtes Spektrum nach Anpassung der spektroskopischen Parameter c) gemessenes Spektrum ohne Dekonvolution; die Zahlen bezeichnen die Doppler-Dupletts der Hyperfeinaufspaltung; bei a) und c) jeweils 2000 Messungen mit 20 Hz Repetitionsrate.

Nr.	$F_1 I_1 F \leftarrow F_1' I_1' F'$
1	4 2 4 \leftarrow 3 2 3
2	4 2 3 \leftarrow 3 2 2
3	4 1 5 \leftarrow 3 1 4
4	6 2 6 \leftarrow 5 2 5
5	6 2 5 \leftarrow 5 2 4
6	6 1 7 \leftarrow 5 1 6
7	5 2 4 \leftarrow 4 2 3
8	5 2 5 \leftarrow 4 2 4

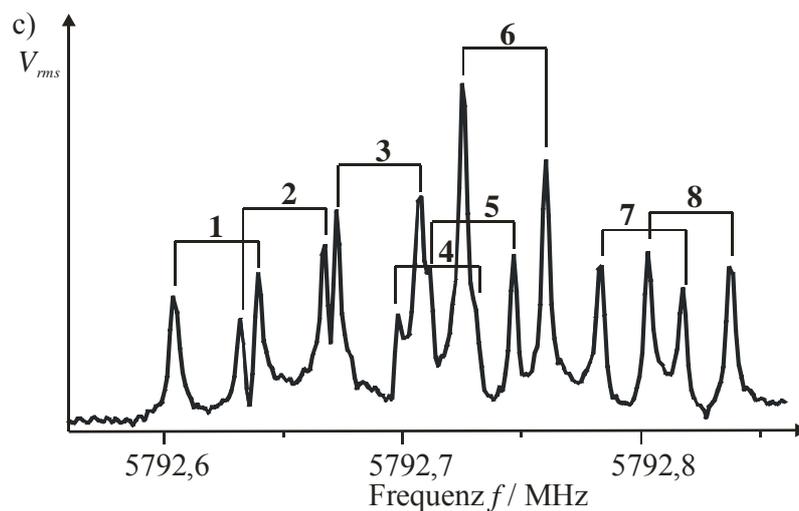
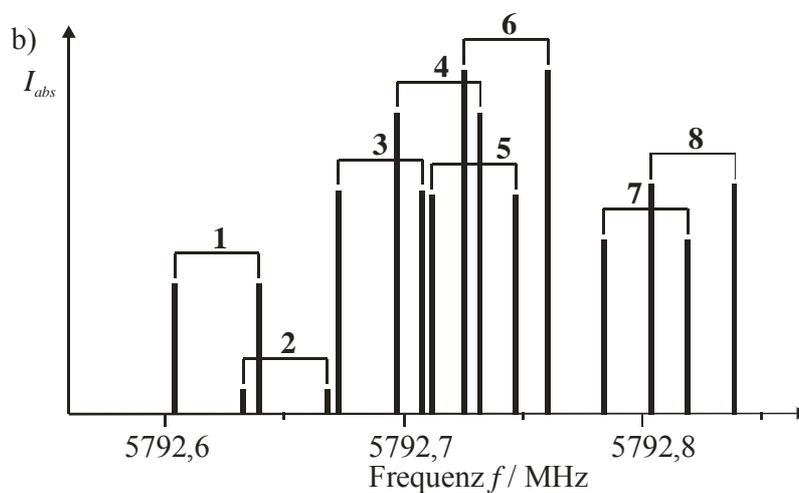
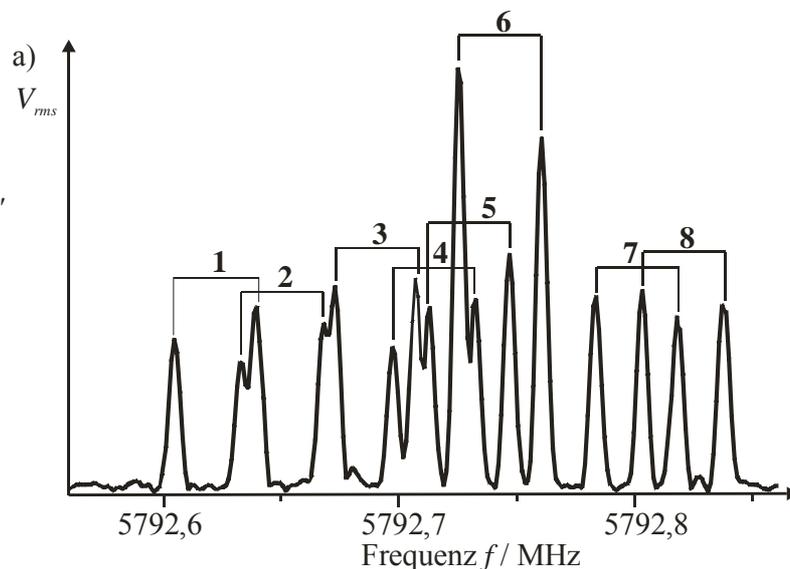


Abbildung 4.6a und b

1,2,4-Tricyanobenzol: Rotationsübergänge $J K_1 K_1 \leftarrow J' K_1' K_1'$:
 5 1 5 \leftarrow 4 0 4 a) gemessenes Spektrum mit Dekonvolution b) mit SPCAT und der experimentellen Doppleraufspaltung vorhergesagtes Spektrum nach Anpassung der spektroskopischen Parameter c) gemessenes Spektrum ohne Dekonvolution; die Zahlen bezeichnen die Doppler-Dupletts der Hyperfeinaufspaltung; bei a) und c) jeweils 4000 Messungen mit 20 Hz Repetitionsrate.

Die experimentell bestimmten Rotationskonstanten, Hauptträgheitsmomente und Asymmetrieparameter werden in Tabelle 4.1 mit der theoretischen quantenmechanischen Vorhersage des Programms Gaussian (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p)) [Frisch 2003] verglichen. An den Asymmetrieparametern lässt sich die eher prolate Kreiselform der Tricyanobenzole erkennen, wobei das 1,2,3-Tricyanobenzol aufgrund der Lage der Cyanogruppen relativ zu den Hauptträgheitsachsen eine höhere Asymmetrie aufweist und das 1,2,4-Tricyanobenzol näher am prolaten Grenzfall liegt. Die Zentrifugalverzerrungskonstanten sind in Tabelle 4.2 und die Kernquadrupolkopplungskonstanten in Tabelle 4.3 aufgeführt. Weiterhin wurden mit dem Programm Gaussian (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p)) [Frisch 2003] die Dipolmomente der beiden Tricyanobenzole berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6.3 im Anhang aufgeführt.

a)

1,2,3-Tricyanobenzol		experimentell	berechnet
Rotationskonstanten	A / MHz	1413,898772 (14)	1421,6877
	B / MHz	893,252893 (12)	887,9771
	C / MHz	547,3164030 (58)	546,5841
Hauptträgheitsmomente	$I_a / \text{amu } \text{Å}^2$	357,434582 (35)	355,4761
	$I_b / \text{amu } \text{Å}^2$	565,7703481 (79)	569,1318
	$I_c / \text{amu } \text{Å}^2$	923,370828 (10)	924,6079
Asymmetrieparameter	κ	-0,202	-0,220

b)

1,2,4-Tricyanobenzol		experimentell	berechnet
Rotationskonstanten	A / MHz	1891,26820366 (43)	1872,2653
	B / MHz	631,74808224 (29)	634,1391
	C / MHz	473,47493138 (11)	473,6972
Hauptträgheitsmomente	$I_a / \text{amu } \text{Å}^2$	267,215405526 (61)	269,9276
	$I_b / \text{amu } \text{Å}^2$	799,96443869 (37)	796,9481
	$I_c / \text{amu } \text{Å}^2$	1067,37646813 (25)	1066,8757
Asymmetrieparameter	κ	-0,777	-0,771

Tabelle 4.1a und b a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol: Experimentell bestimmte Rotationskonstanten, Hauptträgheitsmomente und Asymmetrieparameter und Vergleich mit der theoretischen, quantenchemischen Vorhersage (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p)). Die Hauptträgheitsmomente ergeben sich aus den Rotationskonstanten nach $I_g (\text{amu } \text{Å}^2) = 505376 / G (\text{MHz})$ mit $g = a, b, c$ und $G = A, B, C$.

a)

1,2,3-Tricyanobenzol		
Zentrifugalverzerrungs- konstanten	Δ_J / kHz	0,033883 (71)
	Δ_{JK} / kHz	0,06505 (34)
	Δ_K / kHz	-0,01586 (44)
	δ_J / kHz	0,014295 (39)
	δ_K / kHz	0,10160 (27)

b)

1,2,4-Tricyanobenzol		
Zentrifugalverzerrungs- konstanten	Δ_J / kHz	0,00904190 (34)
	Δ_{JK} / kHz	0,0321118 (83)
	Δ_K / kHz	0,856939 (16)
	δ_J / kHz	0,00320496 (21)
	δ_K / kHz	0,056081 (16)

Tabelle 4.2a und b a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol: Experimentell bestimmte Zentrifugalverzerrungskonstanten.

a)

1,2,3-Tricyanobenzol		
	N(1) und N(3)	N(2)
χ_{aa} / MHz	-2,93716 (20)	2,28913 (31)
χ_{bb} / MHz	0,80706 (57)	-4,47658 (90)
χ_{cc} / MHz	2,13010 (37)	2,18745 (59)
χ_{ab} / MHz	2,79 (12)	0

b)

1,2,4-Tricyanobenzol			
	N(1)	N(2)	N(3)
χ_{aa} / MHz	-4,048847 (40)	-0,566751 (20)	-4,093065 (37)
χ_{bb} / MHz	1,891201 (80)	-1,565488 (45)	1,991751 (77)
χ_{cc} / MHz	2,157646 (40)	2,132239 (26)	2,101315 (40)
χ_{ab} / MHz	-1,9283 (30)	3,0087 (16)	-1,3114 (32)

Tabelle 4.3a und b a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol: Experimentell bestimmte Komponenten der Quadrupolkopplungstensoren der Stickstoffatome im Trägheitshauptachsensystem der Moleküle.

Durch die Auflösung der Hyperfeinstruktur sind auch die Quadrupolkopplungstensoren der einzelnen Stickstoffatome zugänglich. Die Diagonalisierung der Kopplungstensoren im Trägheitshauptachsensystem der Moleküle liefert die Diagonalelemente im Hauptachsensystem des Kopplungstensors, wobei angenommen wird, dass die CN-Bindung mit der z -Achse des Tensors zusammenfällt. Die Diagonalelemente der Kopplungstensoren der untersuchten Tricyanobenzole sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. α ist der zugehörige Drehwinkel, der zur Diagonalisierung führt. Weiterhin wurden aus den Diagonalelementen χ_{xx} , χ_{yy} und χ_{zz} der Asymmetrieparameter η und der π -Charakter der CN-Bindung bestimmt. Bei den Berechnungen wurde für eQq_{210} , entsprechend eQq_{n10} mit $n = 2$, ein Wert von -11,2 MHz mit einem Fehler von $\pm 0,2$ MHz eingesetzt [Schirmacher 1993]. Die experimentellen Bestimmungen und theoretischen Berechnungen für die p^3 -Konfiguration der Elemente der Gruppe 5 des Periodensystems sind jedoch schwierig zu behandeln [Gordy 1984].

Im Fall des 1,2,3-Tricyanobenzols sind die Genauigkeiten der einzelnen Werte merklich unterschiedlich, weil der spektroskopische Informationsgehalt der gemessenen Frequenzen der Rotationsübergänge, die in der Anpassung enthalten sind, nicht für alle Parameter gleich ist. Die Außerdiagonalelemente des Quadrupolkopplungstensors von N(2) im 1,2,3-Tricyanobenzol sind der Molekülsymmetrie entsprechend auf 0 festgehalten. In Tabelle 4.4 sind jeweils zwei Winkel angegeben, weil ein Kopplungstensor in das Hauptachsensystem in Richtung der a - oder b -Achse gedreht werden kann. Dabei ändern sich die Zahlenwerte der Diagonalelemente nicht, aber es kommt zu einer Umsortierung der Diagonalelemente. Die Zuordnung der Stickstoffatome N(1) und N(3) im 1,2,4-Tricyanobenzol ist aus dem Ergebnis der Anpassung nicht direkt zu entnehmen, weil die Winkel der Diagonalisierung ähnlich sind. Die Zuordnung in Tabelle 4.3b entspricht dem Ergebnis der Diskussion der Werte für die Kopplungskonstanten und Bindungswinkel in Abschnitt 4.3.2. und 4.3.3. Die Nummerierung der Atome entspricht den Abbildungen 6.2 und 6.3 im Anhang.

a)

1,2,3-Tricyanobenzol			
	N(1) und N(3)		N(2)
χ_{xx} / MHz	2,29	(10)	2,28913 (31)
χ_{yy} / MHz	2,13010	(37)	2,18745 (59)
χ_{zz} / MHz	-4,42	(10)	-4,47658 (90)
$\chi_{xx} - \chi_{yy}$ / MHz	0,16	(10)	0,10168 (90)
η	-0,037	(23)	-0,02271 (20)
$\pi_x - \pi_y$	-0,0098	(64)	-0,00605 (16)
$\alpha / ^\circ$	28,06	(60)	0 (0)
	61,94	(60)	

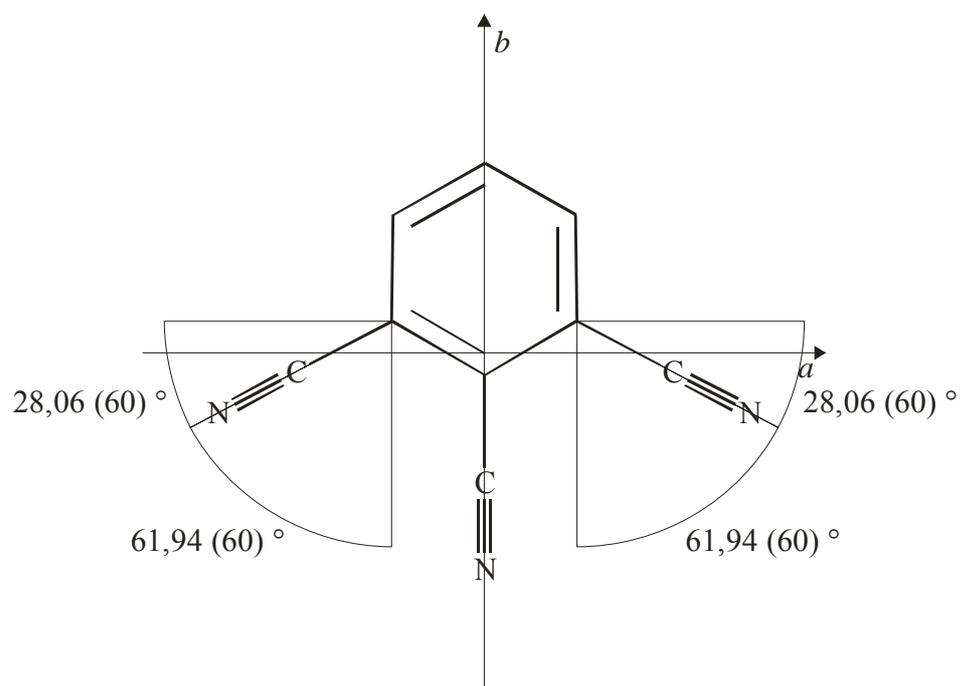
b)

1,2,4-Tricyanobenzol					
	N(1)		N(2)	N(3)	
χ_{xx} / MHz	2,4623	(16)	1,9837 (17)	2,2624	(13)
χ_{yy} / MHz	2,157646	(10)	2,132239 (26)	2,101314	(39)
χ_{zz} / MHz	-4,6199	(15)	-4,1160 (17)	-4,3637	(13)
$\chi_{xx} - \chi_{yy}$ / MHz	0,3046	(16)	-0,1485 (17)	0,1610	(14)
η	-0,06594	(32)	0,03608 (42)	-0,03690	(13)
$\pi_x - \pi_y$	-0,01813	(42)	0,008840 (58)	-0,00959	(25)
$\alpha / ^\circ$	16,497	(19)	40,2881 (28)	11,659	(26)
	73,503	(19)	49,7119 (28)	78,341	(26)

Tabelle 4.4a und b a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol: Abgeleitete Komponenten χ_{xx} , χ_{yy} und χ_{zz} der Quadrupolkopplungstensen der Stickstoffatome, Symmetriefaktor η , π -Charakter der CN-Bindung $\pi_x - \pi_y$ und Drehwinkel α der Drehmatrix des Kopplungstensors.

Aus dem Drehwinkel der Diagonalisierung können die jeweiligen Winkel zwischen der Bindungsachse der CN-Gruppen und den C-C-Bindungen des aromatischen Ringes bestimmt werden. Abbildung 4.7 zeigt die Drehwinkel, die aus der Diagonalisierung erhalten wurden. Abbildung 4.8 enthält die Strukturformeln mit den Bindungswinkeln. Als Grundlage zur Berechnung der Bindungswinkel wurde von den Koordinaten der Kohlenstoffatome im aromatischen Ring ausgegangen, die mit dem quantenchemischen Programm Gaussian (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p)) [Frisch 2003] berechnet wurden. Weiterhin wurde angenommen, dass die Anordnung des Kohlenstoffatoms des aromatischen Rings, des Kohlenstoffatoms der CN-Gruppe und des Stickstoffatoms linear ist. Die dazugehörigen Angaben befinden sich in den Tabellen 6.4 und 6.5 im Anhang dieser Arbeit.

a)



b)

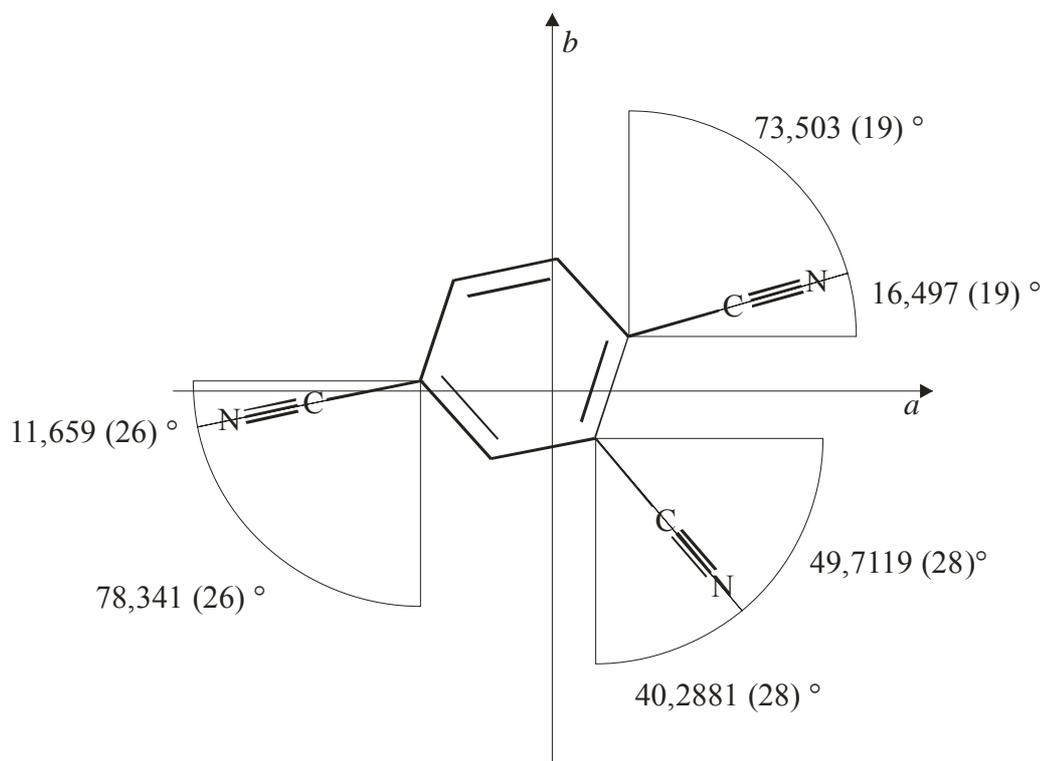
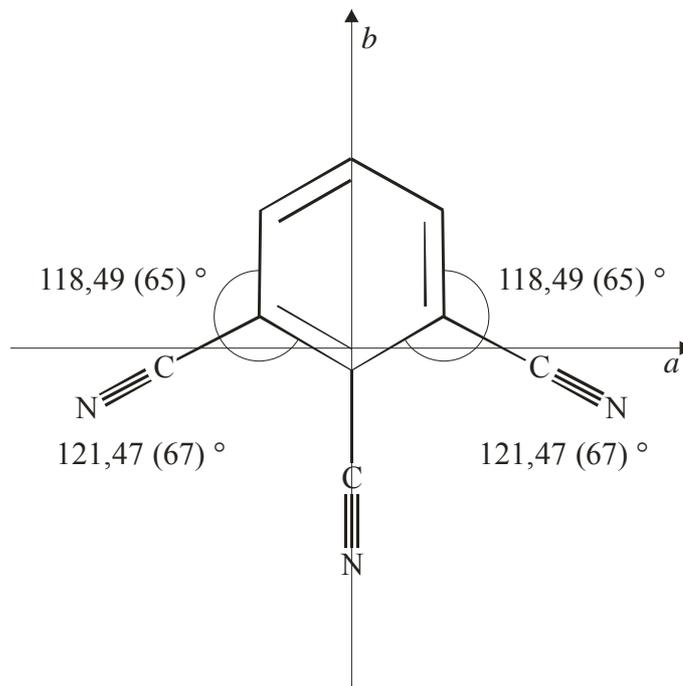


Abbildung 4.7a und b

a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol:
Drehwinkel der Quadrupoltensoren aus der Diagonalisierung

a)



b)

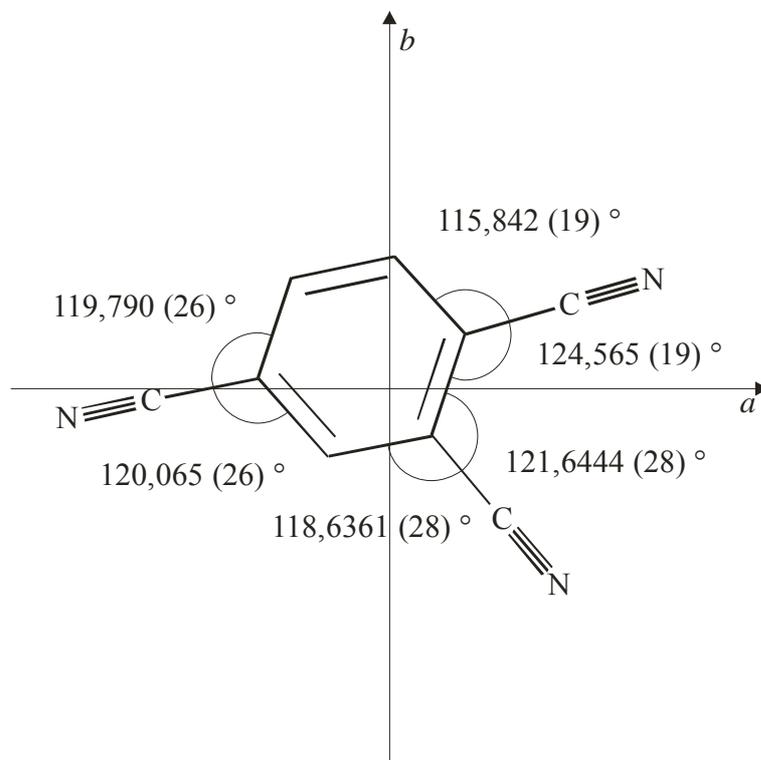


Abbildung 4.8a und b

a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol:
Strukturformeln und Bindungswinkel

4.3.2 Elektronische Bindungseigenschaften

Ein Ausgangspunkt zur Bewertung der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts ist die Ladungsverteilung entlang einer CN-Bindung. Ein einfacher Vergleich der Elektronegativitäten von Kohlenstoff $EN(C) = 2,52$ und von Stickstoff $EN(N) = 3,01$ [Gordy 1946] zeigt, dass das Kohlenstoffatom positiv und das Stickstoffatom negativ polarisiert ist. Dieses wird von theoretischen Berechnungen (Methode: Molekülorbitaltheorie, Basissatz: STO-3G) der π -Elektronendichte in substituierten Benzolen für Cyanobenzol bestätigt [Hehre 1972], die in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Diese Ladungsverteilung lässt sich auf die untersuchten Tricyanobenzole übertragen, indem eine symmetrische, alternierende Polarisierung über die 1,3- und 2,4-Substituenten angenommen wird. Abbildung 4.10 zeigt die angenommenen Polarisierungen in den Tricyanobenzolen.

Eine erhöhte Polarisierung der CN-Bindung führt im Cyanobenzol zu einer Erhöhung des Dipolmomentes entlang der CN-Bindungsachse gegenüber Cyanogruppen, in denen eine geringere Polarisierung angenommen werden kann. Tabelle 4.5 verdeutlicht dieses anhand der Dipolmomente einiger Cyanoverbindungen.

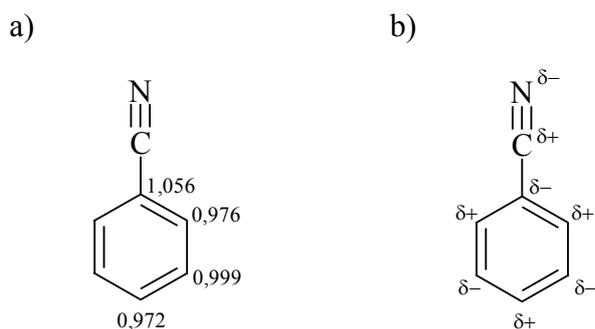


Abbildung 4.9a und b Relative π -Elektronendichte in Cyanobenzol

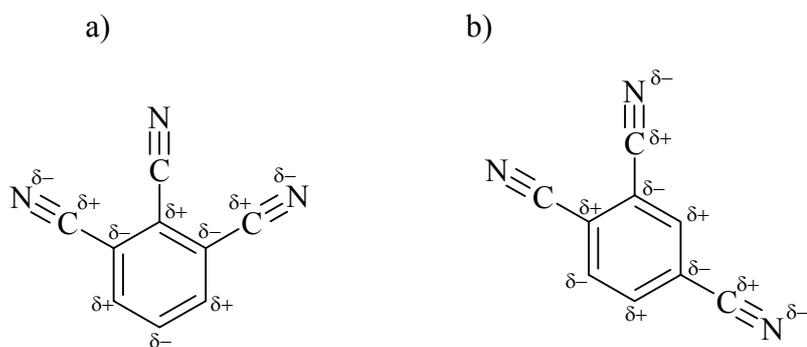


Abbildung 4.10a und b Polarisierung in den Tricyanobenzolen

Cyanoverbindung	Dipolmoment μ / D	
H—CN	2,985188(3)	[Ebenstein 1984]
H ₃ C—CN	3,92	[Bak 1962]
(H ₃ C) ₃ C—CN	3,95	[Bak 1962]
H ₂ C=CH—CN	3,89	[Bak 1962]
Ph—CN	4,14(5)	[Lide 1954]

Tabelle 4.5 Dipolmomente einiger Cyanoverbindungen

a)

1,2,3-Tricyanobenzol			
	N(1) und N(3)		N(2)
χ_{zz} / MHz	-4,42	(10)	-4,47658 (90)
i_{π}	0,2279	(92)	0,2228 (40)
i_c	0,701		0,691

b)

1,2,4-Tricyanobenzol						
	N(1)		N(2)		N(3)	
$\chi_{zz} \text{ MHz}$	-4,6199	(15)	-4,1160	(17)	-4,3637	(13)
i_{π}	0,2100	(38)	0,2550	(47)	0,2329	(42)
i_c	0,665		0,755		0,711	

Tabelle 4.6a und b a) 1,2,3-Tricyanobenzol und b) 1,2,4-Tricyanobenzol: Komponente χ_{zz} der Quadrupolkopplungstensoren der Stickstoffatome und daraus berechnete Ionisierungsgrade i_{π} und i_{σ} . Es wurde für $eQq_{210}(\text{N})$ ein Wert von $(-11,2 \pm 0,2)$ MHz eingesetzt [Schirmacher 1993] und $i_{\sigma} = 0,245$ nach (3-87) berechnet; i_c berechnet sich nach (3-89) mit $m = 2$ für eine Dreifachbindung.

Wenn eine CN-Bindung polarisiert ist, steigt ihr ionischer Charakter. Nach der Beziehung

$$i_{\pi} = \frac{1 + i_{\sigma}}{2} - \frac{\chi_{zz}}{eQq_{n10}} \quad (3-94)$$

hat eine Erhöhung des Betrages von χ_z bei konstantem Ionencharakter i_{σ} eine Verringerung der des Ionencharakters i_{π} der π -Bindung zur Folge. Da den Gleichungen stark vereinfachende Annahmen zu Grunde liegen, sollen die hier gewonnenen Ergebnisse jedoch mit Vorsicht verwendet werden. Tabelle 4.6 zeigt den aus den Kopplungskonstanten berechneten Ionencharakter jeder CN-Bindung. Der i_{σ} -Anteil wurde nach [Gordy 1946] aus der Differenz der Elektronegativitäten berechnet. Es zeigt sich, dass der Gesamtionisationsgrad sich nahezu zu gleichen Anteilen aus dem σ - und π -Ionisationsgrad der drei beteiligten Bindungen

Cyanoverbindung	χ_{zz} experimentell / MHz	
H—CN	-4,58(5)	[Simmons 1950]
	-4,70783(6)	[Ebenstein 1984]
H ₃ C—CN	-4,224(4)	[Kukolich 1982]
H ₃ C—CH ₂ —CN	-4,14(4)	[Li 1969]
H ₂ C=CH—CN	-4,21(4)	[Wilcox 1954]
HC≡C—CN	-4,28(5)	[Tyler 1963]
Ph—CN	-4,244(4)	[Vormann 1988]
NC—S—CN	-3,48	[Pierce 1965]

Tabelle 4.7 ¹⁴N-Kernquadrupolkopplungskonstanten für Cyanoverbindungen.

zusammensetzt. Der Wert von i_c entspricht der Größe der zusätzlichen Partialladung am Stickstoffatom der Cyanogruppe, resultierend aus den jeweiligen Polarisierungen der σ - und der beiden π -Bindungen. Der theoretische Maximalwert des Gesamtionisierungsgrads liegt somit in diesen Fall bei $i_c = 3$.

Für die weitere Bewertung der Quadrupolkopplungskonstanten werden die experimentellen Werte mit bekannten Werten anderer Moleküle verglichen. Für verschiedene Verbindungen mit einer CN-Gruppe sind die Quadrupolkopplungskonstanten in der Vergangenheit bestimmt worden. Tabelle 4.7 zeigt die ¹⁴N-Kernquadrupolkopplungskonstanten für einige Cyanoverbindungen. Mit Ausnahme des HCN und des S(CN)₂ haben alle genannten Moleküle einen Wert für χ_{zz} in ähnlicher Größe. HCN hat eine reine Dreifachbindung in der CN-Gruppe [Pierce 1965] mit einer Polarisierung, die ihre Ursache nur in den unterschiedlichen Elektronegativitäten hat. Für die anderen Verbindungen werden Beiträge mesomerer Grenzstrukturen wie in Abbildung 4.11a angenommen, die den Doppelbindungsanteil der CN-Bindung leicht erhöhen [Li 1969], das heißt, den Dreifachbindungsanteil erniedrigen. Am Molekül S(CN)₂ wurde durch Bestimmung des Kopplungstensors der π -Charakter der CN-Bindung untersucht [Pierce 1965]. Die Symmetrie des Kopplungstensors führt zu einem Doppelbindungsanteil von 8 bis 23 %. Die Kopplungskonstante in Richtung der CN-Bindung beträgt -3,48 MHz. Dieser Wert zeigt, dass die Bindung einen deutlichen Doppelbindungsanteil besitzt und die mesomeren Grenzstrukturen in Abbildung 4.11b angenommen werden können. Die Abbildungen 4.11c und d zeigen Beispiele von mesomeren Grenzstrukturen der untersuchten Tricyanobenzole. Die Überlegungen zur Mesomerie sind in diesem Fall prinzipiell übertragbar, jedoch muss beachtet werden, dass im Beispiel in Abbildung 4.11d eine negative Ladung am Atom N(1) auftritt, das nicht zu zueinander *meta*-

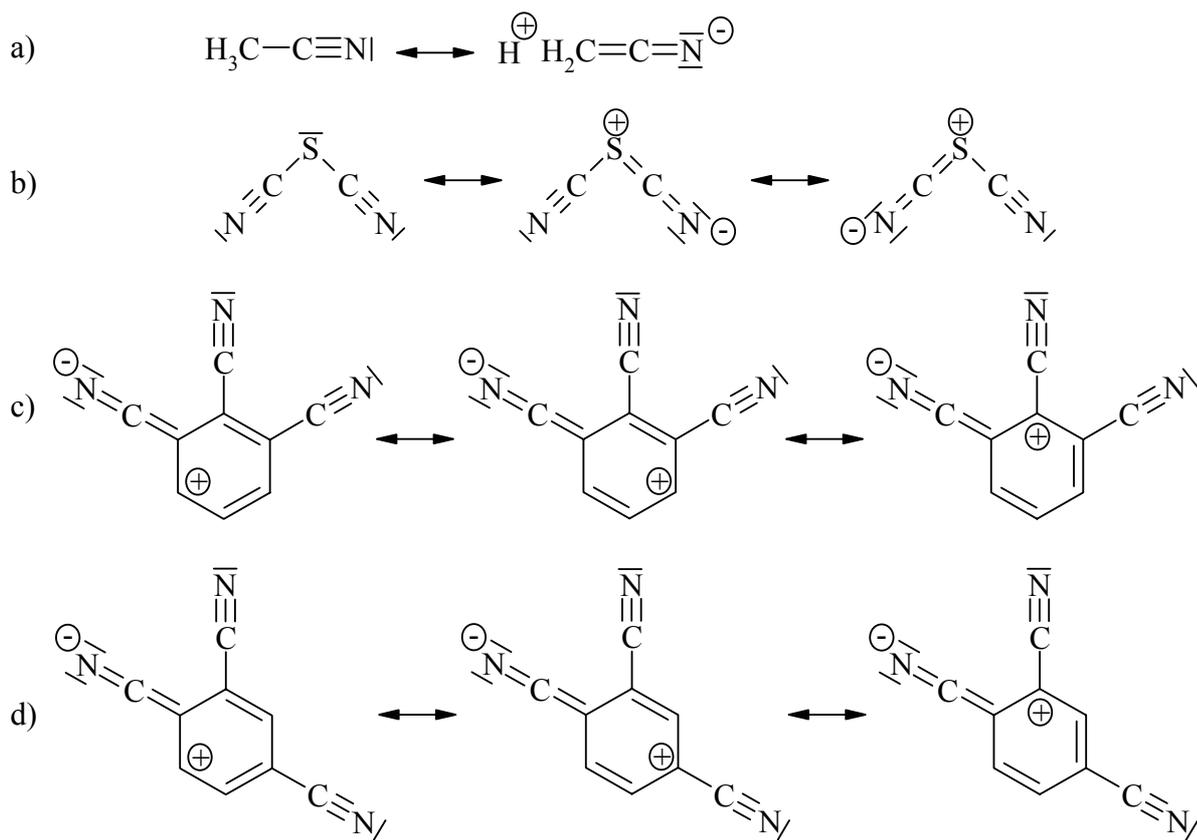


Abbildung 4.11a bis d Beispiele mesomerer Grenzstrukturen in Cyanoverbindungen

ständigen CN-Gruppen gehört, in denen die Polarisierung erhöht ist. Die Größe der jeweiligen Kopplungskonstanten wird somit durch Mesomerieeffekte und Polarisierungen aufgrund von unterschiedlichen Elektronegativitäten bestimmt, die sich gegenseitig verstärken, aber auch abschwächen können. Mit den mesomeren Grenzstrukturen lassen sich Doppelbindungsanteile in den CN-Gruppen erklären, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

4.3.3 Molekülgeometrie

Mit den Überlegungen zu den Zusammenhängen zwischen Polarisierung, Mesomerie und Quadrupolkopplungskonstanten in Cyanoverbindungen können jetzt die χ_{zz} Werte der Cyanobenzole interpretiert werden. Die Nummerierung der Atome in der folgenden Diskussion entspricht den Abbildungen 6.2 und 6.3 im Anhang.

Im 1,2,3-Tricyanobenzol sind die Beträge von χ_{zz} N(1) und χ_{zz} N(3) gegenüber χ_{zz} N(2) erniedrigt. Dieses lässt sich mit der in Abbildung 4.10a dargestellten Polarisierung über die 1,3-Substituenten erklären, die sich aus dem bei N(1) und N(3) jeweils erhöhten ionischen

Charakter des π -Bindungsanteils, der in Tabelle 4.6a aufgeführt ist, ergibt. Für die Bewertung der Absolutwerte ist der gegenüber χ_{zz} N(2) relativ größere Fehler für χ_{zz} N(1) und χ_{zz} N(3) zu beachten. Eine weitere Interpretation ist damit nicht zuverlässig möglich. Der π -Charakter liegt für die drei CN-Bindungen im Bereich einer Bindung, die in x - und y -Richtung eine nahezu symmetrische Elektronenverteilung aufweist. Der elektrische Feldgradient ist somit zylindersymmetrisch mit einer maximalen Abweichung von 1% eines reinen Dreifachbindungscharakters entlang der CN-Achse.

Die Bindungswinkel der 1,3-Cyanogruppen relativ zum aromatischen Ring C(3)C(2)C(7) und C(9)C(4)C(3) sind gegenüber den Bindungswinkeln ohne Verzerrung von 120° um $1,47(67)^\circ$ erhöht. Eine mögliche Ursache ist die sterische Abstoßung der 1,3-Cyanogruppen von der 2-Cyanogruppe. Die aus den Atomkoordinaten der quantenchemischen Rechnung erhaltenen Bindungswinkel C(3)C(2)C(7) und C(9)C(4)C(3) weichen um $0,7839^\circ$ und $0,8082^\circ$ von 120° ab.

Im 1,2,4-Tricyanobenzol kann das Stickstoffatom N(2) mit dem Drehwinkel der Diagonalisierung eindeutig einem Kopplungstensor zugeordnet werden. Dieser besitzt den geringsten Wert für χ_{zz} . Mit der in Abbildung 4.10b verdeutlichten Argumentation der Polarisation im Molekül und der Beschreibung des Ionencharakters i_π in Tabelle 4.6b sollte die Kopplungskonstante des Stickstoffatoms einer CN-Gruppe in *meta*-Stellung zur CN(2)-Gruppe ebenfalls ein erniedrigtes χ_{zz} haben. Damit kommt nur die in Tabelle 4.3b aufgeführte Zuordnung in Frage, weil so der deutlich höchste Wert von χ_{zz} dem Stickstoffatom N(1) zugeordnet werden kann. Der Wert des π -Charakters der drei CN-Bindungen weist auf eine nahezu symmetrische Elektronenverteilung im Bereich der CN-Bindungen. Die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Zylindersymmetrie entlang der CN-Bindungsachse entspricht maximal 2% Doppelbindungscharakter.

Die Bindungswinkel C(8)C(2)C(1) und C(2)C(1)C(7) der 1,2-Cyanogruppen relativ zum aromatischen Ring sind mit $121,644(28)^\circ$ und $124,565(19)^\circ$ im Vergleich zur unverzerrten Geometrie mit 120° deutlich erhöht. Dieses kann durch die gegenseitige sterische Abstoßung der 1,2-Cyanogruppen verursacht werden. Die Berechnung ausgehend von den theoretischen Atomkoordinaten aus der quantenchemischen Rechnung ergibt für die Bindungswinkel C(8)C(2)C(1) und C(2)C(1)C(7) eine Erhöhung von $1,0629^\circ$ und $1,0131^\circ$, die somit etwas geringer ist als die experimentell bestimmten Werte. Aus dem Bindungswinkel C(9)C(4)C(3), der nur um $0,065(26)^\circ$ von 120° abweicht, ist abzuleiten, dass die sterische Abstoßung über

die zueinander *meta*-ständigen CN-Gruppen nicht mehr auftritt. Der entsprechende, quantenchemisch berechnete Wert beträgt 119,7896°.

Der nur leichte π -Doppelbindungscharakter der CN-Bindungen in beiden Molekülen weist auf einen kleinen Anteil mesomerer Grenzstrukturen wie in Abbildung 4.11c und d hin. Ein Vergleich der Werte des π -Charakters jeder CN-Bindung erscheint aufgrund der im Vergleich mit anderen Molekülen kleinen Absolutwerte nicht sinnvoll.

5 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die astrophysikalisch bedeutenden Verbindungen 1,2,3- und 1,2,4-Tricyanobenzol mikrowellenspektroskopisch untersucht. Die Kenntnis der rotationsspektroskopischen Molekülkonstanten ist für einen radioastronomischen Nachweis dieser Moleküle notwendig. Die Edukte zur Bildung von Tricyanobenzolen sind im interstellaren Raum nachgewiesen und die Bildungsreaktion, unter vergleichbaren Bedingungen im Laborexperiment, ist bekannt. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurde somit eine Voraussetzung für die radioastronomische Suche nach diesen Molekülen geschaffen, die zu der Gruppe der aromatischen Kohlenstoffverbindungen gehören, die im interstellaren Raum vermutet werden, aber noch nicht eindeutig nachgewiesen wurden. Bisher lassen infrarotspektroskopische Untersuchungen nur die Vermutung zu, dass Benzol in sternennahen Bereichen vorkommt [Cernicharo 2001]. Die Größe der berechneten Dipolmomente der untersuchten Tricyanobenzole und deren vermutlich günstige Bildungsbedingungen im interstellaren Raum machen eine erfolgreiche radioastronomische Suche wahrscheinlich. Die Voraussetzungen sind besser als bei dem rotationsspektroskopisch charakterisierten Corannulen [Schnell 2004, Lovas 2005, Thaddeus 2006]. Dieses polyzyklische, aromatische Molekül besitzt zwar auch ein großes Dipolmoment, hat jedoch aufgrund seiner Größe eine für die Signalintensität ungünstige Zustandssumme.

Aus der Analyse der Rotationsübergänge konnten die Rotationskonstanten und die Zentrifugalverzerrungskonstanten der Moleküle und die jeweiligen Kernquadrupolkopplungskonstanten der Stickstoffatome der Tricyanobenzole bestimmt werden. Die Bestimmung eines diagonalisierten Quadrupolkopplungstensors für jedes Stickstoffatom ermöglichte Aussagen über die Molekülgeometrie und die chemischen Bindungen der koppelnden Kerne. Die untersuchten Moleküle sind zwei der wenigen, bisher untersuchten Verbindungen, die eine Quadrupolkopplung mit drei Stickstoffkernen aufweisen, wie die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 [Gerry 1989] und das Pyrimidin-Derivat Cytosin [Alonso 2007]. In diesen Fällen zeigt sich auch eine entsprechende Signalaufspaltung durch Quadrupolkopplung, die aber um mehrere Megahertz größer ist. Damit sind die Anforderungen an die spektroskopische Methode aufgrund von weniger überlappenden Linien deutlich geringer.

Weiterhin wurden mit Hinblick auf die beobachtete, enge Hyperfeinaufspaltung der Signale, die Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie bezüglich einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der spektralen Auflösung theoretisch und experimentell untersucht. Damit können bei folgenden spektroskopischen Laborexperimenten die Messzeit von schwachen Signalen verkürzt und die Genauigkeit stark überlappender Signale verbessert werden.

6 Anhang

6.1 Drehung und Diagonalisierung einer Matrix

Eine quadratische Matrix \mathbf{A} im Koordinatensystem a, b, c habe die Eigenvektoren $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ und die Eigenwerte λ_i gemäß der Beziehung

$$\mathbf{A} \cdot \vec{x} = \lambda_i \vec{x} \text{ mit } \vec{x} \neq 0, \quad (6-1)$$

die sich für alle drei Eigenvektoren und i Eigenwerte formulieren lässt. Weiterhin berechnet sich die zugehörige charakteristische Gleichung aus

$$\det(\lambda_i \mathbf{E} - \mathbf{A}) = 0 \quad (6-2)$$

mit der Einheitsmatrix \mathbf{E} .

Soll auf Matrix \mathbf{A} eine Koordinatentransformation durchgeführt werden, erfolgt dieses durch die Anwendung einer Transformationsmatrix \mathbf{C} und ihrer inversen Matrix \mathbf{C}^{-1} auf die Matrix \mathbf{A} nach

$$\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}. \quad (6-3)$$

\mathbf{B} ist die Matrix im neuen Koordinatensystem. Für den Fall einer Drehung um die c -Achse um den Winkel α ist \mathbf{C} eine Drehmatrix der Form

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6-4)$$

Liegen zwei der Eigenvektoren einer Matrix in der a - b -Ebene des Koordinatensystem, kann die Matrix durch diese Drehung in eine Diagonalmatrix überführt werden, wobei die Außerdiagonalelemente Null werden. Zur Diagonalisierung werden die Eigenvektoren $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ der Matrix \mathbf{A} mit Hilfe der charakteristischen Gleichung bestimmt und eine Matrix \mathbf{D} der Form

$$\mathbf{D} = (\vec{x} \quad \vec{y} \quad \vec{z}) \quad (6-5)$$

aufgestellt. Die Diagonalmatrix \mathbf{A}_{diag} berechnet sich damit nach

$$\mathbf{A}_{diag} = \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{D}. \quad (6-6)$$

Der für die Diagonalisierung erforderlichen Drehwinkel kann aus jeweils zwei Komponenten der Eigenvektoren \vec{x} oder \vec{y} nach

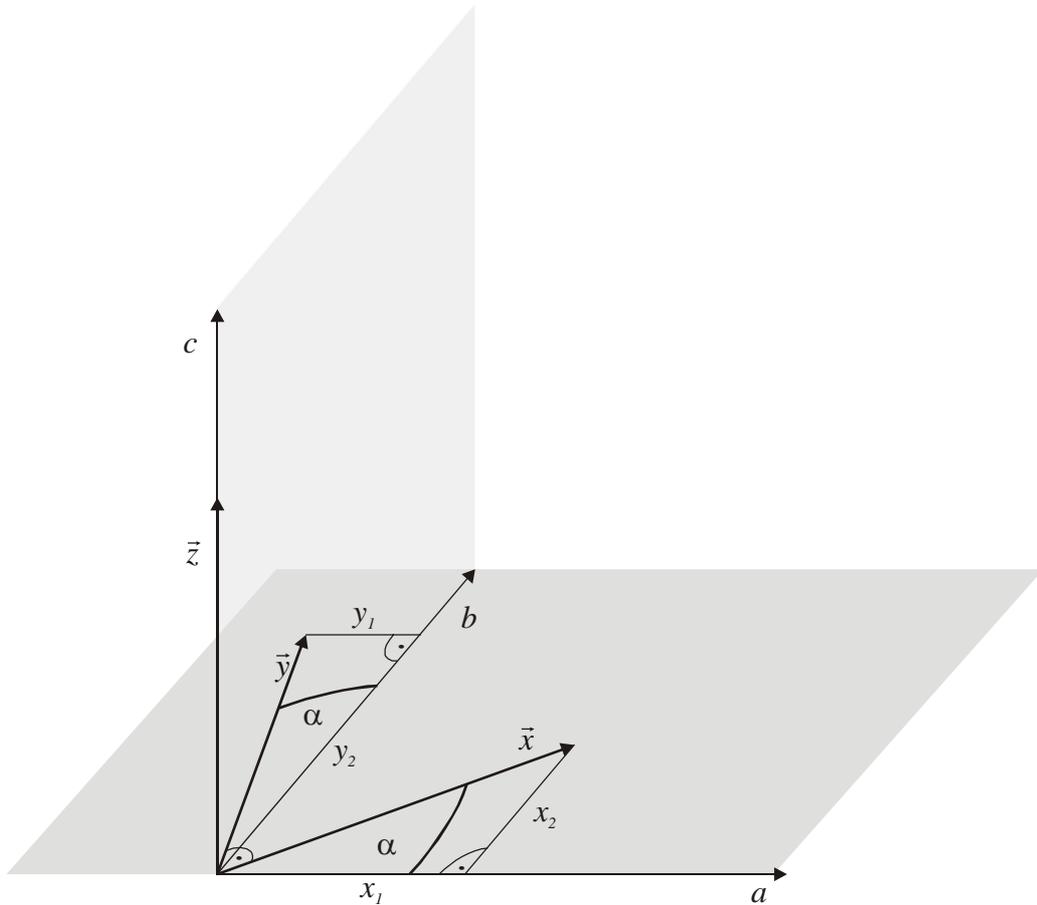


Abbildung 6.1 Ausgangskoordinatensystem a, b, c und die Lage der Eigenvektoren $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ der Matrix \mathbf{A}

$$\alpha = \arctan\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \text{ bzw. } \alpha = \arctan\left(\frac{y_1}{y_2}\right) \quad (6-7)$$

bestimmt werden. Abbildung 6.1 zeigt das Ausgangskoordinatensystem a, b, c und die Lage der Eigenvektoren $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ der Matrix \mathbf{A} .

6.2 Tensorbegriff

Ein Tensor ist eine Matrix und stellt eine Erweiterung des Vektorbegriffs dar. Kennzeichnend für einen Tensor ist das Transformationsverhalten nach bestimmten Gesetzen bei einer Koordinatendrehung. Ist ein Tensor symmetrisch und reell, so nehmen seine Außerdiagonalelemente den Wert Null durch eine bestimmte Drehung des Bezugssystems an. Nach dieser Drehung fallen die Hauptachsen des Bezugssystems und die Hauptachsen des Tensors zusammen.

6.3 Messdaten

Tabelle 6.1 Experimentelle f_{exp} und mit SPFIT/SPCAT berechnete f_{ber} Rotationsübergangsfrequenzen des 1,2,3-Tricyanobenzols; Abweichungen $\delta f = f_{exp} - f_{ber}$.

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_1	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_1'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$							
2	1	2	2	2	2		1	0	1	1	2	2	3053,22144	3053,22130	0,00014							
			2	2	3					2	2	2	3054,59328	3054,59288	0,00040							
3	1	3	3	1	4		2	0	2	2	1	3	4033,30664	4033,30670	-0,00006							
			3	2	4					2	2	3	4033,39484	4033,39469	0,00015							
			3	2	4					3	2	4	4033,43335	4033,43335	0,00000							
			4	2	3					2	0	2	4033,44612	4033,44582	0,00030							
			4	2	4					2	2	3	4033,83896	4033,83846	0,00050							
			3	2	4					3	2	3	4033,88550	4033,88544	0,00006							
			4	0	4					3	0	3	4033,94799	4033,94775	0,00024							
			2	0	2					2	2	2	4034,01228	4034,01273	-0,00045							
			4	1	4					3	1	3	4034,07362	4034,07328	0,00034							
			2	0	2					3	2	1	4034,08914	4034,08880	0,00034							
			4	1	5					3	1	4	4034,12705	4034,12666	0,00039							
			4	2	5					3	2	4	4034,13288	4034,13331	-0,00043							
			5	2	4					4	1	4		5	1	5	4	1	4	4883,53209	4883,53182	0,00027
										4	2	6					4	2	6	4883,64349	4883,64302	0,00047
6	1	6				6	1	6	4883,72473	4883,72519	-0,00046											
6	2	8				6	2	8	4883,79914	4883,79895	0,00019											
6	1	7				6	1	7	4884,25771	4884,25844	-0,00073											
6	1	5				6	1	5	4884,45505	4884,45432	0,00073											
4	1	3	3	2	4		3	2	2	3	0	3	4967,79047	4967,78984	0,00063							
			3	1	2					2	1	1	4967,91896	4967,91925	-0,00029							
			3	1	4					2	1	3	4968,10025	4968,10008	0,00017							
			5	2	6					4	2	5	4968,13632	4968,13565	0,00067							
			5	1	4					4	1	3	4968,22397	4968,22426	-0,00029							
			3	2	5					2	2	4	4968,45996	4968,45994	0,00002							
			3	1	3					2	1	2	4968,61764	4968,61769	-0,00005							
			4	1	4					4	2	4		3	0	3	3	2	3	5016,83653	5016,83610	0,00043
4	2	6				3	2	5	5017,03781	5017,03714	0,00067											
5	2	7				4	2	6	5017,41791	5017,41746	0,00045											
6	5	1	6	0	6		6	4	2	6	0	6	5732,58361	5732,58371	-0,00010							
			6	1	6					6	1	6	5732,60071	5732,60128	-0,00057							
			6	2	8					6	2	8	5732,69420	5732,69415	0,00005							
			6	1	7					6	1	7	5733,27015	5733,27031	-0,00016							
			6	2	7					6	2	7	5733,48564	5733,48526	0,00038							
			7	0	7					7	0	7	5733,53418	5733,53330	0,00088							
			7	1	7					7	1	7	5733,55151	5733,55141	0,00010							
			7	2	9					7	2	9	5733,65727	5733,65678	0,00049							

Fortsetzung Tabelle 6.1

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
9	3	6	10	2	8		9	2	7	10	2	8	5835,88129	5835,88131	-0,00002
			8	2	7					8	2	7	5835,97735	5835,97696	0,00039
			10	2	9					10	2	9	5836,04537	5836,04597	-0,00060
			10	2	11					10	2	11	5836,14337	5836,14397	-0,00060
			8	2	8					8	2	8	5836,18041	5836,18008	0,00033
			10	2	10					10	2	10	5836,29017	5836,29003	0,00014
7	3	5	6	1	6		7	2	6	6	1	6	5836,37045	5836,37079	-0,00034
			8	1	8					8	1	8	5836,48562	5836,48489	0,00073
			7	1	6					6	1	6	5836,53408	5836,53446	-0,00038
			6	2	5					6	2	5	5836,76315	5836,76324	-0,00009
			6	1	7					6	1	7	5836,80920	5836,80954	-0,00034
			8	1	7					8	1	7	5836,81992	5836,81930	0,00062
			6	1	5					6	1	5	5836,85609	5836,85670	-0,00061
			8	1	9					8	1	9	5836,90143	5836,90139	0,00004
9	3	6	9	2	8		9	2	7	9	2	8	5837,14141	5837,14129	0,00012
			9	1	8					9	1	8	5837,14962	5837,14903	0,00059
7	3	5	7	0	7		7	2	6	7	0	7	5837,18529	5837,18521	0,00008
			7	1	7					7	1	7	5837,19311	5837,19236	0,00075
			7	2	9					7	2	9	5837,24144	5837,24176	-0,00032
7	1	7	8	2	8		7	2	6	8	2	8	5837,31229	5837,31249	-0,00020
7	3	5	8	1	8		7	2	6	7	1	8	5837,50085	5837,50098	-0,00013
7	5	3	7	0	7		7	4	4	7	0	7	5957,25968	5957,26032	-0,00064
			7	1	7					7	1	7	5957,26971	5957,26934	0,00037
			7	2	9					7	2	9	5957,33480	5957,33497	-0,00017
8	4	5	9	2	7		8	3	6	9	2	7	5957,49728	5957,49681	0,00047
			9	2	11					9	2	11	5957,60557	5957,60560	-0,00003
7	5	3	8	1	8		7	4	4	8	1	8	5957,71179	5957,71152	0,00027
			7	1	8					7	1	8	5957,76085	5957,76071	0,00014
8	4	5	9	2	8		8	3	6	9	2	8	5957,80289	5957,80251	0,00038
			8	2	10					8	2	10	5957,97340	5957,97340	0,00000
			7	2	8					8	2	8	5958,07000	5958,07010	-0,00010
7	5	3	8	1	9		7	4	4	8	1	9	5958,19053	5958,18992	0,00061
8	4	5	9	2	9		8	3	6	9	2	9	5958,21584	5958,21600	-0,00016
7	5	3	7	2	7		7	4	4	7	2	7	5958,27729	5958,27831	-0,00102
8	4	5	8	2	8		8	3	6	8	2	8	5958,67445	5958,67478	-0,00033
5	0	5	5	2	4		4	1	4	4	2	3	5992,52494	5992,52500	-0,00006
			5	2	5					4	2	4	5992,56562	5992,56561	0,00001
			4	2	3					3	2	2	5992,60710	5992,60751	-0,00041
5	1	5	5	2	4		4	0	4	4	2	3	6053,97562	6053,97641	-0,00079
			5	2	5					4	2	4	6054,00126	6054,00113	0,00013
			5	1	6					4	1	5	6054,06613	6054,06636	-0,00023
			4	2	3					3	2	2	6054,08691	6054,08761	-0,00070
			5	1	4					4	1	3	6054,10787	6054,10753	0,00034

Fortsetzung Tabelle 6.1

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
5	1	5	4	2	4		4	0	4	3	2	3	6054,23270	6054,23216	0,00054
8	5	4	8	2	6		8	4	5	8	2	6	6084,58818	6084,58812	0,00006
			8	2	10	8				2	10	6084,67795	6084,67794	0,00001	
			9	2	7	9				2	7	6084,78256	6084,78198	0,00058	
			7	2	5	7				2	5	6084,78978	6084,78931	0,00047	
			7	2	9	7				2	9	6084,89791	6084,89859	-0,00068	
			8	2	7	8				2	7	6084,93012	6084,92950	0,00062	
			8	2	9	8				2	9	6085,06331	6085,06329	0,00002	
			7	2	8	7				2	8	6085,30097	6085,30089	0,00008	
			8	2	8	8				2	8	6085,37170	6085,37205	-0,00035	
			9	6	3	9				2	7		9	5	4
9	2	8				9	2	8	6493,55304	6493,55301	0,00003				
9	2	10				9	2	10	6493,67390	6493,67392	-0,00002				
8	2	9				8	2	9	6494,57638	6494,57709	-0,00071				
5	1	4	4	2	4		4	2	3	3	2	3	6587,63994	6587,63990	0,00004
			6	2	6	5				2	5	6587,71086	6587,71156	-0,00070	
			4	2	5	4				2	4	6587,93264	6587,93254	0,00010	
			4	1	5	3				1	4	6587,98337	6587,98334	0,00003	
			6	1	5	5				1	4	6588,01195	6588,01150	0,00045	
			4	2	3	3				2	2	6588,03510	6588,03560	-0,00050	
			5	2	5	3				2	4	6588,03898	6588,03952	-0,00054	
			6	1	7	5				1	6	6588,05269	6588,05242	0,00027	
			6	2	5	5				2	4	6588,16718	6588,16776	-0,00058	
			5	2	6	4				2	5	6588,28224	6588,28207	0,00017	
			6	2	8	5				2	7	6588,32762	6588,32710	0,00052	
			6	0	6	5				0	5	6588,40589	6588,40649	-0,00060	
			6	1	6	5				1	5	6588,41774	6588,41788	-0,00014	
			5	1	6	4				1	5	6588,42715	6588,42751	-0,00036	
			5	2	4	5				2	3	6588,52013	6588,52016	-0,00003	
10	5	6	10	2	8		10	4	7	10	2	8	6910,26508	6910,26504	0,00004
			10	2	9	10				2	9	6910,46362	6910,46334	0,00028	
8	6	2	8	2	8		8	5	3	8	2	8	6938,90538	6938,90541	-0,00003
			9	2	8	9				2	8	6939,05609	6939,05671	-0,00062	
			9	1	10	9				1	10	6939,13168	6939,13127	0,00041	
			7	2	6	7				2	6	6939,15483	6939,15490	-0,00007	
			9	1	8	9				1	8	6939,19311	6939,19302	0,00009	
6	0	6	6	2	5		5	1	5	5	2	4	7107,18533	7107,18596	-0,00063
			6	2	6	5				2	5	7107,21295	7107,21290	0,00005	
			5	2	4	4				2	3	7107,24758	7107,24796	-0,00038	
			6	1	7	5				1	6	7107,27525	7107,27520	0,00005	
9	6	4	10	2	9		9	5	5	10	2	9	7120,91750	7120,91811	-0,00061
6	1	6	6	2	5		5	0	5	5	2	4	7126,58729	7126,58745	-0,00016
			6	2	6	5				2	5	7126,60906	7126,60940	-0,00034	

Fortsetzung Tabelle 6.1

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f' / \text{MHz}$
6	2	4	6	2	7		5	3	3	5	2	6	7623,19747	7623,19742	0,00005
			6	2	8					5	2	7	7623,67523	7623,67511	0,00012
10	4	7	11	2	13		10	3	8	11	2	13	7692,61056	7692,61054	0,00002
			11	2	12					11	2	12	7692,87110	7692,87120	-0,00010
			10	2	10					11	2	10	7692,90211	7692,90309	-0,00098
			9	2	9					9	2	9	7693,03114	7693,03085	0,00029
3	3	1	3	2	2		2	2	0	3	2	3	7730,45870	7730,45920	-0,00050
			3	0	3					2	2	2	7730,50533	7730,50509	0,00024
			3	0	3					2	2	3	7730,95449	7730,95445	0,00004
			4	0	4					3	2	4	7731,52237	7731,52193	0,00044
			3	1	3					1	1	2	7731,58840	7731,58810	0,00030
			4	2	3					3	2	3	7731,64377	7731,64398	-0,00021
			4	2	2					1	2	2	7731,66777	7731,66735	0,00042
			3	1	3					2	2	2	7731,67853	7731,67889	-0,00036
3	3	1	3	1	3		2	2	0	2	1	3	7731,81200	7731,81227	-0,00027
			2	2	1					3	2	1	7731,89860	7731,89924	-0,00064
			2	2	1					2	2	2	7731,97453	7731,97504	-0,00051
			2	2	4					2	2	3	7732,15578	7732,15582	-0,00004
			3	2	1					3	2	2	7732,22843	7732,22924	-0,00081
			4	1	4					3	1	4	7732,25087	7732,25089	-0,00002
			2	1	2					1	1	2	7732,33895	7732,33894	0,00001
			3	2	1					2	2	0	7732,35527	7732,35572	-0,00045
			4	1	4					2	1	3	7732,41146	7732,41089	0,00057
			3	2	2					3	2	2	7732,54911	7732,54908	0,00003
			3	2	5					3	2	5	7732,56303	7732,56321	-0,00018
			3	1	3					3	1	3	7732,63989	7732,64036	-0,00047
			3	2	5					2	2	4	7732,72111	7732,72082	0,00029
			3	1	3					2	1	2	7732,73922	7732,73926	-0,00004
			3	0	3					3	0	3	7732,75467	7732,75496	-0,00029
			3	0	3					2	0	2	7732,84692	7732,84684	0,00008
			3	1	2					3	1	2	7732,95192	7732,95247	-0,00055
			3	2	1					2	2	1	7732,97258	7732,97303	-0,00045
			3	1	2					2	1	1	7733,03138	7733,03160	-0,00022
			3	1	4					2	1	3	7733,06533	7733,06470	0,00063
			3	2	4					2	2	3	7733,19945	7733,19926	0,00019
			4	1	4					3	1	3	7733,23928	7733,23898	0,00030
			4	2	6					3	2	5	7733,31646	7733,31593	0,00053
			2	2	4					1	2	3	7733,34177	7733,34187	-0,00010
			4	0	4					3	0	3	7733,36110	7733,36078	0,00032
			4	2	2					1	0	1	7733,46155	7733,46150	0,00005
			3	2	3					1	2	2	7733,47048	7733,47010	0,00038
			4	1	3					3	1	2	7733,48370	7733,48386	-0,00016
			4	2	5					3	2	4	7733,54240	7733,54186	0,00054

Fortsetzung Tabelle 6.1

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_1	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_1'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
3	3	1	4	1	5		2	2	0	3	1	4	7733,59659	7733,59607	0,00052
			2	1	1	1				1	0	7733,66942	7733,67046	-0,00104	
			2	2	3	2				2	2	7733,69729	7733,69691	0,00038	
			4	2	3	3				2	2	7733,73436	7733,73386	0,00050	
			2	1	3	1				1	2	7733,75100	7733,75110	-0,00010	
			2	1	1	2				1	1	7733,87475	7733,87528	-0,00053	
			4	2	4	3				2	3	7733,90074	7733,90035	0,00039	
			4	2	3	3				0	3	7733,93539	7733,93573	-0,00034	
			2	1	3	2				1	3	7733,97484	7733,97527	-0,00043	
			2	2	2	3				2	1	7734,04980	7734,04998	-0,00018	
			6	1	5	5				2	5		5	2	4
7	2	7				6	2	6	7988,30098	7988,30057	0,00041				
6	2	6				5	2	5	7988,36010	7988,36023	-0,00013				
6	2	7				5	2	6	7988,52479	7988,52420	0,00059				
6	1	5				5	1	4	7988,53784	7988,53805	-0,00021				
6	1	7				5	1	6	7988,54513	7988,54507	0,00006				
7	2	6				6	2	5	8208,07115	8208,07110	0,00005				
7	0	7	7	2	7		6	1	6	6	2	6	8208,09083	8208,09107	-0,00024
			7	2	6	6				2	5	8213,82482	8213,82548	-0,00066	
7	1	7	7	2	6		6	0	6	6	2	6	8213,84354	8213,84405	-0,00051
			7	2	7	6				2	6	8213,84354	8213,84405	-0,00051	
9	7	2	10	2	10		9	6	3	10	2	10	8413,50515	8413,50449	0,00066
			8	2	8	8				2	8	8413,57605	8413,57668	-0,00063	
6	2	5	6	2	6		5	1	4	5	2	5	8471,47907	8471,47926	-0,00019
			7	2	5	5				2	4	8472,03699	8472,03702	-0,00003	
9	7	3	10	2	10		9	6	4	10	2	10	8478,00765	8478,00733	0,00032
			8	2	8	8				2	8	8478,07417	8478,07455	-0,00038	
8	0	8	8	2	7		7	1	7	7	2	6	9304,44765	9304,44758	0,00007
			8	2	8	7				2	7	9304,46327	9304,46336	-0,00009	
			7	2	6	6				2	5	9304,48292	9304,48295	-0,00003	
			8	1	9	7				1	8	9304,49480	9304,49474	0,00006	
8	1	8	8	2	7		7	0	7	7	2	6	9306,08297	9306,08311	-0,00014
			8	2	8	7				2	7	9306,09845	9306,09852	-0,00007	
			7	2	6	6				2	5	9306,11883	9306,11908	-0,00025	
			8	1	9	7				1	8	9306,12968	9306,12943	0,00025	
7	2	6	7	1	8		6	1	5	6	1	7	9417,73951	9417,73934	0,00017
			7	1	6	6				1	5	9417,75401	9417,75379	0,00022	
			7	2	8	6				2	7	9417,78011	9417,77974	0,00037	
7	2	5	8	2	7		6	3	4	7	2	6	9492,60251	9492,60260	-0,00009
			6	2	8	5				2	7	9492,74288	9492,74237	0,00051	
			8	2	6	7				2	5	9492,86700	9492,86730	-0,00030	
			7	2	8	6				2	7	9493,06442	9493,06425	0,00017	
8	1	7	8	2	8		7	2	6	7	2	7	10376,40094	10376,40068	0,00026
			9	2	9	8				2	8	10376,51639	10376,51605	0,00034	

Fortsetzung Tabelle 6.1

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	←	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00041$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
8	1	7	9	2	8		7	2	6	8	2	7	10376,58198	10376,58176	0,00022
			9	2	7					8	2	6	10376,66283	10376,66338	-0,00055
9	0	9	9	2	8		8	1	8	8	2	7	10399,48262	10399,48183	0,00079
			9	2	9					8	2	8	10399,49534	10399,49475	0,00059
			8	2	7					7	2	6	10399,50938	10399,50943	-0,00005
			9	1	10					8	1	9	10399,51925	10399,51877	0,00048
9	1	9	9	2	8		8	0	8	8	2	7	10399,93307	10399,93249	0,00058
			9	2	9					8	2	8	10399,94582	10399,94532	0,00050
			8	2	7					7	2	6	10399,96112	10399,96025	0,00087
			9	1	10					8	1	9	10399,96935	10399,96922	0,00013
8	2	7	8	2	8		7	1	6	7	2	7	10444,91735	10444,91703	0,00032
			8	1	9					7	1	8	10444,97189	10444,97229	-0,00040
			8	1	7					7	1	6	10444,98115	10444,98082	0,00033
			8	2	9					7	2	8	10444,99402	10444,99395	0,00007
10	0	10	10	2	9		9	1	9	9	2	8	11494,15296	11494,15335	-0,00039
			10	2	10					9	2	9	11494,16410	11494,16417	-0,00007
			9	2	8					8	2	7	11494,17502	11494,17541	-0,00039
			10	1	11					9	1	10	11494,18319	11494,18310	0,00009
10	1	10	11	2	13		9	0	9	10	2	12	11494,37921	11494,37911	0,00010
11	0	11	11	2	10		10	1	10	10	2	9	12588,74131	12588,74152	-0,00021
			11	2	11					10	2	10	12588,75077	12588,75072	0,00005
			10	2	9					9	2	8	12588,75924	12588,75952	-0,00028
			11	1	12					10	1	11	12588,76530	12588,76598	-0,00068
10	1	9	10	2	10		9	2	8	9	2	9	12590,76778	12590,76748	0,00030
			10	1	11					9	1	10	12590,81590	12590,81508	0,00082
			10	1	9					9	1	8	12590,82028	12590,82105	-0,00077
12	0	12	12	2	11		11	1	11	11	2	10	13683,31820	13683,31890	-0,00070
11	1	10	11	2	11		10	2	9	10	2	10	13686,55672	13686,55754	-0,00082
11	2	10	11	2	11		10	1	9	10	2	10	13688,70663	13688,70712	-0,00049
12	2	11	12	2	12		11	1	10	11	2	11	14781,67990	14781,67999	-0,00009
13	0	13	13	2	12		12	1	12	12	2	11	14777,90096	14777,90117	-0,00021
14	0	14	14	2	14		13	1	13	13	2	13	15872,49607	15872,49583	0,00024
13	1	12	13	2	13		12	2	11	12	2	12	15875,26685	15875,26636	0,00049
15	0	15	15	2	14		14	1	14	14	2	13	16967,08313	16967,08323	-0,00010
16	0	16	16	2	15		15	1	15	15	2	14	18061,68013	18061,67981	0,00032

Tabelle 6.2 Experimentelle f_{exp} und mit SPFIT/SPCAT berechnete f_{ber} Rotationsübergangsfrequenzen des 1,2,4-Tricyanobenzols; Abweichungen $\delta f = f_{exp} - f_{ber}$.

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_1	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_1'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
3	0	3	2	2	3		2	0	2	1	2	3	3259,44411	3259,44467	-0,00056
			3	2	3	2				1	3	3259,51782	3259,51772	0,00010	
			2	2	2	1				0	1	3259,62614	3259,62598	0,00016	
			3	2	4	2				2	4	3259,68280	3259,68281	-0,00001	
			3	1	2	2				1	2	3259,72652	3259,72658	-0,00006	
			2	2	3	1				2	2	3259,80952	3259,80929	0,00023	
			2	2	1	1				2	1	3259,89755	3259,89724	0,00031	
			2	1	2	1				2	1	3259,99892	3259,99803	0,00089	
			2	1	3	1				1	2	3260,10564	3260,10569	-0,00005	
			3	2	3	2				2	2	3260,16193	3260,16176	0,00017	
			2	2	4	1				2	3	3260,24903	3260,24873	0,00030	
			2	1	2	3				2	2		1	0	1
3	1	3				2	0	2	3311,32869	3311,32866	0,00003				
3	2	4				2	1	3	3311,36476	3311,36408	0,00068				
3	1	4				2	1	3	3311,37110	3311,37109	0,00001				
3	2	5				2	2	4	3311,71356	3311,71333	0,00023				
4	0	4	3	2	3		3	0	3	2	2	2	4286,64597	4286,64627	-0,00030
			5	2	4	4				0	4	4286,68206	4286,68254	-0,00048	
			4	2	3	3				0	3	4286,74117	4286,74109	0,00008	
			3	2	4	2				2	3	4286,83079	4286,83069	0,00010	
			3	1	4	2				1	3	4286,87839	4286,87770	0,00069	
			4	2	4	3				2	3	4286,88608	4286,88621	-0,00013	
			5	2	5	4				2	4	4286,91670	4286,91651	0,00019	
			5	2	4	4				2	3	4286,93855	4286,93858	-0,00003	
			5	1	6	4				1	5	4287,00871	4287,00897	-0,00026	
			5	2	6	4				2	5	4287,05691	4287,05751	-0,00060	
			5	0	5	4				0	4	4287,08630	4287,08607	0,00023	
			5	2	3	2				0	2	4287,09834	4287,09847	-0,00013	
			5	2	7	4				2	6	4287,14550	4287,14530	0,00020	
			5	1	5	4				1	4	4287,15851	4287,15841	0,00010	
			4	0	4	3				0	3	4287,17729	4287,17753	-0,00024	
			4	1	4	3				1	3	4287,20356	4287,20353	0,00003	
			4	1	3	3				2	3	4287,34835	4287,34815	0,00020	
			3	1	3	2				1	3	4287,39347	4287,39419	-0,00072	
			5	2	3	4				2	3	4287,45725	4287,45732	-0,00007	
			4	1	3	4				2	4		3	1	2
5	1	4				4	2	4	4706,44442	4706,44395	0,00047				
4	1	3				3	2	3	4706,48635	4706,48695	-0,00060				
4	2	2				3	2	2	4706,53875	4706,53868	0,00007				
4	1	3	5	2	3		3	3	0	4	2	3	4706,61216	4706,61265	-0,00049
			3	0	3	4				2	3	4706,64165	4706,64199	-0,00034	
			3	1	2	2				2	2	4706,65644	4706,65802	-0,00158	

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f' / \text{MHz}$
4	1	3	4	2	5		3	3	0	3	2	4	4706,74786	4706,74770	0,00016
			3	2	4	2				2	3	4706,76989	4706,77094	-0,00105	
			4	2	4	3				2	3	4706,82632	4706,82620	0,00012	
			5	2	5	4				2	4	4706,90548	4706,90506	0,00042	
			4	0	4	3				0	3	4706,92148	4706,92104	0,00044	
			5	2	6	4				2	5	4706,92913	4706,92956	-0,00043	
			4	2	6	3				2	5	4706,95193	4706,95196	-0,00003	
			5	1	4	4				1	3	4706,96869	4706,96859	0,00010	
			4	1	4	3				1	3	4706,97337	4706,97215	0,00122	
			4	2	3	3				2	2	4706,99675	4706,99697	-0,00022	
			4	1	5	3				1	4	4707,00448	4707,00333	0,00115	
			5	0	5	4				2	4		4	0	4
4	2	3				3	2	2	5273,86256	5273,86273	-0,00017				
6	2	6				5	2	5	5273,95730	5273,95729	0,00001				
6	2	5				5	2	4	5273,97682	5273,97646	0,00036				
5	1	5	4	2	4		4	0	4	3	2	3	5792,62114	5792,62140	-0,00026
			4	2	3	3				2	2	5792,64970	5792,64970	0,00000	
			4	1	5	3				1	4	5792,68931	5792,68950	-0,00019	
			6	2	6	5				2	5	5792,71412	5792,71359	0,00053	
			6	2	5	5				2	4	5792,72892	5792,72855	0,00037	
			6	1	7	5				1	6	5792,74230	5792,74178	0,00052	
			5	2	4	4				2	3	5792,80011	5792,79991	0,00020	
			5	2	5	4				2	4	5792,81995	5792,81959	0,00036	
			4	2	2	3				2	1	5792,97690	5792,97711	-0,00021	
			4	2	6	3				2	5	5793,00992	5793,01011	-0,00019	
			6	0	6	5				0	5	5793,03874	5793,03841	0,00033	
			4	1	4	3				1	3	5793,06176	5793,06076	0,00100	
			6	2	8	5				2	7	5793,09716	5793,09684	0,00032	
			6	2	7	5				2	6	5793,11599	5793,11545	0,00054	
			4	2	5	4				0	4	5793,16767	5793,16775	-0,00008	
			5	2	7	4				2	6	5793,18586	5793,18592	-0,00006	
			5	1	4	4				1	3	5793,21538	5793,21491	0,00047	
			5	1	5	4				1	4	5793,24725	5793,24791	-0,00066	
			5	2	3	4				2	2	5793,26073	5793,26130	-0,00057	
			4	1	5	3				2	4	5793,28395	5793,28361	0,00034	
6	3	4	6	2	5		5	1	5	4	2	4	6064,13619	6064,13619	0,00000
6	1	6	6	2	6		5	1	5	5	2	5	6064,18556	6064,18579	-0,00023
			7	2	7	6				2	6	6064,24430	6064,24444	-0,00014	
			7	2	9	6				2	8	6064,38027	6064,37986	0,00041	
6	3	3	5	2	4		6	2	4	5	2	4	6136,72668	6136,72663	0,00005
			7	2	6	7				2	6	6136,80897	6136,80908	-0,00011	
			5	1	6	5				1	6	6136,82279	6136,82288	-0,00009	
			7	1	8	7				1	8	6136,89372	6136,89376	-0,00004	

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$						
6	3	3	5	1	5		6	2	4	5	1	5	6136,95852	6136,95832	0,00020						
			5	2	3					5	2	3	6137,02725	6137,02745	-0,00020						
			7	0	7					7	1	7	6137,05992	6137,06115	-0,00123						
			5	2	7					5	2	7	6137,07537	6137,07495	0,00042						
			7	2	5					7	2	5	6137,10033	6137,09992	0,00041						
			5	0	5					5	0	5	6137,11510	6137,11471	0,00039						
			7	2	9					7	2	9	6137,15773	6137,15775	-0,00002						
			7	1	7					7	0	7	6137,18321	6137,18359	-0,00038						
			5	2	5					6	2	5	6137,26642	6137,26600	0,00042						
			7	2	7					6	1	7	6137,33717	6137,33770	-0,00053						
2	2	1	3	1	3		1	1	0	2	1	3	6146,60547	6146,60548	-0,00001						
			3	0	3					2	0	2	6146,78291	6146,78345	-0,00054						
			3	1	4					2	1	3	6146,79809	6146,79827	-0,00018						
			1	2	1					0	2	2	6146,90865	6146,90896	-0,00031						
			3	2	5					2	2	4	6146,96451	6146,96434	0,00017						
			2	0	2					1	2	1	6147,03750	6147,03752	-0,00002						
			1	1	2					0	1	1	6147,24354	6147,24337	0,00017						
			5	2	5					4	2	4	6228,96585	6228,96563	0,00022						
6	0	6	5	2	4		5	0	5	4	2	3	6229,00173	6229,00196	-0,00023						
			6	2	8					5	2	7	6229,25279	6229,25254	0,00025						
			6	1	6					5	1	5	6229,26318	6229,26317	0,00001						
			3	2	2					2	1	2	6318,68672	6318,68746	-0,00074						
2	2	0	1	1	2		1	1	1	2	1	3	6318,76333	6318,76297	0,00036						
			1	2	1					0	2	2	6318,83182	6318,83199	-0,00017						
			3	1	3					2	0	2	6318,94363	6318,94391	-0,00028						
			3	2	5					2	2	4	6319,01851	6319,01840	0,00011						
			3	0	3					2	2	2	6319,10801	6319,10853	-0,00052						
			3	2	2					2	1	1	6319,14301	6319,14290	0,00011						
			3	2	2					2	2	2	6319,22141	6319,22207	-0,00066						
			3	1	3					2	1	3	6319,31424	6319,31461	-0,00037						
			2	0	2					1	2	1	6319,37885	6319,37886	-0,00001						
			1	1	2					0	1	1	6319,73939	6319,73911	0,00028						
			1	2	2					0	2	2	6319,88017	6319,88013	0,00004						
			3	2	2	4				2	4		2	1	1	3	2	3	7093,70795	7093,70780	0,00015
						4				2	2					1	0	1	7093,77108	7093,77113	-0,00005
						2				1	2					1	1	1	7094,02229	7094,02255	-0,00026
4	2	6					3	2	5	7094,05062	7094,05034	0,00028									
4	1	4					3	0	3	7094,06669	7094,06673	-0,00004									
4	0	4					3	1	3	7094,09908	7094,09935	-0,00027									
4	2	5					3	2	4	7094,46605	7094,46604	0,00001									
3	0	3					3	1	2	7094,64557	7094,64529	0,00028									
2	2	2					2	2	1	7094,66282	7094,66244	0,00038									
3	2	3					2	0	2	7094,72714	7094,72732	-0,00018									

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f' / \text{MHz}$						
3	2	2	3	2	5		2	1	1	2	2	4	7094,82968	7094,82966	0,00002						
7	0	7	6	2	6		6	0	6	5	2	5	7165,85256	7165,85293	-0,00037						
			6	2	5	5				2	4	7165,88162	7165,88192	-0,00030							
			8	2	7	7				2	6	7165,92918	7165,92951	-0,00033							
			7	2	6	6				2	5	7165,94456	7165,94472	-0,00016							
			8	1	9	7				1	8	7165,95359	7165,95344	0,00015							
			7	2	9	6				2	8	7166,07659	7166,07615	0,00044							
			7	1	7	6				1	6	7166,08065	7166,08024	0,00041							
			8	2	8	6				1	7	7804,38789	7804,38782	0,00007							
7	4	4	7	2	9		6	4	3	6	2	8	7804,41177	7804,41160	0,00017						
			7	0	7	6				1	6	7804,41852	7804,41881	-0,00029							
			6	2	6	6				2	5	7804,42634	7804,42626	0,00008							
			7	1	7	6				0	6	7804,45745	7804,45772	-0,00027							
			7	2	5	6				2	4	7804,46729	7804,46760	-0,00031							
			7	1	8	7				2	7	7804,49090	7804,49056	0,00034							
			7	2	6	5				2	5	7804,58017	7804,58020	-0,00003							
			8	1	9	7				1	8	7804,85051	7804,85045	0,00006							
			8	2	10	7				2	9	7804,88087	7804,88050	0,00037							
			8	1	8	7				1	7	7804,88689	7804,88672	0,00017							
			6	1	7	7				2	6	7804,90800	7804,90783	0,00017							
			8	2	7	5				1	6	7804,91701	7804,91710	-0,00009							
			8	0	8	7				2	7		7	3	5	7	2	6	7867,06761	7867,06737	0,00024
			8	0	8	7				2	7		7	0	7	6	2	6	8096,86301	8096,86296	0,00005
7	2	6				6	2	5	8096,88633	8096,88628	0,00005										
9	1	8	9	1	8		8	2	7	8	1	7	8470,11026	8470,11030	-0,00004						
			9	2	10	8				2	9	8470,14115	8470,14089	0,00026							
5	2	4	4	2	3		4	1	3	3	2	2	8747,61460	8747,61515	-0,00055						
			6	2	5	5				2	4	8747,70024	8747,70003	0,00021							
			4	1	5	3				1	4	8747,73464	8747,73454	0,00010							
			6	1	7	5				1	6	8747,80501	8747,80495	0,00006							
9	2	7	9	2	8		8	3	6	8	2	7	8885,55785	8885,55774	0,00011						
9	0	9	8	2	7		8	1	8	7	2	6	8885,57609	8885,57726	-0,00117						
			9	2	9	8				2	8	8885,58115	8885,58039	0,00076							
9	3	7	9	2	8		8	3	6	8	2	7	8972,50213	8972,50320	-0,00107						
9	1	9	8	2	7		8	1	8	7	2	6	8972,52202	8972,52282	-0,00080						
			9	2	9	8				2	8	8972,52807	8972,52912	-0,00105							
9	2	7	9	2	8		8	0	8	7	2	7	9029,03354	9029,03366	-0,00012						
9	0	9	8	2	7		8	0	8	7	2	6	9029,05242	9029,05255	-0,00013						
			9	2	9	8				2	8	9029,06422	9029,06324	0,00098							
			10	2	10	9				2	9	9029,06824	9029,06903	-0,00079							
9	0	9	8	1	9		8	0	8	7	1	8	9029,07650	9029,07572	0,00078						
			10	2	9	9				2	8	9029,07966	9029,07994	-0,00028							
			9	2	8	8				2	7	9029,08679	9029,08685	-0,00006							

Fortsetzung Tabelle 6.2

<i>J</i>	<i>K₋₁</i>	<i>K₁</i>	<i>F₁</i>	<i>I_t</i>	<i>F</i>	←	<i>J'</i>	<i>K₋₁'</i>	<i>K₁'</i>	<i>F₁'</i>	<i>I_t'</i>	<i>F'</i>	<i>f_{exp}</i> / MHz ± 0,00046	<i>f_{ber}</i> / MHz	<i>δf</i> / MHz
8	3	5	8	2	8		7	3	4	7	2	7	9099,79814	9099,79878	-0,00064
			9	2	9	7				1	8	9099,95522	9099,95548	-0,00026	
			7	2	7	7				2	6	9099,96610	9099,96655	-0,00045	
			8	1	9	8				2	8	9099,97681	9099,97727	-0,00046	
8	1	7	7	2	7		7	1	6	6	2	6	9103,84766	9103,84749	0,00017
9	3	7	9	2	8		8	0	8	7	2	7	9115,97881	9115,97912	-0,00031
9	1	9	8	2	7		8	0	8	7	2	6	9115,99761	9115,99811	-0,00050
			10	2	10	9				2	9	9116,00773	9116,00783	-0,00010	
			10	1	11	9				1	10	9116,03296	9116,03220	0,00076	
			9	1	10	8				1	9	9116,04886	9116,04918	-0,00032	
6	2	5	7	2	6		5	1	4	6	2	5	9464,38177	9464,38180	-0,00003
			5	1	6	4				1	5	9464,40140	9464,40161	-0,00021	
			7	1	8	6				1	7	9464,45018	9464,45029	-0,00011	
			5	2	5	4				2	4	9464,58152	9464,58133	0,00019	
			7	2	7	6				2	6	9464,59859	9464,59884	-0,00025	
			6	2	5	5				2	4	9464,68957	9464,68968	-0,00011	
			7	0	7	6				1	6	9464,89483	9464,89430	0,00053	
			5	2	7	4				2	6	9464,91490	9464,91473	0,00017	
			6	2	6	5				2	5	9464,91955	9464,91930	0,00025	
			5	2	3	4				2	2	9464,93579	9464,93613	-0,00034	
			5	2	6	4				2	5	9464,97698	9464,97620	0,00078	
			7	2	5	6				2	4	9464,98615	9464,98621	-0,00006	
			7	2	9	6				2	8	9464,99202	9464,99176	0,00026	
			5	0	5	4				0	4	9465,00732	9465,00787	-0,00055	
10	2	8	10	2	9		9	3	7	9	2	8	9877,80592	9877,80584	0,00008
10	0	10	9	2	8		9	1	9	8	2	7	9877,82079	9877,82109	-0,00030
			10	2	10	9				2	9	9877,82536	9877,82563	-0,00027	
10	3	8	10	2	9		9	3	7	9	2	8	9929,29616	9929,29607	0,00009
10	1	10	9	2	8		9	1	9	8	2	7	9929,31213	9929,31157	0,00056
			10	2	10	9				2	9	9929,31736	9929,31741	-0,00005	
10	2	8	10	2	9		9	2	7	9	2	8	9964,75123	9964,75130	-0,00007
10	0	10	9	2	8		9	0	9	8	2	7	9964,76670	9964,76665	0,00005
10	0	10	11	2	11		9	1	9	10	2	10	9877,84177	9877,84110	0,00067
10	3	8	10	2	9		9	2	7	9	2	8	10016,24140	10016,24153	-0,00013
10	1	10	9	2	8		9	0	9	8	2	7	10016,25680	10016,25712	-0,00032
			10	2	9	9				2	8	10016,28235	10016,28117	0,00118	
			11	1	12	10				1	11	10016,28771	10016,28768	0,00003	
			10	1	11	9				1	10	10016,29544	10016,29516	0,00028	
			9	1	8	8				1	7	10016,31501	10016,31502	-0,00001	
10	3	8	9	2	10		9	2	7	8	2	9	10016,32198	10016,32125	0,00073
10	1	10	9	2	7		9	0	9	8	2	6	10016,32697	10016,32670	0,00027
9	1	8	8	2	8		8	1	7	7	2	7	10104,98828	10104,98789	0,00039
9	3	6	9	2	9		8	3	5	8	2	8	10328,91278	10328,91249	0,00029

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f' / \text{MHz}$
9	4	5	9	1	9		8	4	4	8	0	8	10596,44558	10596,44579	-0,00021
10	2	9	10	2	10		9	2	8	9	2	9	10720,38529	10720,38482	0,00047
			9	2	9	8				2	8	10720,40334	10720,40287	0,00047	
			11	2	11	10				2	10	10720,41996	10720,41910	0,00086	
11	2	9	11	2	10		10	3	8	10	2	9	10852,49919	10852,49954	-0,00035
11	0	11	11	2	11		10	1	10	10	2	10	10852,51658	10852,51660	-0,00002
			12	2	12	11				2	11	10852,52710	10852,52686	0,00024	
11	3	9	11	2	10		10	3	8	10	2	9	10882,44670	10882,44674	-0,00004
11	1	11	10	2	9		10	1	10	9	2	8	10882,46043	10882,45927	0,00116
			11	2	11	10				2	10	10882,46475	10882,46453	0,00022	
11	2	9	11	2	10		10	2	8	10	2	9	10903,98968	10903,98977	-0,00009
11	0	11	10	2	9		10	0	10	9	2	8	10904,00321	10904,00234	0,00087
11	3	9	11	2	10		10	2	8	10	2	9	10933,93609	10933,93697	-0,00088
11	1	11	10	2	9		10	0	10	9	2	8	10933,95016	10933,94975	0,00041
10	1	9	9	2	9		9	1	8	8	2	8	11065,57119	11065,57094	0,00025
			9	2	10	8				2	9	11065,69849	11065,69768	0,00081	
10	3	8	10	2	10		9	3	7	9	2	9	11138,33983	11138,33947	0,00036
10	1	10	9	2	9		9	3	7	8	2	8	11138,41659	11138,41506	0,00153
10	4	6	10	1	9		9	4	5	9	1	8	11264,02439	11264,02514	-0,00075
			10	2	11	9				2	10	11264,02793	11264,02720	0,00073	
			10	2	10	9				2	9	11264,04964	11264,04973	-0,00009	
11	2	10	11	2	11		10	2	9	10	2	10	11720,86309	11720,86295	0,00014
			10	2	10	9				2	9	11720,87396	11720,87391	0,00005	
			12	2	12	11				2	11	11720,88832	11720,88786	0,00046	
			11	2	10	10				2	9	11720,89777	11720,89685	0,00092	
10	2	8	10	2	10		9	2	7	9	2	9	11751,65363	11751,65330	0,00033
10	4	6	10	2	9		9	4	5	9	2	8	11751,66446	11751,66415	0,00031
10	2	8	11	1	11		9	2	7	10	1	10	11751,74720	11751,74725	-0,00005
12	2	10	12	2	11		11	3	9	11	2	10	11815,99064	11815,99050	0,00014
12	3	10	12	2	11		11	3	9	11	2	10	11833,15716	11833,15688	0,00028
12	1	12	12	2	12		11	1	11	11	2	11	11833,17162	11833,17190	-0,00028
			13	2	13	12				2	12	11833,17717	11833,17768	-0,00051	
12	2	10	12	2	11		11	2	9	11	2	10	11845,93743	11845,93770	-0,00027
12	0	12	11	2	10		11	0	11	10	2	9	11845,94838	11845,94811	0,00027
			12	2	14	11				2	13	11846,01222	11846,01299	-0,00077	
7	5	2	6	2	7		7	4	3	6	2	7	11982,76307	11982,76227	0,00080
			6	2	6	7				2	6	11982,81489	11982,81545	-0,00056	
			8	2	8	7				1	8	11982,94711	11982,94687	0,00024	
			7	2	6	6				2	6	11983,04761	11983,04709	0,00052	
			7	1	7	8				1	7	11983,06031	11983,06051	-0,00020	
7	5	2	7	2	9		7	4	3	8	2	9	11983,06523	11983,06504	0,00019
			7	1	8	8				2	8	11983,11250	11983,11321	-0,00071	
5	3	3	4	2	3		4	2	2	3	2	2	12101,29293	12101,29277	0,00016

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
5	5	3	4	1	4		4	2	2	3	1	3	12101,39413	12101,39300	0,00113
5	3	3	6	2	5		4	4	0	5	2	4	12101,39749	12101,39779	-0,00030
5	3	3	4	1	5		4	2	2	5	2	4	12101,42609	12101,42586	0,00023
			4	2	2	3				2	1	12101,46647	12101,46718	-0,00071	
			6	1	7	5				1	6	12101,51062	12101,51049	0,00013	
			6	1	6	5				1	5	12101,53029	12101,53005	0,00024	
			6	2	8	5				2	7	12101,65875	12101,65851	0,00024	
			6	0	6	5				0	5	12101,67655	12101,67659	-0,00004	
			5	0	5	3				2	4	12101,79623	12101,79603	0,00020	
			5	1	6	5				2	5	12101,84425	12101,84431	-0,00006	
			5	2	4	4				2	3	12101,97258	12101,97248	0,00010	
			6	2	7	5				2	6	12101,99297	12101,99277	0,00020	
			6	1	5	5				1	4	12102,02650	12102,02708	-0,00058	
			6	2	6	4				1	5	12102,05808	12102,05821	-0,00013	
			5	1	5	4				1	4	12102,10443	12102,10326	0,00117	
			5	2	3	4				2	2	12102,15142	12102,15180	-0,00038	
5	2	7	4	2	6	12102,16413	12102,16415	-0,00002							
5	1	5	5	0	5		4	2	2	4	0	4	12102,17269	12102,17302	-0,00033
13	2	11	13	2	12		12	3	10	12	2	11	12772,57799	12772,57818	-0,00019
13	0	13	12	2	11		12	1	12	11	2	10	12772,58663	12772,58676	-0,00013
13	3	11	13	2	12		12	3	10	12	2	11	12782,30122	12782,30154	-0,00032
13	1	13	12	2	11		12	1	12	11	2	10	12782,30997	12782,31021	-0,00024
13	2	11	13	2	12		12	2	10	12	2	11	12789,74400	12789,74456	-0,00056
13	0	13	12	2	11		12	0	12	11	2	10	12789,75399	12789,75329	0,00070
14	2	12	14	2	13		13	3	11	13	2	12	13725,02649	13725,02662	-0,00013
14	0	14	13	2	12		13	1	13	12	2	11	13725,03352	13725,03394	-0,00042
14	3	12	14	2	13		13	2	11	13	2	12	13740,20229	13740,20268	-0,00039
14	1	14	13	2	12		13	0	13	12	2	11	13740,20906	13740,21015	-0,00109
4	4	1	3	1	2		3	3	0	2	1	1	13793,31254	13793,31342	-0,00088
			3	2	4	2				2	3	13793,34683	13793,34658	0,00025	
			4	2	5	3				2	4	13793,40813	13793,40792	0,00021	
			3	2	3	2				2	2	13793,44340	13793,44428	-0,00088	
			4	2	4	3				2	3	13793,46540	13793,46571	-0,00031	
15	2	13	15	2	14		14	3	12	14	2	13	14675,04749	14675,04784	-0,00035
15	3	13	15	2	14		14	3	12	14	2	13	14678,08043	14678,07973	0,00070
16	2	14	16	2	15		15	3	13	15	2	14	15623,67351	15623,67253	0,00098
6	4	3	5	2	6		5	3	2	4	2	5	15994,79184	15994,79162	0,00022
			5	1	4	4				1	3	15994,80538	15994,80571	-0,00033	
			5	2	5	5				2	4	15994,81824	15994,81866	-0,00042	
			6	2	6	5				0	5	15995,24085	15995,24116	-0,00031	
6	4	3	6	2	7		5	3	2	5	2	6	15995,27573	15995,27576	-0,00003
			6	2	6	5				2	5	15995,29830	15995,29847	-0,00017	
17	2	15	17	2	16		16	3	14	16	2	15	16571,50750	16571,50733	0,00017

Fortsetzung Tabelle 6.2

J	K_{-1}	K_1	F_1	I_t	F	\leftarrow	J'	K_{-1}'	K_1'	F_1'	I_t'	F'	f_{exp} / MHz $\pm 0,00046$	f_{ber} / MHz	$\delta f / \text{MHz}$
17	0	17	17	2	19		16	1	16	16	2	18	16571,54479	16571,54454	0,00025
17	3	15	17	2	16		16	2	14	16	2	15	16574,09883	16574,09873	0,00010
17	1	17	17	2	19		16	0	16	16	2	18	16574,13694	16574,13648	0,00046
6	5	1	7	2	8		5	4	2	6	2	7	18685,28906	18685,28796	0,00110
			6	2	4					5	2	3	18685,30551	18685,30532	0,00019
			6	2	8					5	2	7	18685,32520	18685,32511	0,00009
			6	2	5					5	2	4	18685,33773	18685,33680	0,00093
			6	2	6					5	2	5	18685,61643	18685,61673	-0,00030

6.4 Berechnete Dipolmomente

	1,2,3-Tricyanobenzol	1,2,4-Tricyanobenzol
μ_a / D	-0,0145856	-2,4582789
μ_b / D	7,7795838	3,0242501
μ_c / D	0	0

Tabelle 6.3

Berechnete Dipolmomente μ_a , μ_b und μ_c des 1,2,3-Tricyanobenzols und 1,2,4-Tricyanobenzols (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p)); a , b und c bezeichnen die Hauptträgheitsachsen der Moleküle.

6.5 Berechnete Molekülstrukturen

1,2,3-Tricyanobenzol		
Atom	berechnete Koordinaten im System der Hauptträgheitsachsen	
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$
C(1)	1.203150	1.826417
C(2)	1.214587	0.426586
C(3)	-0.000468	-0.290540
C(4)	-1.217149	0.423879
C(5)	-1.207769	1.823796
C(6)	-0.003085	2.517204
C(7)	2.469632	-0.259618
C(8)	0.002600	-1.718454
C(9)	-2.470648	-0.264955
N(1)	3.499916	-0.780366
N(2)	0.008364	-2.872822
N(3)	-3.499722	-0.788099
H(1)	-2.150858	2.355197
H(2)	-0.004372	3.600109
H(3)	2.145252	2.359522

Tabelle 6.4 Berechnete Atomkoordinaten der Atome im 1,2,3-Tricyanobenzol (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p))

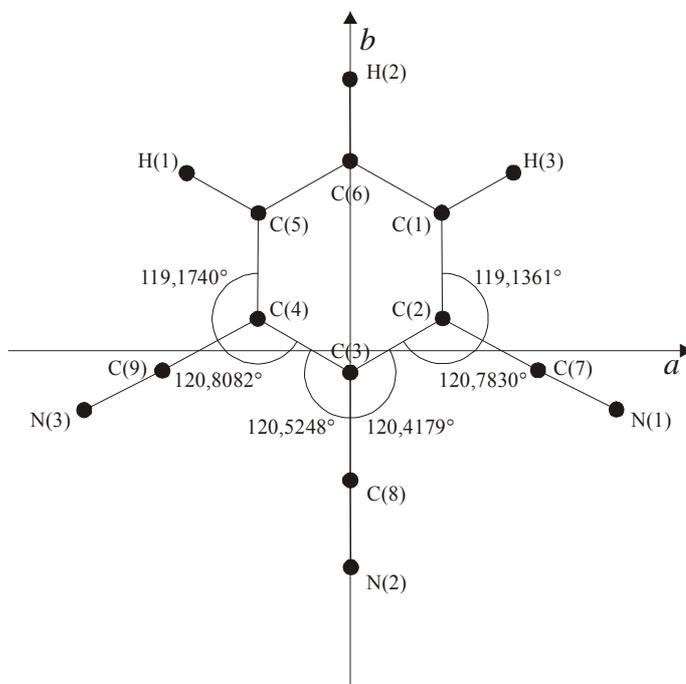


Abbildung 6.2 Berechnete Molekülstruktur des 1,2,3-Tricyanobenzols (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p))

1,2,4-Tricyanobenzol		
Atom	berechnete Koordinaten im System der Hauptträgheitsachsen	
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$
C(1)	0.998411	0.715442
C(2)	0.560024	-0.628386
C(3)	-0.807470	-0.910387
C(4)	-1.738243	0.133411
C(5)	-1.301860	1.466080
C(6)	0.055410	1.750373
C(7)	2.391296	1.035622
C(8)	1.495822	-1.709859
C(9)	-3.138589	-0.162565
N(1)	3.509461	1.323471
N(2)	2.232135	-2.598910
N(3)	-4.269355	-0.396223
H(1)	-1.142451	-1.939194
H(2)	-2.027320	2.269433
H(3)	0.397971	2.777065

Tabelle 6.5

Berechnete Atomkoordinaten der Atome im 1,2,4-Tricyanobenzol (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p))

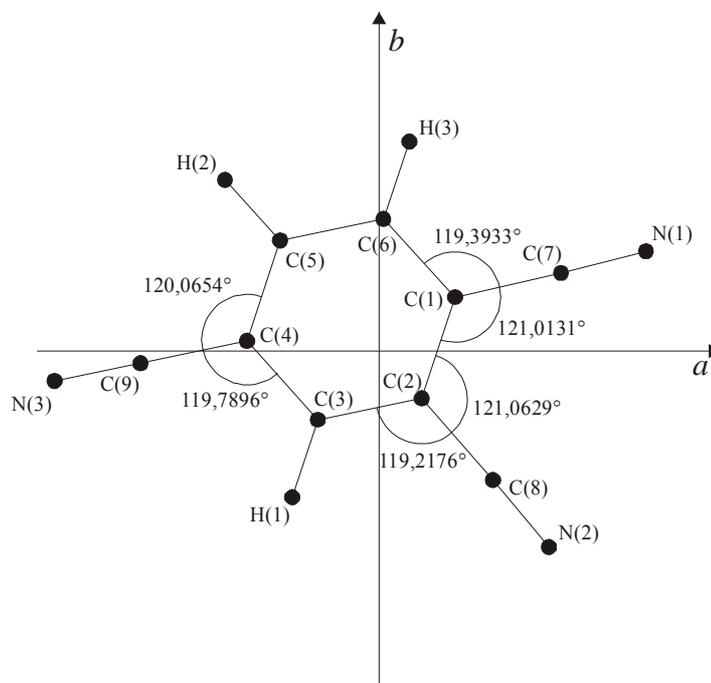


Abbildung 6.3

Berechnete Molekülstruktur des 1,2,4-Tricyanobenzols (Methode: #B3LYP, Basissatz: 6-311++G(d,p))

Literaturverzeichnis

- Alonso 2007 J.L. Alonso et al., in Vorbereitung.
- Allen 1977 M. Allen, G.W. Robinson, *Ap. J.* **212** (1977), 396 – 415.
- Bak 1962 B. Bak, D. Christensen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 2027 – 2031.
- Banser 2005 D. Banser, *Dissertation*, Hannover, 2005
- Blackman 1958 R.B. Blackman, J.W. Tukey *The Measurement of Power Spectra – From the Point of View of Communications Engineering*, Dover Publications, New York, 1958.
- Breitkopf 1995 V. Breitkopf, H. Hopf, F.-G. Klärner, B. Witulski, B. Zimny, *Liebigs Ann.* (1995), 613 – 617.
- Brown 1990 P.D. Brown, S.B. Charnley, *MNRAS* **244** (1990), 432 – 443.
- Campbell 1981a E.J. Campbell, L.W. Buxton, T.J. Balle, and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 813 – 828.
- Campbell 1981b E.J. Campbell, L.W. Buxton, T.J. Balle, M.R. Keenan, and W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 829 – 840.
- Carey 1995 F.A. Carey, R.J. Sundberg *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, 1. Auflage, VCH Verlag, Weinheim 1995.
- Carpenter 1983 B.K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983), 1700 – 1701.
- Cernicharo 2001 J. Cernicharo, A.M. Heras, A.G.G.M. Tielens, J.R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, L.B.F.M. Waters, *Ap. J.* **546** (2001), L123 – L126.
- Ciganek 1967 E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* **34** (1967), 3321 – 3325.
- Clarke 2000 D.W. Clarke, J.C. Joseph, J.P. Ferris, *Icarus* **147** (2000), 282 – 291.
- Coudert 1987 L.H. Coudert, F.J. Lovas, R.D. Suenram, J.T. Hougen *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 6290 – 6299.
- Coyner 1949 E.C. Coyner, W.S. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949), 324.
- d’Hendecourt 1985 L.B. d’Hendecourt, L.J. Allamandola, J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **152** (1985), 130 – 150.
- Ebenstein 1984 W.L. Ebenstein, J.S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 3989 – 3991.
- Ehrenfreund 2000 P. Ehrenfreund, S.B. Charnley, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38** (2000), 427 – 483.
- Ferris 1990 J.P. Ferris, J.C. Guillemin, *J. Org. Chem.* **55** (1990), 5601 – 5606.
- Fox 1961 A.G. Fox, T. Li, *Bell Sys. Tech. J.* **40** (1961), 453 – 488.

- Frisch 2003 Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- Gerry 1989 M.C.L. Gerry, N. Heineking, H. Mäder, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **44a** (1989), 1079 – 1086.
- Goldstein 1977 M.J. Goldstein, R.S. Leight *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 8112 – 8114.
- Gordy 1946 W. Gordy, *Phys. Rev.* **69** (1946), 604 – 607.
- Gordy 1984 W. Gordy, R.L. Cook *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- Grabow 1990 J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci* **45a** (1990), 1043 – 1044.
- Grabow 1993 J.-U. Grabow, *Dissertation*, S. 24ff, Kiel, 1993.
- Grabow 1996 J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Inst.* **67(12)** (1996), 4072 – 4084.
- Grabow 2004 J.-U. Grabow, *Habilitationsschrift*, Hannover, 2004.
- Hasegawa 1992 T. Hasegawa, E. Herbst, C.M. Leung, *Ap. J. Suppl.* **82** (1992), 167 – 195.
- Hehre 1972 W.J. Hehre, L. Radon, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 1496 – 1504.
- Herbst 1990 E. Herbst, C.M. Leung, *Astron. Astrophys.* **233** (1990), 177 – 180.

- Herbst 2001 E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001), 168 – 176.
- Horowitz 1989 P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd ed., p. 433, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- Irvine 1987 W.M. Irvine, P.F. Goldsmith, A.A. Hjalmarson *Interstellar Processes*, Dordrecht: Reidel, 561 – 610.
- Kauppinen 2001 J. Kauppinen, J. Partanen *Fourier Transforms in Spectroscopy*, Wiley VCH, Berlin, 2001.
- Kogelnik 1966 H. Kogelnik, T. Li *Applied Optics* **5** (1966), 1550 – 1567
- Kukolich 1982 S.G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **76** (1982), 97 – 101.
- Kunde 1981 V.G. Kunde, A.C. Aikin, R.A. Hanel, D.E. Jennings, W.C. Maguire, R.E. Samuelson, *Nature* **292** (1981), 686 – 688.
- Li 1969 Y.S. Li, M.D. Harmony, *J. Chem. Phys.* **50** (1969), 3674 – 3677.
- Lide 1954 D.R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 1577 – 1578.
- Lide 1998 D.R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 79th Edition, CRC Press, Boca Raton 1998.
- Lovas 2005 F.J. Lovas, R.J. McMahon, J.-U. Grabow, M. Schnell, J. Mack, L.T. Scott, R.L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005), 4345 – 4349.
- Mäder 1984 H. Mäder, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **32** (1984), 129 – 140.
- Mann 1980 A.P.C. Mann, D.A. Williams, *Nature* **283** (1980), 721 – 725.
- McCarthy 2006 M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, H. Gupta, P. Thaddeus, *Ap. J.* **652** (2006), 141 – 144.
- Milani 1990 P. Milani, W.A. de Heer, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990), 1835 – 1838.
- MITEQ 2004 Datenblatt der Empfangsverstärker, MITEQ, 100 Davids Drive, Hauppauge, NY 11788, USA.
- Nolting 2004 W. Nolting *Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*, Springer-Verlag, Berlin 2004, S. 86 – 96.
- NRAO 2006 National Radio Astronomy Observatory, Robert C. Byrd Green Bank Telescope, West Virginia, USA, 7. August 2006.
Internetseite: www.nrao.edu/pr/2006/gbtmolecules/index-p.shtml.
- Ohishi 1998 M. Ohishi, N. Kaifu, *Faraday Discussion* **109** (1998), 205 – 216.
- Oth 1968 J.F.M. Oth, *Angew. Chem.* **80** (1968), 633 – 634.
- Peeters 2004 E. Peeters, L.J. Allamandola, D.M. Hudgins, S. Hony, A.G.G.M. Tielens, *Astrophysics of dust, ASP conference series* **309** (2004), 141 – 162.

- Pickett 1991 H.M. Pickett, *J. Molec. Spectroscopy* **148** (1991), 371 – 377.
- Pickett 2004 H.M. Pickett, *J. Molec. Spectroscopy* **228** (2004), 659 – 663.
- Pierce 1965 L. Pierce, R. Nelson, C. Thomas, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 3423 – 3431.
- Schirmacher 1993 A. Schirmacher, H. Winter, *Phys. Rev. A* **47** (1993), 4891 – 4907.
- Schnell 2004 M. Schnell, *Dissertation*, Hannover, 2004.
- Simmons 1950 J.W. Simmons, W.E. Anderson, W. Gordy, *Phys. Rev.* **77** (1950), 77 – 79.
- Smith 2000 I.W.M. Smith, B.R. Rowe, *Accounts of Chemical Research* **33** (2000), 261 – 268.
- Smith 2002 I.W.M. Smith, *Chem. Soc. Rev.* **31** (2002), 137 – 146.
- Smith 2003 I.W.M. Smith, *Chem. Rev.* **103**, (2003), 4549 – 4564.
- Scoles 1988 Scoles, G. *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, New York (1988), 14ff.
- Sucher 1968 J. Sucher, J. Fox *Handbook of Microwave Measurements*, Polytechnic Press, New York, NY, 1968.
- Takano 1998 S. Takano, A. Masuda, Y. Hirahara, H. Suzuki, M. Ohishi, *Astron. Astrophys.* **329** (1998), 1156 – 1169.
- Thaddeus 2006 P. Thaddeus, *Phil. Trans. R. Soc. B* **361** (2006), 1681 – 1687.
- Tielens 1982 A.G.G.M. Tielens, W. Hagen, *Astron. Astrophys.* **114** (1982), 245 – 260.
- Tielens 1995 A.G.G.M. Tielens, D.A. Williams (ed) *The Diffuse Interstellar Bands*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
- Tulej 1998 M. Tulej, D.A. Kirkwood, M. Pachkov, J.P. Maier, *Astrophys. J.* **506** (1998), L69 – L73.
- Tyler 1963 J.K. Tyler, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963), 2661 – 2666.
- Vormann 1988 K. Vormann, U. Andresen, N. Heineking, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **43a** (1988), 283 – 284.
- Weber 1993 H. Weber in: *Bergmann Schäfer Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3 Optik*, H. Niedrieg (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin, New York (1993).
- Weis 1963 C.D. Weis, *J. Org. Chem.* **28** (1963), 74 – 78.
- Wilcox 1954 W.S. Wilcox, J.H. Goldstein, J.W. Simmons, *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 516 – 518.

- Winnewisser 1999 G. Winnewisser, C. Kramer, *Space Science Reviews* **90** (1999), 181 – 202.
- Witulski 1990 B. Witulski, L. Ernst, H. Hopf, P.G. Jones, *Chem. Ber.* **123** (1990), 2015 – 2022.
- Yung 1987 Y. Yung, *Icarus* **72** (1987), 468 – 472.
- Zwart 1991 E.Zwart, J.J. ter Meulen, W.L. Meerts, L.H. Coudert, *J. Mol. Spectrosc.* **147** (1991), 27 – 39.

Danksagung

Herrn Priv.-Doz. Dr. Jens-Uwe Grabow danke ich für seine uneingeschränkte Unterstützung meiner Doktorarbeit, die sehr umfassende Einführung in die Theorie und Praxis der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie und die geduldige Bereitschaft zur Beantwortung meiner zahlreichen Fragen.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Alberto Lesarri (Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Espana) danke ich für die sehr harmonische und erfolgreiche Zusammenarbeit bei den ersten Experimenten mit Tricyanobenzolen und die Einführung in die Programme SPFIT und SPCAT.

Herrn Prof. Henning Hopf (Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Deutschland) danke ich für die Bereitstellung der Proben der Tricyanobenzole.

Besonders möchte ich mich für die freundschaftliche Atmosphäre bei Herrn Dr. Jürgen Woenckhaus, Frau Dipl.-Chem. Mareike Hess, Frau Dipl.-Chem. Juliane Fritzsche und Frau Dipl.-Chem. Hilikka Saal bedanken.

Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die Unterstützung bei technischen Problemen.

Meiner Familie danke ich sehr für die Unterstützung bei der Kinderbetreuung.

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Michael Rosemeyer

Persönliche Daten:

geboren am 06.11.1974 in Hildesheim

verheiratet mit Dipl.-Biochem. Katinka Döhner

zwei Kinder: Niklas (* 2002), Friederike (* 2003)

Berufliche Tätigkeit:

09/2000 bis heute: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische
Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover
Promotion bei Priv.-Doz. Dr. Jens-Uwe Grabow

Ausbildung:

02/2000 bis 08/2000: Diplomarbeit bei Prof. Dr. Jörg August Becker am Institut für
Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Hannover:
*Bewegung von Siliciumclusterisomeren in einem beschleunigten
Heliumgasstrom*

10/1995 bis 08/2000: Chemiestudium an der Universität Hannover
Abschluss: Diplom-Chemiker

Schule und Zivildienst:

07/1994 bis 09/1995: Zivildienst im St. Bernward Krankenhaus, Hildesheim

08/1987 bis 07/1994: Bischöfliches Gymnasium Josephinum, Hildesheim
Abschluss: Abitur

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

M. Rosemeyer, R. Schäfer, J.A. Becker

Acceleration of neutral silicon cluster isomers in a helium gas expansion

Chem. Phys. Lett. 339 (2001) 323-330

M. Rosemeyer, J.A. Becker, R. Schäfer

Temperature Dependence of Silicon Cluster Isomerization

Z. Phys. Chem. 216 (2002) 857-868

R. Schäfer, M. Rosemeyer, C. Herwig, J.A. Becker

Isomers of Neutral Silicon Clusters

in „Silicon Chemistry“ von P. Jutzi, U. Schubert (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2003

J.-U. Grabow, M. Rosemeyer, A. Lesarri, H. Hopf, R. McMahon

Die Radiospektren von 1,2,3- und 1,2,4-Tricyanobenzol

DPG-Frühjahrstagung, MO 41.1, Düsseldorf (2007)

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation „Radiospektren und rotationsspektroskopische Charakterisierung von Tricyanobenzolen“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden. Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 19. März 2007

Michael Rosemeyer