

Linear polarisierte Mikrowellen in der  
breitbandigen, hochauflösenden  
Rotationsspektroskopie an zyklischen  
organischen Molekülen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von  
Dennis Wachsmuth, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Jens-Uwe Grabow

Korreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. Franz Renz

Korreferent: Prof. Alberto Lesarri

Tag der Promotion: 2016/01/09

# Abstract

The investigation of small inorganic and organic molecules by high-resolution rotational spectroscopy has brought deep insight into the nature of chemical bonds, internal dynamics, astrochemical processes and even physical fundamentals on the sub-atomic scale. The recent introduction of broadband methods allows for studies on intermediate size molecules as well, and therefore permits research concerning biochemical questions and the systematic investigation of structure motifs therein. Especially the interplay of structure and dynamics in relation with intramolecular forces is of importance for the properties of a molecular system. Broadband microwave spectroscopy serves as an ideal tool for the precise and unique study of molecules in molecular beams under isolated conditions. Nevertheless, in trade for the wide spectral range the most important advantage of microwave spectroscopy, its superior spectral resolution, has been given up.

This thesis describes the development and implementation of a broadband and high resolution microwave spectrometer based on a completely novel utilization of linearly polarized microwaves for the excitation and detection of rotational transitions. In addition the extension of the "fast-passage" excitation scheme by use of a quad-ridge horn antenna in combination with a rooftop-reflector for the well defined manipulation of linearly polarized microwave radiation provides an increase in sensitivity and an extension of the power range for excitation.

With this instrument derivatives of the highly dynamic and conformationally variable cycloheptane are studied under various aspects. Azepane and oxepane, two seven-membered heterocycles, demonstrate the influence of a ring atom substitution on the potential energy surface causing a preference of selected conformers. The very shallow potential energy surface of cyanocycloheptane leads to a highly dynamic pseudorotational large amplitude motion and consists of a number of energetically similar conformers. For this reason the system performs as a benchmark for the quality of quantum chemical calculations. Enhanced rigidity in the direct vicinity of a single ring atom in the cycloheptanone molecule reduces the number of conformations dramatically but does not reduce the overall ring flexibility. The ring undergoes a tunneling motion, which is different from the motion in cyanocycloheptane. Finally the rigidities of cycloheptene and  $\epsilon$ -caprolactam are investigated. The bridging of two ring atoms leads to a "pseudo six-membered ring" behaviour.

The successful improvement of a broadband microwave spectrometer allows for a deep insight into the forces influencing the dynamic and static properties of cyclic molecules.

Keywords: IMPACT-FT-MW-spectrometer, microwave spectroscopy, rotational spectroscopy, linear polarization, internal dynamics, conformational variability, large amplitude motions, (hyper-)finestructure, cycloheptane derivatives

# Zusammenfassung

Bei der Untersuchung kleiner anorganischer und organischer Moleküle hat die hochauflösende Rotationsspektroskopie zu vielen Erkenntnissen auf den Gebieten der chemischen Bindung, interner Dynamiken, astrochemischer Prozesse, aber auch physikalischer Grundlagen auf subatomarer Ebene geführt. Die Erforschung mittelgroßer Moleküle wurde durch die Einführung breitbandiger Methoden massiv vorangebracht und erlaubt nun auch die Behandlung biochemischer Fragestellungen und die systematische Untersuchung von Strukturmotiven. Dabei ist vor allem das Zusammenspiel von Struktur und Dynamik in Abhängigkeit der intramolekularen Kräfte für die Eigenschaften eines molekularen Systems von Bedeutung. Die breitbandige Mikrowellenspektroskopie stellt ein nahezu ideales Instrument zur präzisen und eindeutigen Beobachtung von Molekülen unter den isolierten Bedingungen eines Molekularstrahls dar. Mit dem großen spektralen Erfassungsbereich ist jedoch die wesentliche Stärke der Mikrowellenspektroskopie, das überragende Auflösungsvermögen, aufgegeben worden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Realisierung eines breitbandigen und höchstauflösenden Mikrowellenspektrometers auf Basis einer gänzlich neuartigen Verwendung linear polarisierter Mikrowellen zur Anregung und Detektion rotatorischer Übergänge. Die vorgenommene Erweiterung der „fast-passage“-Anregung durch Nutzung einer Vierfach-Steghornstrahler-Antenne in Verbindung mit einem Rooftop-Reflektor zur gezielten Manipulation der linear polarisierten Mikrowellenstrahlung erlaubt zudem einen Empfindlichkeitsgewinn und die Erweiterung des Anregungsleistungsbereichs.

Mit dem Instrument werden Derivate des hochdynamischen und konformationsvariablen Cycloheptans unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Die Heterozyklen Azepan und Oxepan manifestieren den Einfluss der Substitution eines Ringatoms durch Störung der Potentialhyperfläche, was eine energetische Bevorzugung von einzelnen Konformeren nach sich zieht. Durch eine sehr flache Potentialhyperfläche untergeht das Cyanocycloheptan dagegen hochdynamische Pseudorotationsbewegungen in Form einer großamplitudige Bewegung und weist eine Vielzahl energetisch ähnlicher Konformere auf. An diesem System ist insbesondere auch die Qualität quantenchemischer Rechnungen überprüfbar. Die Versteifung eines einzelnen Ringsegments im Cycloheptanon reduziert die Zahl der Konformationen drastisch, schaltet aber die Flexibilität des übrigen Ringes nicht aus. Dieser vollzieht eine Tunnelbewegung, die sich jedoch von der des Cyanocycloheptans unterscheidet. Im letzten Abschnitt werden Cycloheptan und  $\epsilon$ -Caprolactam zusammen behandelt. Die Versteifung durch Verbrückung zweier benachbarter Ringatome führt hierbei zu einem Verhalten, das als „Pseudo-Sechsring“ bezeichnet werden kann.

Die erfolgreiche technische Weiterentwicklung eines breitbandigen Mikrowellenspektrometers ermöglicht also eine tiefere Einsicht in Einflüsse auf dynamische und statische Eigenschaften von zyklischen Molekülen.

Schlagwörter: IMPACT-FT-MW-Spektrometer, Mikrowellenspektroskopie, Rotationsspektroskopie, lineare Polarisation, interne Dynamik, Konformationsvariabilität, großamplitudige Bewegungen, (Hyper-)Feinstruktur, Cycloheptan-Derivate

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Apparatur</b>	<b>7</b>
3.1	Einleitung . . . . .	7
3.2	MW-Spektrometertypen . . . . .	9
3.3	Breitbandanregung mittels Frequenzrampe . . . . .	13
3.3.1	Theoretische Beschreibung der Anregungsphänomene . .	14
3.3.2	Experimentelle Realisierung breitbandiger FT-MW-Spek- trometer . . . . .	21
3.4	Defizite und ungenutzte Potentiale . . . . .	23
3.5	IMPACT-FT-MW-Spektrometer . . . . .	24
3.5.1	Vakuumsystem . . . . .	25
3.5.2	Molekularstrahlquelle . . . . .	25
3.5.3	RF- und HF-Elektronik . . . . .	28
3.5.4	Zeitliche Abfolge des Experiments . . . . .	34
3.5.5	Strahlengang im Freiraum . . . . .	36
3.5.6	Vorteile des IMPACT-Aufbaus . . . . .	39
3.5.7	Nachteile des IMPACT-FT-MW Spektrometers . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Experimentelle Weiterentwicklung des IMPACT-FT-MW Spek- trometers</b>	<b>43</b>
4.1	Nutzung der Linearpolarisation im IMPACT-FT-MW-Spektro- meter . . . . .	44
4.1.1	Vierfach-Steghornstrahler-Antennen . . . . .	46
4.1.2	Schlüsselstellung des Rooftop-Reflektors . . . . .	48

4.1.3	Lineare Polarisation im Jones Matrix Formalismus . . . .	49
4.1.4	Variabilität der Anregungsleistung . . . . .	52
4.2	Ergebnisse . . . . .	54
4.2.1	Netzwerkanalyse des HF-Aufbaus . . . . .	54
4.2.2	Auflösungsvermögen . . . . .	57
4.2.3	Leistungscharakteristik . . . . .	60
4.3	Zusammenfassung . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Molekulare Fragestellung</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Theoretische Beschreibung des Konformationsraums zyklischer Moleküle</b>	<b>67</b>
6.1	Cremer-Pople-Ringfaltungskordinaten . . . . .	68
6.2	Pseudorotation des Cycloheptans . . . . .	73
6.3	Quantenmechanische Beschreibung der Pseudorotationsbewegung	75
<b>7</b>	<b>Heterosubstitution eines Kohlenstoff-Ringatoms</b>	<b>81</b>
7.1	Azepan . . . . .	82
7.1.1	Einfluss intramolekularer Kräfte auf die Konformations- landschaft . . . . .	82
7.1.2	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	84
7.1.3	Experimentelle Durchführung . . . . .	85
7.1.4	Ergebnisse . . . . .	85
7.1.5	Diskussion . . . . .	86
7.2	Oxepan . . . . .	90
<b>8</b>	<b>Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Pseudohalogenfunktion</b>	<b>93</b>
8.1	Cyanocycloheptan . . . . .	93
8.1.1	Einleitung . . . . .	93
8.1.2	Konformationslandschaft . . . . .	94
8.1.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	97
8.1.4	Experimentelle Durchführung . . . . .	99
8.1.5	Ergebnisse . . . . .	100
8.1.6	Diskussion . . . . .	106

<b>9</b>	<b>Substitution einer Methylen- durch eine Carbonylgruppe</b>	<b>113</b>
9.1	Cycloheptanon . . . . .	113
9.1.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	114
9.1.2	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	115
9.1.3	Ergebnisse . . . . .	116
9.1.4	Diskussion . . . . .	120
<b>10</b>	<b>Erhöhte Versteifung durch Elektronen-Delokalisierung</b>	<b>123</b>
10.1	Cyclohepten . . . . .	124
10.1.1	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	124
10.1.2	Experimentelle Durchführung . . . . .	125
10.1.3	Ergebnisse . . . . .	126
10.1.4	Diskussion . . . . .	126
10.2	$\epsilon$ -Caprolactam . . . . .	128
10.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	130
10.2.2	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	130
10.2.3	Ergebnisse . . . . .	130
10.2.4	Diskussion . . . . .	132
10.3	Vergleich . . . . .	136
<b>11</b>	<b>Vergleichende Diskussion</b>	<b>137</b>
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>141</b>
<b>A</b>	<b>Netzwerkanalyse</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Linienlisten des Azepans</b>	<b>145</b>
<b>C</b>	<b>Freiheit-Kofreiheit-Matrizen des Cyanocycloheptans</b>	<b>149</b>
<b>D</b>	<b>Linienlisten des Cyanocycloheptans</b>	<b>153</b>
<b>E</b>	<b>Linienlisten des Cycloheptanons</b>	<b>183</b>
<b>F</b>	<b>Linienliste des Cycloheptens</b>	<b>187</b>
<b>G</b>	<b>Linienliste des <math>\epsilon</math>-Caprolactams</b>	<b>189</b>



# Abkürzungen

A/D	Analog-Digital
ARP	(engl. „adiabatic rapid-passage“)
AWG	Funktionsgenerator (engl. „arbitrary waveform generator“)
B3LYP	Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr; eine quantenchemische Methode
CCSD	Coupled Cluster Singles and Doubles; eine quantenchemische Methode
COBRA	Coaxially oriented beam-resonator arrangement
COMPACT	Compact IMPACT
cp	gepulste Frequenzrampe (engl. „chirped-pulse“)
DDS	direkte digitale Synthese
DUT	Prüfobjekt (engl. „device under test“)
FD	Frequenzdomäne
FP	(engl. „fast-passage“)
FID	freier Induktionszerfall (engl. „free induction decay“)
FIR	fernes Infrarot
FT	Fourier-Transformation
GED	Gaselektronenbeugung
GPS	Globales Positionsbestimmungssystem (engl. „Global Positioning System“)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. „highest occupied molecular orbital“)
I/Q	siehe Quadratur-Amplituden-Modulation (engl. „In-phase/Quadrature-phase“)
IMPACT	In-phase/Quadrature-phase-modulation Passage-acquired-coherence Technique

IR	Infrarot
LAM	großamplitudige Bewegung (engl. „large-amplitude motion“)
LFP	(engl. „linear fast-passage“)
LO	lokaler Oszillator
mmW	Millimeterwelle
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung; eine quantenchemische Methode
MW	Mikrowelle
NIR	nahes Infrarot
NMR	kernmagnetische Resonanz (engl. „nuclear magnetic resonance“)
PES	Potentialhyperfläche (engl. „potential energy surface“)
QAM	Quadratur-Amplituden-Modulation
RAS	Reduziertes Achsensystem (engl. „reduced axis system“)
RF	Radiofrequenz
RP	(engl. „rapid-passage“)
SMA	Sub-Miniature-A (Steckertyp)
SS	(engl. „short stimulus“)
TD	Zeitdomäne (engl. „time-domain“)
TDR	Zeitbereichsreflektometrie (engl. „Time-Domain Reflectometry“)
TTL	Transistor-Transistor-Logik
TWT-A	Wanderfeldröhren-Verstärker (engl. „Travelling Wave Tube-Amplifier“)
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (engl. „visible“)
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (engl. „valence shell electron pair repulsion“)

# Kapitel 1

## Einleitung

Häufig sind die räumlichen Strukturen kleiner organischer molekularer Systeme bereits mit chemischer Intuition erfassbar. Umso größer ist der Antrieb zur Aufklärung von Phänomenen, die dieser Intuition widersprechen oder gänzlich unerwartetes Verhalten zeigen. Als 1946 die experimentell bestimmten Entropie und Wärmekapazität des Cyclopentans [1, 2] veröffentlicht wurden, waren diese im Widerspruch mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik – die Experimente zeigten zu große Werte. Dies stand in direktem Gegensatz zu den erwarteten Werten auf Basis der Freiheitsgrade des Moleküls. Nach intensiven Studien konnten Kilpatrick et al. [3] schließlich zeigen, dass die sogenannte Pseudorotationsbewegung eine vollständige Erklärung liefert. Dieses Phänomen beschreibt eine großamplitudige Deformationsschwingung, die sich wie eine freie Rotation eines Teilchens auf einem Ring verhält. Entsprechend lassen sich die thermodynamischen Daten besser als ein weiterer Rotationsfreiheitsgrad anstelle einer Vibration interpretieren. Der Grund für ein solches Verhalten liegt in dem Zusammenspiel von Ringspannung und repulsiven Wechselwirkungen vicinaler Wasserstoffatome. Für die meisten zyklischen Alkane wirken diese in die gleiche Richtung und sind z. B. verantwortlich für die sehr stabile Sesselkonformation des Cyclohexans. Im Fall des Cycloheptans dagegen lässt sich keine solche stark favorisierte Struktur generieren, indem die Ringatome alternierend gegeneinander verkippt werden. Aus diesem Grund scheint auch für Cycloheptan eine Pseudorotationsbewegung ähnlich dem Cyclopentan möglich. Ein eindeutiger experimenteller Beweis für oder gegen diese These fehlt allerdings nach über fünfzig Jahren seit den ersten Experimenten

immer noch.

Die Pseudorotation in Cycloheptan wurde mit einer Vielzahl unterschiedlicher experimenteller Techniken untersucht. Die potentielle Anwesenheit mehrerer energetisch ähnlicher Konformationen stellt für viele Methoden jedoch eine unüberwindbare Hürde dar, da eine Abgrenzung von den durch Pseudorotation hervorgerufenen Effekten kaum möglich ist. Versuche, die Dynamik durch Herabkühlen auf Temperaturen von unter  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  auszufrieren, scheiterten in diversen Untersuchungen mittels kernmagnetischer Resonanz (NMR) [4]. Lediglich in substituierten Cycloheptanmolekülen konnten Nachweise für großamplitudige Bewegungen zweifelsfrei mit NMR gewonnen werden [5,6]. Das erste interpretierbare Ergebnis lieferte eine rotationsaufgelöste Raman-spektroskopische Messung an gasförmigem Cycloheptan [7], dessen Spektrum dem eines symmetrischen Rotors entspricht. Allerdings wird auch explizit von einer über unterschiedliche Konformationen und Vibrationszustände gemittelten Struktur berichtet, sodass erneut nicht zwischen Dynamik und Konformationsvariabilität unterschieden werden konnte. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Gas-elektronenbeugungs (GED)-Experimente [8], in denen das Beugungsmuster als Kombination zweier Konformationen auf Basis einfacher Kraftfeldrechnungen interpretiert wurde. Folgende quantenchemische Rechnungen und molekülmechanische Arbeiten [4,8–12] beschäftigten sich daraufhin im Wesentlichen mit den relativen Energien unterschiedlicher Konformationen, weniger jedoch mit der Pseudorotation.

In der Arbeit von Bocian [4] heißt es auf die schwierige experimentelle Handhabung über die Dynamik des Cycloheptans Bezug nehmend: „Microwave data on simple seven-membered ring systems would be most helpful since they should show both different conformations and the presence of relatively low-frequency vibrations.“ Der Grund hierfür liegt in den experimentellen Vorteilen der Mikrowellenspektroskopie gegenüber anderen spektroskopischen Methoden. In der wechselwirkungsfreien Umgebung der isolierten Bedingungen im Überschall-Molekularstrahl treten keinerlei Lösungsmittelleffekte auf und Linienbreiten sind nicht durch Stoß- oder Dopplerverbreiterung beeinflusst. Es können so auch (Hyper-)Feinstrukturen der molekularen Rotationsübergänge direkt aufgelöst werden. Die experimentellen Aufbauten sind zudem durch direkte Synthese oder Phasenregelschleifen an GPS-synchronisierten Atomuhren hochprä-

zise, Quellen sind kohärent, monochromatisch und modenrein. Aus diesem Grund entfallen Frequenzmarker (Etalon) oder Kalibrierungen, die die Genauigkeit der Methode begrenzen würden. So ist eine Einsicht in die grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften und Prozesse von molekularen Materiebausteinen möglich. Beispielhaft seien physikalische Grundlagenstudien an diatomaren Molekülen zur Aufklärung des elektrischen Dipolmoments des Elektrons oder der zeitlichen Variation der Naturkonstanten genannt. Auf der anderen Seite können auch (bio-)chemische Fragestellungen wie Lösungsmittelleffekte direkt anhand von stufenweise größeren Clustern [13] behandelt werden. Die wesentliche Stärke der Mikrowellenspektroskopie liegt aber in der tiefen Einsicht in die chemische Bindung, intramolekulare Wechselwirkungen [14] und Dynamiken [15, 16]. Die hohe Auflösung lässt eine zweifelsfreie Zuordnung und Trennung von überlagernden Effekten wie Quadrupolkopplungen, Tunnelbewegungen, Spin-Rotations-Kopplungen oder Vibrationsanregungen zu. Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit die hochauflösende Mikrowellenspektroskopie zur Untersuchung unterschiedlicher Cycloheptan-Derivate verwendet.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile, einen technisch apparativen, einen chemisch experimentellen. Für die mikrowellenspektroskopischen Messungen steht das „In-phase/Quadrature-phase-modulation Passage-acquired-coherence Technique“-Fourier-Transform-Mikrowellen (IMPACT-FT-MW)-Spektrometer, ein breitbandiges und hochauflösendes Gerät, zur Verfügung. Dieses zeigt allerdings Intensitätsnachteile gegenüber Resonatortechniken, was den Anwendungsbereich eingrenzt. Eine Lösung in Form eines neuartigen eigens entwickelten Designs, das auf der Ausnutzung der Polarisationsrichtung der Mikrowellenstrahlung in dem Bereich der Interaktion mit dem Molekularstrahl beruht, wird zunächst auf Basis des bestehenden Aufbaus entwickelt und die Umsetzung beschrieben. Hierdurch ist auch die Verwendung eines leistungsstarken Röhrenverstärkers möglich, der auch die Untersuchung nur schwach polarer Moleküle erlaubt. Zudem wird die Empfindlichkeit bei Empfang des molekularen Signals durch Wegfall dämpfender Komponenten verbessert, ohne die bisherigen Vorteile des IMPACT-Designs aufgeben zu müssen.

Im Anschluss an die apparativen Arbeiten werden die konformationischen und dynamischen Eigenschaften unterschiedlicher Cycloheptanderivate mit Hilfe

der Mikrowellenspektroskopie untersucht. Unterstützend werden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Bei den studierten Systemen handelt es sich zunächst um die Heterozyklen Azepan und Oxepan sowie das exozyklisch substituierte Cyanocycloheptan, die eine große Konformationsvariabilität aufweisen. Das folgende Cycloheptanon stellt den Übergang zu den sehr starren Systemen  $\epsilon$ -Caprolactam und Cyclohepten dar, besitzt aber eine außergewöhnliche Pseudorotationsbewegung, die vom Cyanocycloheptan abweichende Symmetrie beinhaltet. Schließlich werden vergleichende Rückschlüsse auf die konformationischen und dynamischen Eigenschaften des Cycloheptanmoleküls angestellt, wie es 1975 bereits von Bocian angeregt wurde.

# Kapitel 2

## Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll das vor Kurzem neu entwickelte „In-phase/Quadrature-phase-modulation Passage-acquired-coherence Technique“-Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer (im Folgenden kurz IMPACT-FT-MW-Spektrometer genannt) durch eine eigens entwickelte Anwendung von Hochfrequenzelektronikkomponenten zur Erzeugung linear polarisierter Mikrowellenstrahlung für die Verwendung eines Hochleistungsverstärkers mit bis zu zwei Kilowatt Ausgangsleistung unter gleichzeitiger Erhöhung der Auflösung und Empfindlichkeit weiterentwickelt werden. Im Anschluss soll die Leistungsfähigkeit in der Untersuchung komplexer molekularer Systeme in den isolierten Bedingungen eines Überschall-Molekularstrahls verwendet werden. Aufgrund ihrer konformatorischen Vielfalt wurden verschiedene organische Moleküle mit siebengliedrigen Ringstrukturen ausgewählt, deren Studium die Vorteile der Breitbandspektroskopie mit hohen Anforderungen an das Auflösungsvermögen erfordert. In Kombination mit quantenchemischen Rechnungen sollen neben den räumlichen Strukturen der Moleküle vor allem auch hochpräzise Informationen über eventuell auftretende Quadrupol-Kopplungen und großamplitudige Bewegungen gewonnen werden, für deren Erforschung hochauflösende und hochpräzise Messungen erforderlich sind.



# Kapitel 3

## Apparatur

### 3.1 Einleitung

Die hochauflösende spektroskopische Untersuchung molekularer Systeme wird über nahezu den gesamten spektralen Bereich des elektromagnetischen Spektrums durchgeführt. Dabei lassen sich (teils überlappende) charakteristische Bereiche anhand der den Spektren zugrunde liegenden quantenmechanischen Prozesse definieren, die auf die Separation der molekularen Wellenfunktion  $\Psi$  zurückzuführen sind:

$$\Psi = \Psi_{\text{trans}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{el}}. \quad (3.1)$$

Aus der Separation folgt für die Energie eines Moleküls:

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}, \quad (3.2)$$

weshalb die einzelnen Beiträge im Spektrum auch unabhängig behandelt werden können, solange es nicht zu Kopplungen zwischen diesen kommt. Entsprechend setzt sich das Energiespektrum aus diesen Beiträgen zusammen, wobei die Translation als Freiheitsgrad in der Spektroskopie nicht berücksichtigt wird, sondern nur indirekt in Linienbreiten oder Dopplerverschiebungen eingeht. In Abbildung 3.1 sind qualitativ die Übergänge zu den oben aufgeführten Prozessen dargestellt.

Rotatorische Übergänge finden im Bereich der Mikrowellen (MW), Millimeterwellen (mmW) bis ins ferne Infrarot (FIR) statt. Typische Wellenlängen dieses Bereichs liegen zwischen 0,3 mm und 30 cm [17, S. 1]. Elektromagnetische

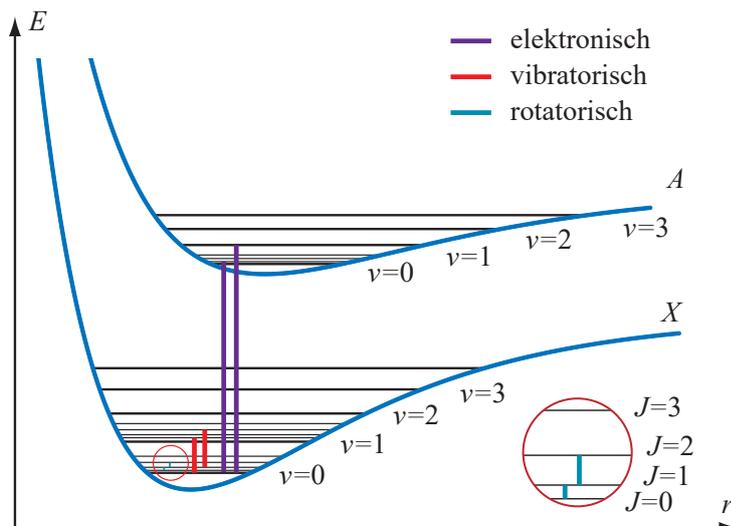


Abbildung 3.1: Qualitative Auftragung der Energiezustände eines Moleküls und darin stattfindender Übergänge der Rotation, Vibration und elektronischen Anregung.

Strahlung aus dem Bereich des fernen Infrarots bis in das nahe Infrarot (NIR) (700 nm–0,3 mm) entspricht den Energieunterschieden vibratorischer Energieniveaus. Elektronische Übergänge treten schließlich im sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Spektralbereich auf [18, S. 52]. Entsprechend erfolgt eine Einteilung in Rotations-, Vibrations- und Elektronenspektroskopie, die in analoger Weise mit ihren Frequenzbereichen als MW-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie bezeichnet werden.

Einhergehend mit den rasanten technischen Entwicklungen drahtloser Kommunikationstechnik, Radars und elektronischer Kriegsführung ist in den vergangenen Jahrzehnten die Verfügbarkeit von Hochfrequenzelektronikbauteilen, insbesondere jenseits der etablierten Frequenzbänder bis 18 GHz, massiv angestiegen, während es durch Massenproduktion, Automatisierung und Miniaturisierung zu einer gleichzeitigen Kostensenkung kam. Zusätzlich wurden in zunehmendem Maße immer breitbandigere Schaltungen und Bauteile entwickelt. Entsprechend wurden im gleichen Zeitraum immer neue Techniken auf dem Gebiet der Rotationsspektroskopie experimentell umgesetzt [19, S. 723], für die diese Bauteile als Quellen und Detektoren unverzichtbar sind.

Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die grundlegenden Mikrowellen-Spektrometertypen gegeben werden, die in den aktuellen Stand der Technik endet. Daran anknüpfend wird die Methode der breitbandigen Anregung mittels Frequenzrampe (auch „chirp“ (cp) oder „fast-passage“ (FP) oder „rapid pas-

sage“ (RP)) detaillierter ausgeführt und schließlich die instrumentelle Umsetzung und Weiterentwicklung anhand des „In-phase/Quadrature-phase-modulation Passage-acquired-coherence Technique“- oder kurz IMPACT-FT-MW-Spektrometers ausführlich dargelegt. Der Fokus soll hierbei auf dem Zusammenspiel der Pulserzeugung, der Interaktion mit der zu untersuchenden Substanz im Freiraum und der anschließenden Detektion des molekularen Signals liegen. Vorteile und Nachteile sollen aufgezeigt und anhand von real gemessenen Signalen demonstriert werden. Dies dient als Basis für die im folgenden Kapitel ausgeführten Modifikationen des Experiments durch Nutzung linear polarisierter MW-Strahlung und soll ein Verständnis des zugrunde liegenden Messaufbaus liefern.

## 3.2 MW-Spektrometertypen

Eine generelle Unterteilung der experimentellen Aufbauten zur Rotationsspektroskopie kann über die Erfassungsdomäne des Messsignals getroffen werden. In der Vergangenheit wurde ausschließlich in der Frequenzdomäne (FD) gearbeitet, d. h. mit dem Durchstimmen monochromatischer Strahlung bei gleichzeitiger Erfassung der transmittierten Leistung. Diese Absorptionsmessungen stellen in der mmW- und sub-mmW-Spektroskopie aufgrund der geringen Verfügbarkeit von geeigneter Elektronik, insbesondere von Leistungsverstärkern und A/D-Wandlern mit entsprechender Abtastrate, weiterhin den Standard dar [20, S. 385]. In der MW-Spektroskopie hat sich dagegen fast exklusiv die Messung in der Zeitdomäne (TD) etabliert. Dabei wird die molekulare Probe einem Strahlungspuls ausgesetzt und zeitaufgelöst die Antwort des Systems in Form von emittierter Strahlung analog zur NMR als freier Induktionszerfall (FID) erfasst. Durch Fourier-Transformation (FT) wird daraus das Signal in der Frequenzdomäne gewonnen [19, S. 724].

Anfänglich wurde die MW-Spektroskopie ausschließlich an stationären Gasen durchgeführt, die sich entweder in Messzellen oder Hohlleitern befanden. Die Wechselwirkung der MW mit den Molekülen erfolgte darin und wurde als Abschwächung der eingestrahlten Leistung als Funktion der Frequenz detektiert (vgl. Abbildung 3.2a und b). Da die Messtemperatur typischerweise in Abhängigkeit vom Dampfdruck der zu messenden Substanz zwischen  $-196\text{ °C}$

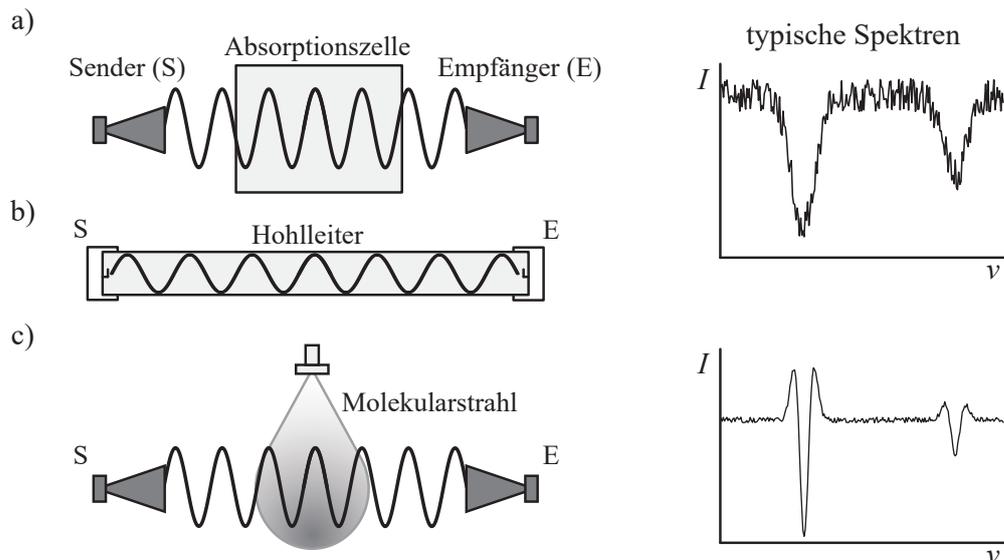


Abbildung 3.2: Schemata von Frequenzdomäne MW-Spektrometern; die Transmission durch a) statische Gaszellen, b) Hohlleiter oder c) Molekularstrahlen wird als Funktion der eingestrahnten Frequenz detektiert und ergibt direkt die Rotationspektren (rechts).

(flüssiger Stickstoff) und einigen  $100^\circ\text{C}$  liegt, sind die Besetzungsdifferenzen der beteiligten Rotationsniveaus  $N_i$  gemäß der Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3.3)$$

sehr gering. Zudem sind auch energetisch höher liegende Rotationsniveaus merklich populiert und unter Umständen Vibrationen angeregt, was zu einer großen Zustandssumme führt. Hieraus folgt unmittelbar, dass ein Spektrum aus sehr vielen Übergängen geringer Intensität erhalten wird, wodurch die Aufnahme und Auswertung der Spektren komplexer, d. h. größerer und flexibler Moleküle, schwierig macht [20, S. 394]. Durch Stöße mit der Wand und unter den Molekülen sind die Zustände zudem sehr kurzlebig d. h. relaxieren schnell. Die Stoßverbreiterung verhindert sehr hochauflösende Spektren und Fein- oder Hyperfeinstrukturen der Übergänge können häufig nicht aufgelöst werden. In der großen Informationsdichte liegt gleichzeitig der Vorteil der Spektroskopie an statischen Gasen, da sie ggf. auch Aussagen über das Verhalten und die Dynamik der Moleküle bei hohen Temperaturen zulässt. Aus diesem Grund werden weiterhin Messungen an Gasen in Gasmesszellen [21] und in Hohlleitern [22] durchgeführt, wenngleich die Untersuchung mit fortschrittlicherer Elektronik mittels „fast passage“ in der Zeitdomäne erfolgt.

Wird ein Analyt-Trägergas-Gemisch in einem Überschall-Molekularstrahl in ein Hochvakuum expandiert, kühlen die internen Freiheitsgrade der Moleküle adiabatisch auf einige bis einige zehn Kelvin ab. Hierdurch verändern sich die Besetzungsverhältnisse zugunsten energetisch niedriger Zustände. Der zuvor gegebenen Begründung folgend sind in diesem Fall Zustandssummen klein, Vibrationen nicht angeregt und Besetzungsdifferenzen groß. Zusammengenommen bewirkt dies ein Spektrum von nur wenigen aber starken Übergängen aus den untersten Energieniveaus heraus, das leichter zu interpretieren ist. Aus diesem Grund haben sich Molekularstrahlexperimente auch in einer Vielzahl anderer Gasphasen-spektroskopischer Methoden durchgesetzt. Insbesondere in der mmW-Spektroskopie sind Absorptionsexperimente an kontinuierlichen Molekularstrahlen auch weiterhin verbreitet [23, 24]. Eine detaillierte Beschreibung einer Vielzahl von Frequenzdomänen-Spektrometern an statischen Gasen ist in [20, S. 387-394] und an Molekularstrahlen in [20, S. 394-400] gegeben.

Durch die Verfügbarkeit ausreichend schneller Elektronik wurde in Analogie zur NMR-Spektroskopie eine Anregung mittels kurzer MW-Pulse im sogenannten „short stimulus“ (SS) realisiert. Dieser kann sowohl an statischen Gasen [25] (vgl. Abbildung 3.3a und b) wie auch an Molekularstrahlen zur Polarisierung eingesetzt werden. Die Verwendung eines Fabry-Pérot-Resonators zur Amplitudenerhöhung der Mikrowellenstrahlung des Festfrequenzpulses durch Balle und Flygare [26] stellt einen Meilenstein in der Weiterentwicklung der MW-Spektrometer in Richtung größerer Empfindlichkeit und Genauigkeit dar (vgl. Abbildung 3.3c). Zum einen kann das molekulare Ensemble des Molekularstrahls maximal polarisiert werden, wobei die starke Abkühlung der Moleküle Besetzungsdifferenzen und kleinere Zustandssummen ermöglicht. Zum anderen wird auch die Amplitude der molekularen Antwort passiv vom Resonator erhöht. Eine Begrenzung der Auflösung des Spektrometers ist im Wesentlichen durch die begrenzte Aufenthaltsdauer der Moleküle im aktiven Bereich des Resonators bedingt.

Die logische Weiterentwicklung des Fabry-Pérot-Resonator-basierenden Impuls-MW-Spektrometers stellt die koaxiale Anordnung des Molekularstrahls mit der Resonatorachse als „coaxially oriented beam-resonator arrangement“ (COBRA)-FT-MW-Spektrometer [27, 28] dar, die einen optimalen Überlapp von Strahlungsfeld und Moleküldichte bewirkt und maßgeblich die Aufenthaltsdauer im

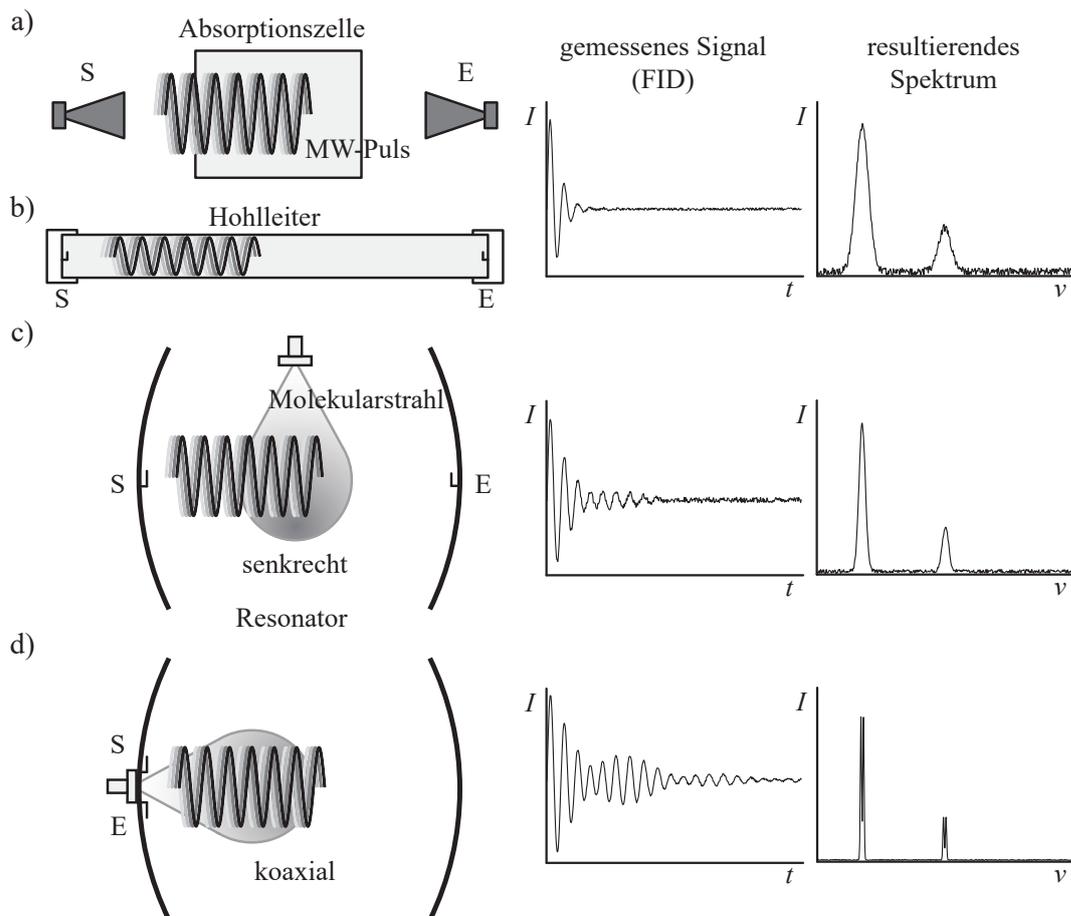


Abbildung 3.3: Schemata von Zeitdomäne MW-Spektrometern; die molekulare Antwort (FID) wird nach einer Festfrequenzpuls-Anregung in a) einer statischen Gaszelle, b) einem Hohlleiter, c) einem Molekularstrahl im Resonator bei senkrechter Einstrahlachse und d) einem zur Einstrahlrichtung (Resonatorachse) koaxialen Molekularstrahl erhalten und in der Zeitdomäne erfasst (links). Durch Fourier-Transformation (FT) wird das Spektrum in der Frequenzdomäne erhalten (rechts).

Resonator erhöht. Auflösungen von unter 6 kHz bei Signalgenauigkeiten von ca. 0,3 kHz können so erreicht werden (vgl. Abbildung 3.3d). Einziger Nachteil aller Resonator-basierenden Spektrometer ist die geringe Bandbreite pro Einzelmessung von typischerweise 1 MHz, die in der hohen Güte des Resonators ( $Q = \nu/\Delta\nu \approx 200000 - 20000$ ) begründet ist. Dies macht die Aufnahme größerer Spektralbereiche unter Umständen sehr mühselig und zeitraubend, insbesondere wenn nur vage Kenntnis über die spektrale Lage der Übergangsfrequenz besteht. Des Weiteren ist die Zuordnung und Interpretation komplexerer oder sehr dichter Spektren auf Basis nur schmaler Ausschnitte aus dem Spektrum ohne weite Übersicht häufig unsicher. Die genannten Vorteile

überwiegen jedoch im Allgemeinen die Nachteile, weshalb COBRA-FT-MW-Spektrometer weiterhin die am häufigsten eingesetzten Typen sind.

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der MW-Spektrometer liegt in der Verwendung von sehr breitbandigen Frequenzrampen, die die Anregung aller Rotationsübergänge des überstrichenen Intervalls auf einem Mal ermöglichen. Zuerst wurde ein solches Spektrometer 2006 von Pate et al. [29,30] veröffentlicht. Seit dem wurden zahlreiche Nachbauten, Weiterentwicklungen und instrumentell stark abweichende Instrumente errichtet und die Mikrowellenspektroskopie erlebt eine Renaissance. Nachdem mit der Entwicklung der Laser (nach vorheriger Einführung der MASER-Technologie) viele Forschergruppen ihren Schwerpunkt von der Mikrowellenspektroskopie zur Laserspektroskopie verlagerten, kehrt sich dieser Trend aktuell um. In zunehmendem Maße etablieren sich ehemalige und neue spektroskopisch arbeitende Gruppen im Bereich der breitbandigen Mikrowellenspektroskopie.

### 3.3 Breitbandanregung mittels Frequenzrampe

Die Fourier-Transform-MW-Spektroskopie war bis 2006 durch die Verwendung von Festfrequenzpulsen zur Anregung des molekularen Ensembles und darüber hinaus durch den Einsatz von Resonatoren eine sehr schmalbandige Methode. In einem Einzelexperiment konnten in Abhängigkeit von der Resonatorgüte lediglich Frequenzbereiche von einem Megahertz Breite zugleich erfasst werden. Die Aufnahme eines vollständigen Spektrums erfordert deshalb ein schrittweises Durchstimmen der Quelle und des Resonators, was unter Umständen sehr zeitaufwändig ist. Dabei sind Schrittweiten kleiner als die Modenbreite des Resonators, da sonst Signale überlaufen werden können und nicht oder nur sehr schwach detektiert werden. Einen Alternativansatz bietet die Anregung mit einer kurzen Frequenzrampe (häufig als „chirp“ bezeichnet) im sogenannten „linear fast passage“ (LFP) Regime.

Bereits 1974 wurde von McGurk, Schmalz und Flygare [31] die Anregung mittels FP theoretisch und experimentell an einem Stark-Verschiebungs-Spektrometer berichtet. Anstelle einer Frequenzrampe wird eine zeitlich gegenüber der Relaxationszeit des anzuregenden Übergangs kurze Spannungsrampe an den Stark-Elektroden verwendet, welche die Resonanzfrequenz mit dem mo-

lekularen Übergang durch Starkeffekt-Verschiebung überstreicht. Dabei können Übergänge genauso effektiv angeregt werden wie mit „ $\pi/2$ “-Pulsen in der „short-stimulus“ (SS)-Anregung. Diese Erkenntnis stellt die Basis der modernen MW-Breitbandspektrometer dar. Die Grundlagen der Technik sollen im Folgenden erklärt und ihre experimentelle Realisierung dargelegt werden.

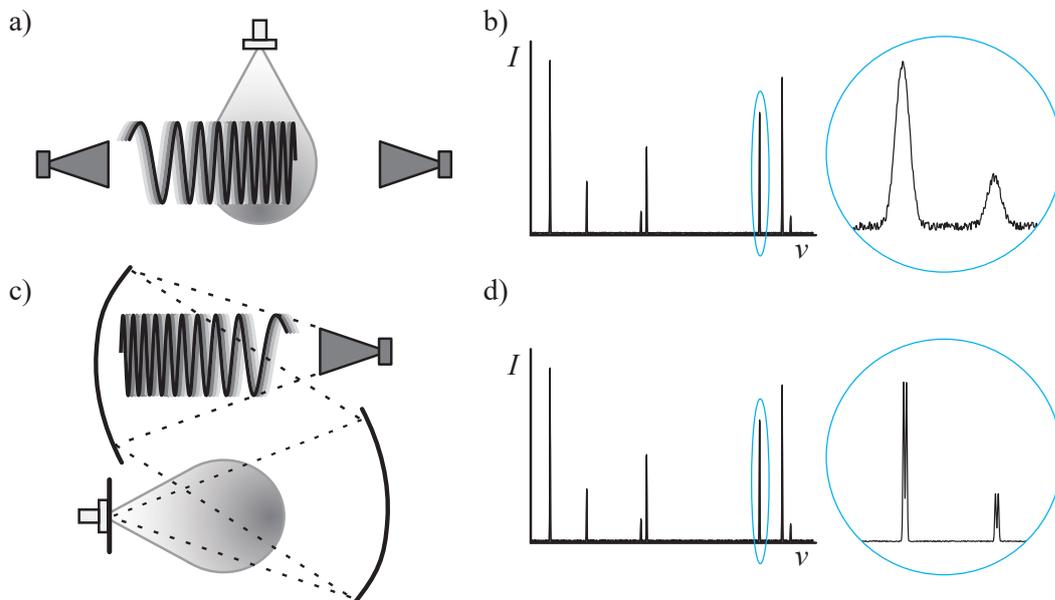


Abbildung 3.4: Schemata von „fast-passage“ MW-Spektrometern, die Anregung erfolgt mittels Frequenzrampe; a) zwei-Antennen-Aufbau mit senkrechtem Molekularstrahl b) mit gering aufgelösten breitbandigen Spektren; c) quasi-koaxiale Anordnung von MW-Ausbreitungsrichtung und Molekularstrahl wie im IMPACT-FT-MW-Spektrometer realisiert d) mit hoch aufgelösten breitbandigen Spektren.

### 3.3.1 Theoretische Beschreibung der Anregungsphänomene

Mittels Dichtematrix-Formalismus kann eine analytische Beschreibung der makroskopischen Polarisation  $\mathbf{P}$  als Folge einer Anregung durch ein externes elektromagnetisches Feld  $\mathbf{E}$  als sogenannte „optische Bloch-Gleichungen“ hergeleitet werden. Eine vollständige, schrittweise Beschreibung für eine Vielzahl mikrowellenspektroskopischer Situationen ist in [32] gegeben. Die für den Fall der Anregung mittels FP im Freiraum geltenden Annahmen und Ergebnisse sollen an dieser Stelle ausgeführt werden. Eine Grundannahme der Behandlung ist ein Zweiniveau-System der Zustände  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$ , das repräsentativ für die von der Frequenzrampe abgedeckten Rotationsübergänge steht. Es erfolgt

eine Anregung mit dem Feld der zeitabhängigen, entlang  $\mathbf{e}_g$  linear polarisierten Frequenzrampe

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_{g,ab}^{(e)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_g \cos \left( \omega_{ab}^{(e)}(t)t + \theta_{ab}^{(e)}(t) - k_{ab}^{(e)}(t)y \right), \quad (3.4)$$

mit der Feldamplitude  $\mathcal{E}_{g,ab}^{(e)}$  am Ort  $\mathbf{r}$ . Die Frequenz  $\omega_{ab}^{(e)}$  verläuft von einer Startfrequenz  $\omega_{ab}^{(i)}$  mit einer Verstimmrate  $\alpha$  innerhalb der Pulsdauer  $\tau$  als

$$\omega_{ab}^{(e)}(t) = \left( \omega_{ab}^{(i)} + \alpha t \right). \quad (3.5)$$

Die letzten beide Terme in Gleichung 3.4 berücksichtigen die initiale und die sich mit dem Anstieg der Frequenz verändernde Phasenlage der Frequenzrampe, deren Ortsabhängigkeit in Ausbreitungsrichtung  $y$  ebenfalls eingeht. Häufig wird Gleichung 3.4 stark vereinfacht als

$$\mathbf{E} = 2\mathcal{E} \cos \left( \omega_i t + \frac{1}{2} \alpha t^2 \right) \quad (3.6)$$

oder in ähnlicher Form verwendet [33,34].

Die Reaktion des molekularen Systems auf die Frequenzrampe lässt sich am besten im Bild der Bloch-Sphären beschreiben. Unter Ausnutzung der geometrischen Interpretation der Bloch-Gleichungen als Präzession des Bloch-Vektors  $\Theta$  um den Vektor  $\Omega$  im realen, dimensionslosen Raum der Feynman-Vernon-Hellwarth Repräsentation [32, S. 727] können die Phänomene des LFP, der optimalen Polarisation unter „ $\pi/2$ -Bedingungen“ und die Überpolarisation im sogenannten „adiabatic rapid-passage“ (ARP)-Regime veranschaulicht werden:

$$\frac{\partial}{\partial t'} \Theta'(\mathbf{r}', t') = \Omega'(\mathbf{r}', t') \times \Theta'(\mathbf{r}', t') - \mathbf{T} \cdot [\Theta'(\mathbf{r}', t') - \Theta^{(0)}] \quad (3.7)$$

$$\Theta^{(0)} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ w^{(0)ab} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$$\Omega'(\mathbf{r}', t') = \begin{pmatrix} x'_{ab}(\mathbf{r}', t') \\ 0 \\ \Delta\omega_{ab} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{T} \equiv \begin{pmatrix} \gamma_{ab} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_{ab} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Entlang der Achsen  $u_{ab}$  und  $v_{ab}$  sind die Kohärenzen aufgetragen,  $w_{ab}$  ist die Besetzungsdifferenz.  $\gamma_{ab}$  und  $\zeta_{ab}$  sind die Relaxationsraten der Kohärenz und der Besetzung.

Das Ausgangsbild zeigt den Bloch-Vektor zusammen mit dem Treib-Vektor (engl. „driving vector“) dicht an der  $w$ -Achse. Der Bloch-Vektor vollzieht eine sehr schnelle Präzession um den Treib-Vektor, solange die Frequenz des Anregungspulses  $\omega_{ab}^{(e)}$  weit von der Übergangsfrequenz  $\omega_{ab}$  entfernt ist (vgl. Abbildung 3.5).

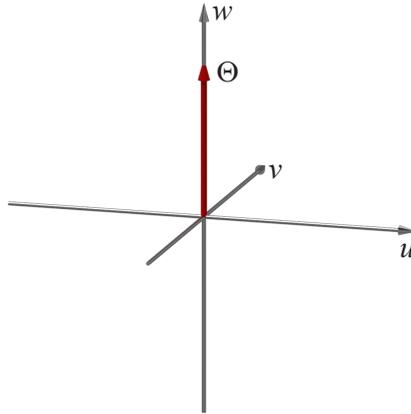


Abbildung 3.5: Ausgangszustand des Experiments im Bloch-Vektor-Bild. Die Besetzung entspricht dem thermischen Gleichgewicht, es besteht keine Kohärenz zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$ .

Besteht eine starke Kopplung zwischen  $x_{ab}(t)$  und dem elektromagnetischen Feld, ist der Bloch-Vektor stark an den Treib-Vektor gebunden und folgt diesem bei Durchqueren der Frequenzrampe durch die Resonanzfrequenz. Dieser Fall wird als „adiabatic rapid passage“ (ARP)-Regime bezeichnet. Unter Vergrößerung des Winkels  $\vartheta$  zwischen der  $w$ -Achse und dem Treib-Vektor folgt der Bloch-Vektor mit schneller Präzession (vgl. Abbildung 3.6). Den Grenzfall stellt eine vollständige Richtungsumkehr, d. h. Drehung von  $\vartheta = 0$  bis  $\vartheta = \pi$ , dar, der einer vollständigen Populationsinversion entspricht ( $w_{ab} = -w_{ab}^{(0)}$ ) und nahezu keine Kohärenz aufweist. Das entsprechende Bild ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

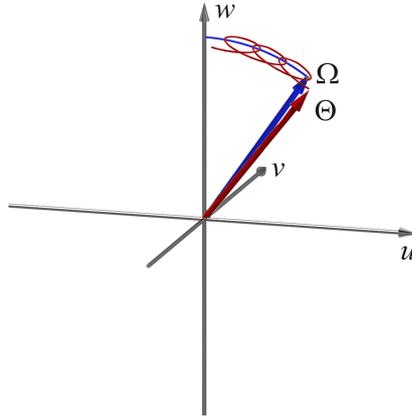


Abbildung 3.6: Starke Kopplung von  $x_{ab}$  mit dem elektromagnetischen Feld im Bloch-Vektor-Bild. Der Bloch-Vektor präzessiert eng um den Treib-Vektor und folgt diesem.

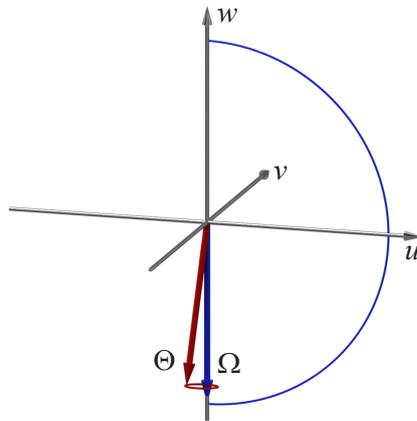


Abbildung 3.7: Zustand des Experiments nach Anregung im ARP-Regime im Bloch-Vektor-Bild. Die Besetzungsdifferenz entspricht dem inversen des thermischen Gleichgewichts, es besteht nahezu keine Kohärenz zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$ .

Wenn die Kopplung zwischen  $x_{ab}(t)$  und dem elektromagnetischen Feld geringer ist, wird die Präzessionsbewegung nahe der Resonanzfrequenz sehr langsam und der Bloch-Vektor ist nur schwach an den Treib-Vektor gebunden, wie in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Hierdurch folgt  $\Theta$  kaum der Bewegung von  $\Omega$ , d. h.  $d\vartheta/dt \gg \Omega_{ab}(t)$ , und die Besetzungsdifferenz wird kaum verändert. Die resultierende Kohärenz, die sich durch eine weiter geöffnete Präzession um  $w$  äußert, bewirkt eine makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$ , die zu einem messbaren Signal führt.

Die vollständige Behandlung der Anregung mit Gleichung 3.4 führt nach diversen Schritten [32, S. 778–784] zu der makroskopischen Polarisation  $\mathbf{P}$  eines Volumenelements mit der Teilchendichte  ${}^1N$  in Folge der Anregung. Allgemein

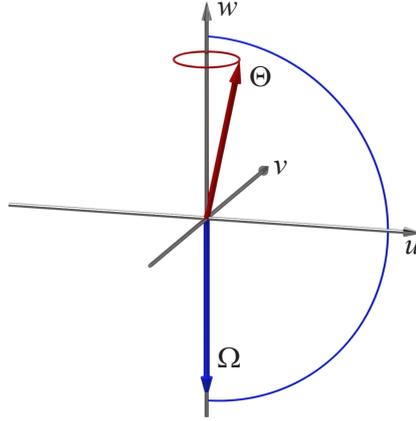


Abbildung 3.8: Zustand des Experiments nach Anregung im LFP-Regime im Bloch-Vektor-Bild. Die Besetzungsdifferenz entspricht nahezu dem thermischen Gleichgewicht, die Kohärenz zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  ist als (geringe) makroskopische Polarisation messbar.

ist die Polarisation gegeben durch

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = {}^1N(\mathbf{r}, t)\hbar\kappa_{ab} \left[ u_{ab}(\mathbf{r}, t) \cos \left( \omega_{ab}^{(e)}t + \theta_{ab}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y \right) - v_{ab}(\mathbf{r}, t) \sin \left( \omega_{ab}^{(e)}t + \theta_{ab}^{(e)} - k_{ab}^{(e)}y \right) \right] \quad (3.11)$$

$$\kappa_{ab}^2 = \frac{\mu_{ab}\mu_{ba}}{\hbar^2}, \quad (3.12)$$

wobei die Werte  $u_{ab}$  und  $v_{ab}$  die Kohärenzterme sind. Der explizite Fall der FP-Anregung am Molekularstrahl ergibt für die Moleküle mit der Geschwindigkeit  $v$

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = & {}^1N(\mathbf{r}, t)\hbar\kappa_{ab}x_{ab}(\mathbf{r})w_{ab}^{(v)}\sqrt{\frac{\pi}{2}}e^{-\gamma_{ab}\left(t-\tau-\frac{y}{c_g^{(e)}}\right)} \\ & \times \left[ \mathcal{E}_i \cos \left( \omega_{ab}^{(v)}t + \theta_{ab}^{(i)} - \frac{\alpha}{2}\tau^2 - \Delta\omega_{ab}(\tau)\tau - k_{ab}^{(v)}y \right) \right. \\ & \left. + \mathcal{E}_r \sin \left( \omega_{ab}^{(v)}t + \theta_{ab}^{(i)} - \frac{\alpha}{2}\tau^2 - \Delta\omega_{ab}(\tau)\tau - k_{ab}^{(v)}y \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Darin ist die Rabi-Frequenz  $x_{ab} = \kappa_{ab}\mathcal{E}_{ab}^{(e)}$  von der Anregungsfeldstärke und den Übergangsdipolmomenten  $\mu_{ab}$  bzw.  $\mu_{ba}$  sowie dem relativen Besetzungsverhältnis  $w_{ab}^{(v)}$  abhängig.  $\Delta\omega_{ab}$  bezeichnet die Abweichung der Frequenz des anregenden Feldes zur Übergangsfrequenz  $\omega_{ab}$ . Auch diese Gleichung kann ver-

einfacht dargestellt werden [33]:

$$P \approx \frac{2|\mu_{ab}|^2 \mathcal{E} \Delta N_0}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sin(\omega_0 t + \phi). \quad (3.14)$$

Um aus der Polarisation das molekulare Signal zu erhalten, wird über die Gesamtheit der Volumenelemente summiert. Das bedeutet, dass die Maxwell'schen Gleichungen über den gesamten Interaktionsbereich von Molekularstrahl und Mikrowellenfeld integriert werden. Hierbei können glücklicherweise die Lösungen für den zylindrischen Hohlleiter aus [32, S. 784 f.] verwendet werden, da die Feldverteilung ebenfalls als Gauß'sches Strahlenbündel mit

$$U_0^2 = \frac{2}{w_0^2 \pi} \quad (3.15)$$

angenommen werden kann. Der Radius  $R$  entspricht dann dem effektiven Radius  $w_0$  analog zu Kapitel 3.5.5. Die Begrenzung des Volumens erfolgt über die Länge des Interaktionsbereichs  $L$ , was im vorliegenden Fall dem Abstand der Molekularstrahldüse zum Parabolreflektor entspricht. Das komplexe molekulare Signal nach Anregung mit einer entlang der  $z$ -Achse linear polarisierten Frequenzrampe im Freiraum ist dann

$$E_i(L, t) = - \frac{w_{ab}^{(v)} L e^{-\frac{\alpha}{2} L}}{2c_g^v \varepsilon_0} {}^1 N \hbar \kappa_{ab}^2 \mathcal{E}_{z,ab}^{(e)} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\gamma_{ab} \left( t - \tau - \frac{y}{c_g^{(e)}} \right)} \mathcal{E}_i \quad (3.16)$$

$$E_r(L, t) = - \frac{w_{ab}^{(v)} L e^{-\frac{\alpha}{2} L}}{2c_g^v \varepsilon_0} {}^1 N \hbar \kappa_{ab}^2 \mathcal{E}_{z,ab}^{(e)} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\gamma_{ab} \left( t - \tau - \frac{y}{c_g^{(e)}} \right)} \mathcal{E}_r. \quad (3.17)$$

Die daraus folgende Signalintensität  $S_{ab}$  nach Detektion mittels Quadratur-Amplituden-Demodulation kann dann nach [32, S. 785] erhalten werden als

$$S_{ab} = \sqrt{\frac{\beta R}{2c_g^{(e)} \varepsilon_0}} \frac{L e^{-\frac{\alpha}{2} L}}{U_0} \omega_{ab}^{(v)} \Delta^1 N_{ab}^{(v)} \mu_{ab} \kappa_{ab} \mathcal{E}_{z,ab}^{(e)} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\gamma_{ab} \left( t - \tau - \frac{y}{c_g^{(e)}} \right)}. \quad (3.18)$$

Die in der Gleichung erscheinende Größe  $\beta$  beschreibt den Umwandlungs-Gewinn (engl. „conversion gain“) des I/Q-Demodulators und  $\Delta^1 N_{ab}^{(v)}$  ist die thermische Populationsdifferenz der beiden Energieniveaus pro Volumeneinheit.

Diese gesamten Betrachtungen gelten lediglich im Bereich des LFP, d. h. die

Änderung der Orientierung des Treib-Vektors  $\Omega$  ist sehr viel schneller als die Präzession des Bloch-Vektors  $\Theta$  mit  $x_{ab}/2\pi$  um  $\Omega$ . Dies bedeutet auch, dass es nahezu keine Änderung der Populationsdifferenz zwischen den Energieniveaus gibt, sodass die Polarisation auch nicht maximal wird.

Aus der vorangegangenen Betrachtung der Bewegung des Bloch-Vektors in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke an das elektromagnetische Feld lässt sich ableiten, dass es neben der starken Kopplung des ARP-Regimes und einer sehr schwachen Kopplung im LFP-Regime auch den Fall einer „optimalen“ Kopplung geben muss. Dieser zeichnet sich durch eine maximale Polarisation in Folge einer vollständigen Umwandlung der Besetzungsunterschiede in Kohärenz zwischen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  aus (vgl. Abbildung 3.9). Dieser Zustand entspricht

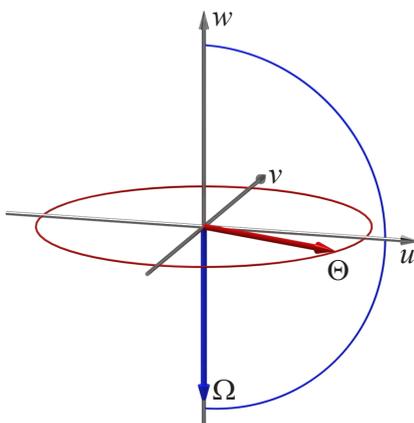


Abbildung 3.9: Zustand des Experiments nach optimaler Anregung unter  $\pi/2$ -Bedingungen im Bloch-Vektor-Bild. Die Besetzungsdifferenz ist Null und die Kohärenz zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  ist maximal.

dem Ergebnis eines  $\pi/2$ -Pulses mit Festfrequenzpuls-Anregung, wie er in Resonator-basierten Spektrometern erreicht wird. Da dies gleichzeitig für alle von der Frequenzrampe überstrichenen Übergänge eintritt, können auf diese Weise große Spektralbereiche simultan erfasst werden, ohne dass auf eine vollständige Polarisation verzichtet werden muss. Anzumerken ist jedoch, dass für sehr breite Frequenzrampen und schwache Übergangsdipolmomente entsprechend hohe Feldstärken für eine effektive Kopplung benötigt werden. Hierin liegt eine der apparativen Herausforderungen, die in dieser Arbeit gelöst werden sollen.

### 3.3.2 Experimentelle Realisierung breitbandiger FT-MW-Spektrometer

Experimentell ist die Erzeugung einer Frequenzrampe im Bereich der Mikrowellenstrahlung kein neues Verfahren. In einer Vielzahl von Kommunikations-, Radar- und EMV-Anwendungen kommen HF-Frequenzrampen zum Einsatz. Allerdings stellen die Qualität des Signals sowie die Breitbandigkeit große Herausforderungen an die tatsächliche Umsetzung.

Im ersten veröffentlichten Breitbandspektrometer von B. H. Pate et al. [29] kamen in Ermangelung ausreichend schneller Signalgeneratoren zunächst Mischer zum Einsatz, die aus einem Hochfrequenzsignal (LO) und einem ansteigenden Radiofrequenz-Modulationssignal (RF) eine schmalbandige Frequenzrampe erzeugen, welche durch Vervielfacherketten auf die gewünschte Bandbreite und Trägerfrequenz gebracht wurde (siehe Abbildung 3.10A). Die Signalqualität, insbesondere die Phasenstabilität, ist aufgrund eines dreimaligen Mischens und eines damit verbundenem vierfachen Bandpass-Filterns schlecht. Zudem ist der Leistungsverlust durch gefilterte Mischprodukte sehr groß. Ein weiteres Problem liegt in der Detektion des molekularen Signals, das nach Herabmischen mit einem weiteren phasengeregelten LO digitalisiert wird. Hierbei ist die relative Phase zwischen Anregung und Detektion lediglich durch das 10 MHz-Referenzsignal eines Rubidium-Frequenzstandards definiert. Daraus resultiert eine Phasenstabilität, die vom Verhalten der aufwändigen Pulserzeugungsschaltung begrenzt ist. Vergleichbare Apparaturen wurden trotz der Defizite anschließend in anderen Laboratorien errichtet [35].

Die direkte Pulserzeugung durch Mischen eines LO aus einem Mikrowellengenerator mit einer RF-Rampe aus einem Arbiträrgenerator wurde von S. A. Cooke et al. [36] realisiert, wobei beide Mischerseitenbänder  $\nu_{LO} \pm 250 \text{ MHz} \dots 2100 \text{ MHz}$  zur Anregung verwendet werden. Dies wiederum hat zur Folge, dass keine unmittelbare Aussage darüber getroffen werden kann, aus welchem der Bänder das erfasste molekulare Signal stammt, da mangels Phasenkenntnis keine Differenzierung bei der Demodulation erfolgt. Aus diesem Grund wird mit verschobener LO-Frequenz erneut ein Spektrum aufgenommen und durch Vergleich die absolute Frequenzlage definiert. Weitere Instrumente gleichen Typs wurden später andernorts errichtet [37, 38]. Wird im Gegensatz zu den genannten

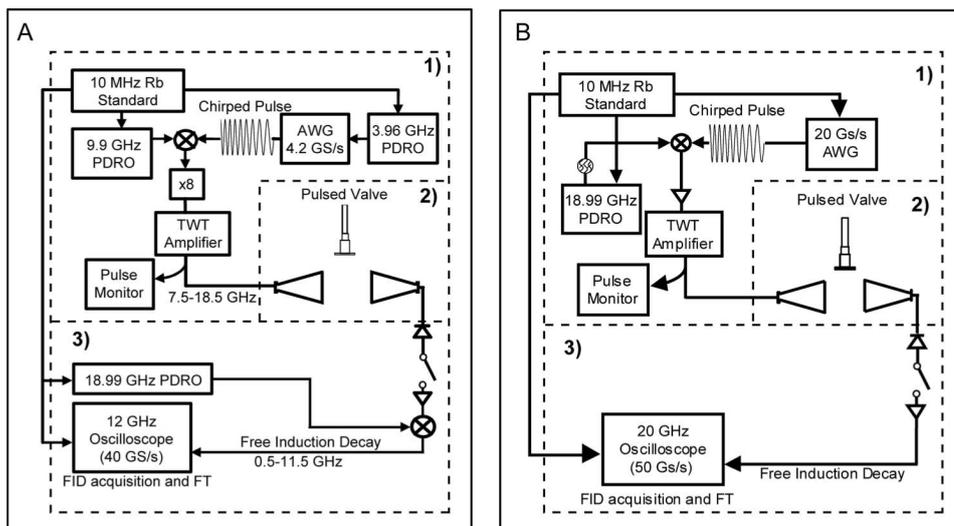


Abbildung 3.10: Schemata der breitbandigen Mikrowellenspektrometer nach Pate aus [30]; A) basierend auf Frequenzvervielfacherkette, B) mit direkter Frequenzrampensynthese im 20 GS/s Funktionsgenerator (AWG). Reprinted from G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, and B. H. Pate, *Review of Scientific Instruments*, 79(5):053103, 2008, with the permission of AIP Publishing.

Techniken anstelle beider Bänder lediglich ein Band des Mischers benutzt, ist die absolute Frequenz der Rotationsübergänge klar definiert, ohne dass bei der Erfassung eines gegebenen Spektralbereichs ein zeitlicher Mehraufwand entstünde. Nach dem entsprechenden Konzept operieren deshalb diverse Breitbandspektrometer [22, 39–43]. Durch direkte digitale Synthese (DDS) anstelle teurer Arbiträrgenerator (AWG) konnte mit diesem Schema zudem eine Vereinfachung in Richtung leicht verfügbarer Hardware gemacht werden [44], allerdings ist die Bandbreite mit nur ca. 10 bis 14 GHz sehr begrenzt und teure Hardwarekomponenten wie der Leistungsverstärker können nicht ersetzt werden.

Seit kurzem macht es nun verfügbare, sehr schnelle Elektronik, d. h. mit Abstraten von 50 GS/s und mehr bei der Detektion mit dem Oszilloskop und 20 GS/s schnelle Arbiträrgeneratoren, möglich, die Anregungspulse in ihrer gesamten Breite im RF-Bereich zu generieren, mit dem LO-Signal zu mischen und das molekulare Signal direkt zu digitalisieren [30, 45] (vgl. Abbildung 3.10B). Die Einfachheit des Aufbaus ist allerdings mit hohen finanziellen Investitionen verbunden, ohne dass eine höhere Leistungsfähigkeit der Spektrometer diese rechtfertigen würde.

Eine weitere Vereinfachung der Elektronik erfolgt, wenn auch der Anregungspuls

direkt im MW-Frequenzbereich erzeugt wird und nicht durch Mischen heraufmoduliert werden muss. Dies erfordert allerdings entweder sehr schnelle Arbiträrgeneratoren oder limitiert den maximalen Frequenzbereich sehr früh. Ein solches Spektrometer mit direkter Pulssynthese im 20 GS/s AWG und direkter Detektion mit einem 20 GS/s, das den eher niedrigen Frequenzbereich von 2 bis 8 GHz abdeckt, wurde 2011 veröffentlicht [46] und in ähnlicher Form in [47] realisiert, nachdem das Konzept bereits als COMPACT in [19] beschrieben wurde.

### 3.4 Defizite und ungenutzte Potentiale

Die gegebene Übersicht über die unterschiedlichen breitbandigen FT-MW-Spektrometer zeigt, dass es trotz der großen Weiterentwicklungen auf diesem Gebiet noch großes Verbesserungspotential gibt. Wesentliche Nachteile der genannten Methoden liegen entweder in der Elektronik oder in der Interaktion mit dem Molekularstrahl. Erstere ist trotz der besseren Verfügbarkeit immer leistungsfähigerer Bauteile mit massiven Investitionen verbunden, wobei neben den sehr schnellen Arbiträrgeneratoren und Oszilloskopen insbesondere der Hochleistungsverstärker einen großen Anteil daran hat. Dieser ist immer dann notwendig, wenn sehr breite Frequenzrampen verwendet werden und keine Fokussierung der Leistung auf den Molekularstrahl stattfindet. Da der übliche Aufbau lediglich zwei gegenüberliegende Hornantennen senkrecht zum Molekularstrahl vorsieht (vgl. Abbildung 3.4a), ist der Überlapp nur gering und ein Großteil der Leistung steht nicht zur Polarisierung des molekularen Ensembles zur Verfügung. Der zweite aus dieser Konfiguration resultierende Nachteil liegt in der geringen Verweilzeit der Moleküle im Hochfrequenzstrahlengang, d.h. im Erfassungsbereich der zweiten Antenne. Die Moleküle bewegen sich mit Überschallgeschwindigkeit an dieser vorbei, weshalb nach Anregung ein Signal von im Allgemeinen nur 5 bis 20  $\mu\text{s}$  Länge erfasst werden kann [29, 30, 35–46, 48]. Auch wenn dies bedeutet, dass unter Umständen an einem Gaspuls mehrere Anregungs- und Detektionszyklen nacheinander durchgeführt werden können, bedingt dieser Umstand große Einbußen in der erreichbaren Auflösung. Nach Fourier-Transformation bedeutet dies eine Linienbreite (FWHM) von 100 bis 200 kHz, die im Vergleich mit den deutlich unter 10 kHz liegenden Linienbreiten

der COBRA-FT-MW-Spektrometer eine deutliche Einschränkung experimentell untersuchbarer Systeme mit sich bringt.

### 3.5 IMPACT-FT-MW-Spektrometer

Ein Lösungsansatz für die oben genannten Nachteile bisheriger Spektrometer wurde von J.-U. Grabow in Form des „In-phase/Quadrature-phase-modulation Passage-acquired-coherence Technique“ (IMPACT)-FT-MW-Spektrometers geliefert [20, S. 439ff.]. Wesentliche Unterschiede liegen in der Verwendung von Quadratur-Amplituden-Modulation und -Demodulation zur Erzeugung weniger breiter gepulster Frequenzrampen und dem Arrangement der Messkammer (vgl. Abbildung 3.4b). Dieses Spektrometer stellt das Ausgangssystem des in dieser Arbeit weiterentwickelten Spektrometers dar und soll deshalb detailliert beschrieben werden.

Besonderes Augenmerk wurde auf ein rauscharmes und ausgeklügelt-direktes Design gelegt, um durch die Elektronik unvermeidlich verursachte Rauschabstandsverluste, Verzerrungen und Artefakte erfolgreich zu minimieren. Aus diesem Grund basieren Idee und umgesetztes Prinzip des errichteten Spektrometers auf einer einzigen komplexen Frequenzmodulation einer Trägerfrequenz zur Erzeugung einer Anregungsrampe von einem Gigahertz Breite und der Rückkonversion des molekularen Messsignals, wiederum in nur einem einzigen Demodulationsschritt mit derselben Trägerfrequenz. Die Phasenlage des erhaltenen Radiofrequenzsignals bleibt durch dieses differenzielle Modulations-Demodulations-Schema ohne weitere Regeltechnik gänzlich automatisch und wiederholbar jitterfrei erhalten, sodass eine Summation molekularer HF-Signale in der Zeitdomäne erfolgen kann. Dies erspart die Durchführung einer im Vergleich zu der Länge des Signals um Größenordnungen zeitaufwändigeren Autokorrelation oder Fourier-Transformation, welche einer Summation in der Frequenzdomäne nach jedem Einzelexperiment vorausgehen müsste. Gleichzeitig führt es zu der Auslöschung von Artefakten im Spektrum durch externe Streufelder, sofern deren Ursprung eine zufällige, von den molekularen Signalen unabhängige Phasenlage hat. In den folgenden Abschnitten werden das Vakuumsystem, die Molekularstrahlquelle und die Elektronik des IMPACT-FT-MW-Spektrometers im Detail beschrieben.

### 3.5.1 Vakuumsystem

Im Gegensatz zu statischen Gaszellen- oder Hohlleiterspektrometern erfordern Experimente am Überschall-Molekularstrahl große Hochvakuumaufbauten. Eine Übersicht über das aus einer Messkammer, einer Schleuse sowie den angeschlossenen Vakuumpumpen bestehende Vakuumsystem ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das Vakuumsystem besteht aus einer Hauptkammer, die von einer Öldiffusionspumpe (Leybold DIP 20.000,  $20\,000\text{ L s}^{-1}$ ) mit nachgeschaltetem Roots-Gebläse (Leybold Ruvac WS251) und einer Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D65B) auf ein Hochvakuum von ca.  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar gepumpt werden kann. An dieser ist über Übergangsflansche und ein pneumatisches Plattenventil eine würfelförmige Kammer angebracht, welche als Schleuse zur Manipulation der Molekularstrahlquelle im Betrieb dient. Hierzu kann diese über eine Schubstange aus der Messkammer herausgezogen und wieder hineingeschoben werden. Diese Kammer kann separat über eine kleinere Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D16) auf ein ausreichend gutes Vakuum (typischerweise  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar) gepumpt werden, sodass das Plattenventil gefahrlos bei einer kleinen Druckdifferenz geöffnet werden kann. Die Kontrolle des Drucks erfolgt mittels jeweils einem Pirani-Druckmesskopf an der Hauptkammer und der Schleuse, sowie zusätzlich einem Heißkathodenmanometer an der Hauptkammer für die Messung von Drücken kleiner  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Neben der Überwachung des Vakuumsystems unterstützt letzteres auch die Einstellung der Molekularstrahldüse, welche in Abhängigkeit ihres Durchflusses den Druck in der Kammer messbar erhöht.

### 3.5.2 Molekularstrahlquelle

Als Molekularstrahlquelle dient ein Magnetventil (Parker Series 9) mit dem zugehörigen Steuergerät zur Pulserzeugung (General Valve Iota One). Der Düsenkopf wurde individuell gefertigt. Eine Schnittansicht des zusammengesetzten Ventils ist in Abbildung 3.12 gegeben. Der aus Edelstahl gefertigte Körper wird rückwärtig von dem Trägergas oder der Analyt-Trägergas-Mischung mit 0,5 bis 5 bar beaufschlagt. Der Durchfluss wird von einem Stopfen (engl. „Poppet“) aus PTFE unterbunden, indem eine Druckfeder diesen in den Ventilsitz des Düsenkopfes presst und einen gasdichten Abschluss darstellt. Durch eine

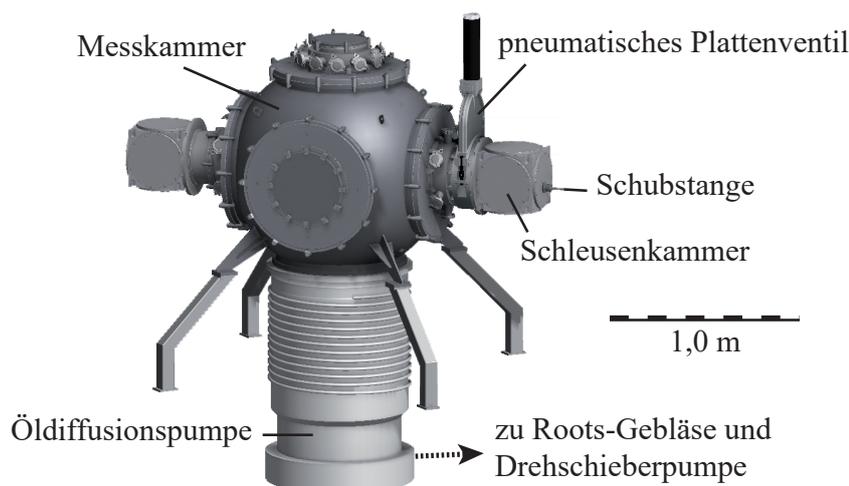


Abbildung 3.11: Außenansicht des IMPACT-FT-MW-Spektrometers mit Messkammer, pneumatischem Plattenventil, Schleuse mit Schubstange sowie Öldiffusionspumpe. Zum Vergleich ist ein Maßstab eingezeichnet.

entgegengerichtete, schwächere Druckfeder wird ein magnetischer Weicheisenkern am Stopfen gehalten, welcher sich in einer zentrischen durchgehenden Bohrung befindet. Zum Öffnen des Ventils kann über eine außenliegende Spule ein zum Ventilkörper koaxiales Magnetfeld erzeugt werden, welches den Weicheisenkern und den darin befindlichen Stopfen zurückzieht. Hierdurch entsteht für einen kurzen Zeitraum ein Spalt zwischen Ventilsitz und Stopfen und das Gas kann in die Messkammer entweichen. Die konische Bohrung der Düsenöffnung ermöglicht verbesserte Expansions- und Kollimierungseigenschaften. In der Praxis wird das Ventil mit sehr kurzen (ca. 300  $\mu\text{s}$ ) Mittelspannungspulsen betrieben, die durch eine sehr kurze Hochspannungsspitze eingeleitet werden, wodurch entsprechend kurze Öffnungszeiten erreicht werden. Auf diese Weise kann das Hochvakuum in der Anlage aufrecht erhalten und der Substanzverbrauch gering gehalten werden. Zeitbestimmend ist bei der Einzelmessung zudem nicht die Länge des Gaspulses sondern die Dauer des molekularen Signals, welches rund 200  $\mu\text{s}$  lang aufgezeichnet wird. Das Experiment wird in Abhängigkeit von Pumpkapazität und Gaslast mit einer Wiederholrate von bis zu 20 Hz durchgeführt.

Der Düsenkopf ist so gefertigt, dass in einem Reservoir unmittelbar neben dem Ventilsitz flüssiges oder festes Analytmaterial mit Glaswolle deponiert werden kann. Durch einen ausreichend hohen Dampfdruck kann so die Mischung mit dem Trägergas unmittelbar vor der Expansion erfolgen. Ist der Dampfdruck bei

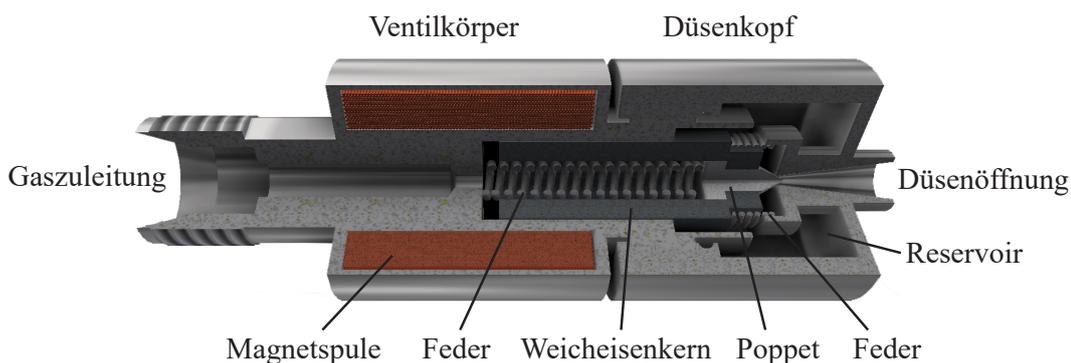


Abbildung 3.12: Dreiviertelschnittansicht des Parker Pulsventils mit Reservoirdüse.

Raumtemperatur zu gering, kann durch eine extern angebrachte Düsenheizung eine Temperatur von bis zu  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. In diesem Fall muss jedoch ein beständigerer Hochtemperatur-Stopfen aus Vespel oder PCTFE anstelle des sonst üblichen PTFEs verwendet werden. Weitere Quellen zur Gasexpansion, Gleichspannungs-Gasentladung und zur Laserablation können alternativ verwendet werden. Da es sich bei allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen um Flüssigkeiten oder Feststoffe handelt, wurde immer der beschriebene Reservoirdüsenkopf mit Heizung verwendet.

Wenn das Analyt-Gas-Gemisch nach Öffnen des in eine Aussparung im Reflektor des Spektrometers eintauchenden Ventils durch die konische Bohrung in die Messkammer strömt, kommt es aufgrund des hohen Differenzdrucks zu einer adiabatischen Überschallexpansion. Diese bewirkt eine Geschwindigkeitsangleichung der Moleküle und des Trägergases bei gleichzeitig starker Abkühlung der inneren Freiheitsgrade. Der gerichtete Gaspuls hat anschließend eine rotatorische Temperatur von 2 bis 6 K, eine vibratorische Temperatur von einigen 10 K und es kommt zur konformatorischen Relaxation in die energetisch günstigsten Konformationen. Der Grad der Abkühlung ist dabei stark von der Wahl des Trägergases abhängig, da dessen Atome als Stoßpartner dienen und bei der Deaktivierung angeregter Zustände die Energie der Moleküle in Form von translatorischer Energie aufnehmen. In der Praxis werden Edelgase als Trägergas verwendet, wobei entsprechend Helium schlechter als Neon kühlt, welches wiederum schlechter als Argon kühlt. Allerdings nimmt mit der Masse der Edelgasatome auch die Polarisierbarkeit zu und es kann zur ungewünschten Clusterbildung mit den polaren Analyt-Molekülen kommen. Den besten Kompromiss stellt deshalb Neon als Trägergas dar. Dadurch, dass über die

Wahl des verwendeten Trägergases Einfluss auf die Besetzung von molekularen Zuständen genommen werden kann, ist z. B. die gezielte Messung energetisch höher liegender Zustände mit Helium als Trägergas auf Kosten der Intensität der übrigen Übergänge möglich. Der Anteil des Analyten im Trägergas beträgt üblicherweise bis zu einem Stoffmengenprozent.

### 3.5.3 RF- und HF-Elektronik

Einen wesentlichen Unterschied zu anderen Breitband-Spektrometern stellt die Verwendung der Quadratur-Amplituden (I/Q)-Modulation anstelle einfacher Seitenbandmischer zur Synthese der anregenden Frequenzrampe und zur Demodulation des FIDs vor der Detektion dar. Das Konzept wurde bereits 2009 von J.-U. Grabow in [20] detailliert beschrieben. Die experimentelle Umsetzung erfolgte zunächst in Valladolid [49], wengleich mit einem eingeschränkten Arbeitsbereich von 2 bis 18 GHz. Später wurde in Hannover das vollständige Experiment realisiert [50, 51]. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Spektrometern werden in einem Einzelexperiment zwar nicht mehrere Gigahertz breite Spektren erfasst, dafür können zu erheblich geringeren Kosten Spektren im gesamten Frequenzbereich von 2 bis 26,5 GHz bei einer spektralen Auflösung von besser als 10 kHz erfasst werden. Die im Einzelexperiment messbaren Spektralbereiche haben eine Breite von einem Gigahertz, die sich aus  $\nu_{\text{LO}} - 500 \text{ MHz}$  bis  $\nu_{\text{LO}} + 500 \text{ MHz}$  zusammensetzen. Im Gegensatz zu der Verwendung eines einfachen Mixers zur Generierung zweier Seitenbänder [36] ermöglicht die I/Q-Modulation und -Demodulation durch Berücksichtigung der Phaseninformation eine eindeutige Aussage über die spektrale Lage eines Signals in Relation zu der Trägerfrequenz  $\nu_{\text{LO}}$ .

In Abbildung 3.13 ist eine schematische Übersicht über die Hochfrequenz-elektronik des IMPACT-FT-MW-Spektrometers gegeben. Im Folgenden sind die in der Abbildung 3.13 verwendeten Nummerierungen den genannten Bauteilen nachgestellt. Das Signal eines MW-Signalgenerators (Agilent E8257D, 250 kHz–40 GHz, 12 dBm) (1) stellt die Trägerfrequenz  $\nu_{\text{LO}}$  bereit. Dieses wird von einem einpoligen pin-Dioden-Wechselschalter (Sierra Microwave SFD0526-001S) (2a) zwischen einem Modulations- und Demodulationszweig verteilt. Vermittelt über ein 10 MHz-Referenzsignal eines GPS-synchronisierten Rubidium-Frequenzstandards (Stanford Research Systems FS725) (3) wird eine Frequenz-

genauigkeit der Trägerfrequenz von  $10^{-12}$  gewährleistet. Dieser stellt auch die Referenz für den 15-bit RF-Arbiträrgenerator (Agilent N6030A,  $2 \times 1,25$  GS/s) (4) bereit. Im Zweikanalbetrieb werden parallel zwei Frequenzrampen  $\Delta$  um Gleichspannung erzeugt, die einen Phasenversatz von exakt  $90^\circ$  aufweisen. Die Frequenzrampen laufen innerhalb weniger Mikrosekunden (typischerweise ca.  $10 \mu\text{s}$ ) von  $\omega_s = -500$  bis  $\omega_e = 500$  MHz, wobei das Vorzeichen die relative Phase innerhalb der Rampe darstellen soll. Nach Pegelanpassung mit rauscharmen Verstärkern (FAST TA2400, DC–2,4 GHz) (5a und b) wird das LO-Signal  $u_T = u_{\text{LO}} e^{i(\omega_{\text{LO}} t)}$  mit der RF-Rampe  $\Delta = u_{\text{RF}} e^{i(\alpha t^2/2)}$ ,  $\alpha = (\omega_e - \omega_s)/\tau$  mittels Quadratur-Amplituden-Modulation (Miteq SM0226LC1MDQ, 12 dB Dämpfung) zum Anregungspuls im gewünschten Frequenzbereich moduliert (siehe im Detail Seite 31). Nach Messung der Leistung des Pulses durch einen am  $-13$  dB-Richtkoppler (Agilent 87301D) (7a) angeschlossenen Leistungsmesser (Agilent N1912A mit N1922A Sensor, 50 MHz–40 GHz) (8a) erfolgt eine Leistungsverstärkung mit einem kontinuierlichen 1 W-Festkörperverstärker (Agilent 83020A, 2–26,5 GHz, 30 dB Verstärkung) (9), dessen Ausgangssignal mit einem einpoligen pin-Dioden-Wechselschalter mit  $50 \Omega$ -Abschluss (2b) von verstärktem Rauschen außerhalb der Anregungszeit befreit wird, indem lediglich der Anregungspuls transmittiert wird. Mit einer laut Datenblatt typischen Rauschzahl von 10 dB und einer Verstärkung von 30 dB wird der Eingangsruschlevel um 40 dB erhöht. Dies entspricht einer Rauschtemperatur von  $2,88 \cdot 10^6$  K. Dieses Rauschen würde ohne Schalter kontinuierlich emittiert werden und zum Grundrauschen beitragen. Eine erneute Leistungsmessung ( $-13$  dB-Richtkoppler (7b) mit  $-10$  dB-Dämpfungsglied (10) und Leistungsmesser (8b)) überwacht die Amplitude des Anregungssignals. Nach Passieren eines umgekehrten einpoligen pin-Dioden-Wechselschalters (2c) wird die Frequenzrampe von einem MW-Doppelsteghornstrahler (Satimo SH 2000, 2–32 GHz, 3–17 dBi Antennengewinn) emittiert und von zwei achsverkippten Parabolspiegeln (Satimo SR-40) (12) auf den Molekularstrahl fokussiert. Dieser wird von einem Magnetspulen-Pulsventil (Parker Series 9 mit General Valve Iota One) auf der Rückseite des planaren Reflektors (13) erzeugt.

An dieser Stelle wechselwirken das MW-Feld und das molekulare Ensemble und es kommt zu seiner makroskopischen Polarisation. In Folge emittieren die Moleküle ein zeitabhängiges Signal, den FID. Nach Refokussierung auf die

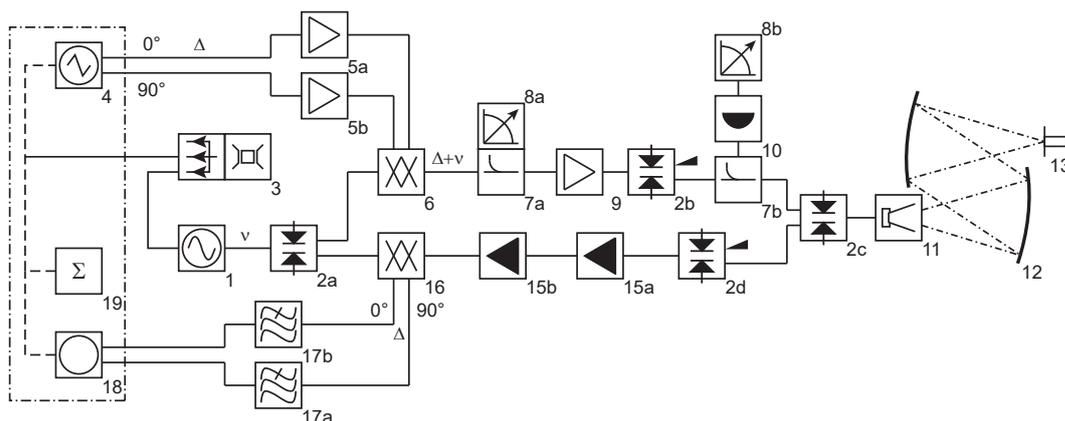


Abbildung 3.13: Blockschaltbild des IMPACT-FT-MW-Spektrometers: (1) MW-Signalgenerator; (2a-d) MW-SPDT-Schalter; (3) GPS-synchronisierter Rubidium-Frequenzstandard 10 MHz; (4) RF-Arbiträrgenerator; (5a,b) RF-Verstärker; (6) I/Q-Modulator; (7a,b) MW-Richtkoppler  $-13$  dB; (8a,b) MW-Leistungsmesser; (9) MW-Leistungsverstärker; (10) Dämpfungsglied; (11) MW-Doppel-Steghornstrahler; (12) achsverkippte Parabolspiegel; (13) planarer Reflektor mit Molekularstrahlquelle; (15a,b) rauscharme MW-Verstärker; (16) I/Q-Demodulator; (17a,b) RF-Tiefpassfilter; (18) A/D-Wandler; (19) Experimentsteuerung, Datenverarbeitung und -analyse.

Hornantenne und Durchlaufen der pin-Diodenschalter (2c) und (2d) wird das sehr schwache Signal rauscharm verstärkt (Miteq JS4-02002600-28-5P, 2,8 dB Rauschzahl, 30 dB Verstärkung). Die Rauschzahlen der folgenden Komponenten spielen hiernach kaum eine Rolle und verschlechtern das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nur geringfügig. Ein weiterer Verstärker (Miteq JS4-02002600-30-10P, 3,0 dB Rauschzahl, 30 dB Verstärkung) (15b) stellt die für die folgende I/Q-Demodulation (Miteq IRM0226LC1Q, 14,5 dB Dämpfung) (16) benötigte Eingangsleistung bereit. Nach folgender Tiefpass-Filterung (Reactel 10L3-495-S11, DC–495 MHz, 2 dB Dämpfung) (17a und b) beider resultierenden RF-Signale erfasst ein Zweikanal-Analog/Digital (A/D)-Wandler (acqiris DC140, 1-2 GS/s, 1 GHz) (18) das Messsignal als komplexes Spektrum um Gleichspannung.

Das molekulare Signal eines Einzelexperiments ist im Allgemeinen schwächer als das Signalausrauschen, weshalb erst durch Summation vieler Signale und damit der Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ein auswertbares Spektrum erhalten werden kann. Nach Digitalisierung der beiden phasenverschobenen Signale  $y_I$  und  $y_Q$  werden diese separat in der Zeitdomäne gemittelt (National Instruments PXIe-8106 Controller) (19). Bei Mittelung der Einzelspektren reduziert sich die Standardabweichung des Rauschens mit der Wurzel der Wie-

derholungen  $\sqrt{N}$ , während das Signal eine konstante Intensität aufweist. Entsprechend verbessert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit  $\frac{1}{1/\sqrt{N}} = \sqrt{N}$  mit der Zahl der Messungen  $N$ . Durch Summation in der Zeitdomäne kann zudem ein  $\sqrt{2}$ -fach besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber der Summation in der Frequenzdomäne erzielt werden, da kein Verlust der Phase durch Bildung des Leistungs- oder Amplitudenspektrums auftritt. Deshalb erfolgt erst im Anschluss eine komplexe Fourier-Transformation, die das molekulare Spektrum in die Frequenzdomäne überführt. Hierbei ist wichtig, dass aufgrund des Abtasttheorems nach Lagrange bzw. der Nyquist-Abtastrate die Abtastrate mindestens doppelt so groß wie die maximale Frequenz des Signals sein muss [52, S. 77f.]. Dies begrenzt durch den verwendeten A/D-Wandler die maximal erfassbare Frequenz auf 500 MHz. Aus der relativen Phasenlage beider Kanäle kann allerdings zwischen „positiven“ und „negativen“ Frequenzen unterschieden werden und es folgt ein Arbeitsbereich von einem Gigahertz Breite (–500 bis 500 MHz). Würden dagegen einfache „double balanced“ Mischer eingesetzt (wie z. B. in [36]), wäre diese Unterscheidung nicht möglich und Signale oberhalb und unterhalb der Mittenfrequenz würden gleich detektiert.

### **Quadratur-Amplituden-Modulation und -Demodulation**

Das I/Q-Modulations-Demodulations-Schema stellt eine elementare Idee hinter dem Konzept des Spektrometers da. Neben den genannten Vorteilen der Eindeutigkeit der Signallage, können auch direkt sehr große Frequenzbereiche abgedeckt werden, ohne dass dabei ein außerordentlich teurer Arbiträrgenerator mit entsprechender Samplingrate eingesetzt werden muss. Dieses Prinzip der Signalerzeugung und -verarbeitung lässt zudem beliebig auch auf hohe Trägerfrequenzen anwenden, die bislang durch direkte Generierung nicht erreichbar sind. Dabei kann weiterhin auf Frequenzvervielfacher verzichtet werden, sodass kein zusätzlicher Jitter erzeugt wird. Aufgrund der Schlüsselstellung dieses Schrittes im Experiment wird im Folgenden eine kurze Beschreibung der zu Grunde liegenden Prinzipien dargestellt. Die Quadratur-Amplituden-Modulation (QAM oder I/Q-Modulation) basiert auf der Amplitudenmodulation zweier Trägersignale, die sich in ihrer relativen Phase, nicht aber in der Frequenz unterscheiden. Technisch moduliert die Normalkomponente  $u_I$  den Träger  $u_{T,0}$ , während die Quadraturkomponente  $u_Q$  den um  $\pi/2$ -phasenverschobenen Trä-

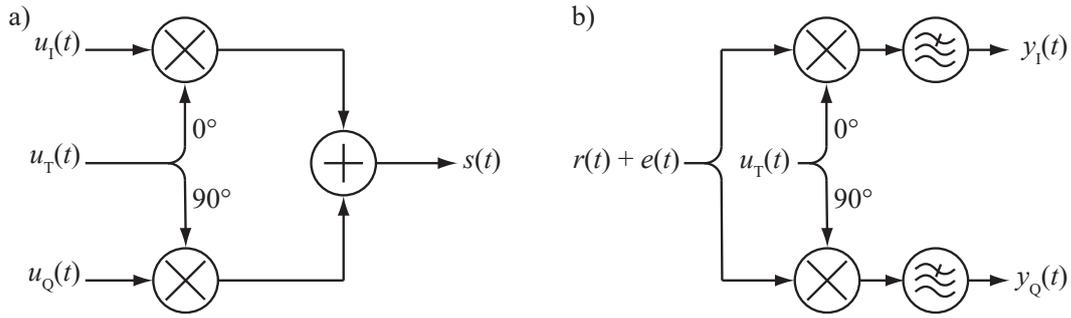


Abbildung 3.14: Schema der Quadratur-Amplituden-Modulation und -Demodulation; a) das Signal  $s(t)$  wird aus dem Trägersignal  $u_T(t)$  und den Modulationssignalen  $u_I(t)$  und  $u_Q(t)$  erzeugt; b) Durch Mischen mit demselben Trägersignal und Tiefpassfiltern wird das empfangene Signal in  $y_I(t)$  und  $y_Q(t)$  demoduliert. In Anlehnung an [52, S. 120f].

ger  $u_{T,\pi/2}$  amplitudenmoduliert [52, S. 120]. Das zugehörige Schema ist in Abbildung 3.14a zu sehen.

Im vorliegenden Fall wird als Signal  $s(t)$  eine Frequenzrampe um die Trägerfrequenz  $\nu_T$  erhalten. Zur Erzeugung werden als Normalkomponente und Quadraturkomponente komplexe Frequenzrampen um Gleichspannung  $\Delta_{\text{RF}}$  mit dem jeweiligen Träger moduliert.

$$u_I = U_I \cos(2\pi\Delta_{\text{RF}}t + \phi_I) \quad (3.19a)$$

$$u_Q = U_Q \cos(2\pi\Delta_{\text{RF}}t + \phi_Q) \quad (3.19b)$$

$$u_T = U_T \cos(\omega_T t) \quad (3.19c)$$

mit

$$\Delta_{\text{RF}} = \frac{\Delta\nu_{\text{Puls}}}{\tau_{\text{Puls}}} \left( t - \frac{\tau_{\text{Puls}}}{2} \right) \quad (3.20)$$

wobei  $\Delta\nu_{\text{Puls}}$  die spektrale Breite und  $\tau_{\text{Puls}}$  die Dauer der Frequenzrampe darstellen.

Dem entsprechend ergibt sich das Sendesignal  $s(t)$  bei gleichen Amplituden der modulierenden Signale  $U_{I/Q}$  mit Hilfe des Additionstheorems:

$$\begin{aligned} s(t) &= u_{T,0}(t) \times u_I(t) + u_{T,\pi/2}(t) \times u_Q(t) \\ &= U_T [U_I \cos(\omega_T t) \cos(2\pi\Delta_{\text{RF}}t) + U_Q \sin(\omega_T t) \sin(2\pi\Delta_{\text{RF}}t)] \quad (3.21) \\ &= U_T U_{I/Q} \cos[2\pi(\nu_T + \Delta_{\text{RF}})t] \end{aligned}$$

Durch Variation der Trägerfrequenz  $\nu_T$  kann so die Mitte der Frequenzrampe

beliebig über den Arbeitsbereich der Elektronik verschoben werden.

Zur Demodulation wird der Träger phasensynchron übermittelt und mit dem empfangenen Signal gemischt. Das Trägersignal wird erneut um  $\pi/2$  phasenverschoben zur Rückgewinnung der Quadraturkomponente verwendet. Da das empfangene Signal sowohl aus Information  $r(t)$  wie auch aus Fehleranteilen  $e(t)$  besteht, ergibt die Mischung analog zur Modulation

$$\begin{aligned} y'_I &= (r(t) + e(t)) \times \cos(\omega_T t) \\ y'_Q &= (r(t) + e(t)) \times \cos\left(\omega_T t + \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

In  $r(t)$  befinden sich die spektralen Informationen, weshalb sich  $r(t)$  als Summe der Einzelsignale  $i$  schreiben lässt.

$$\begin{aligned} y'_I &= \sum_i \cos(\omega_i t + \phi_i) \cos(\omega_T t) + e(t) \cos(\omega_T t) \\ &= \frac{1}{2} \left[ \sum_i \cos((\omega_i + \omega_T)t + \phi_i) + \sum_i \cos((\omega_i - \omega_T)t + \phi_i) \right] \\ &\quad + e(t) \cos(\omega_T t) \\ y'_Q &= \frac{1}{2} \left[ \sum_i \cos\left((\omega_i + \omega_T)t + \phi_i + \frac{\pi}{2}\right) + \sum_i \cos\left((\omega_i - \omega_T)t + \phi_i + \frac{\pi}{2}\right) \right] \\ &\quad + e(t) \cos\left(\omega_T t + \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Wie in Abbildung 3.14b gezeigt, werden die beiden erzeugten Signale  $y'_I$  und  $y'_Q$  tiefpassgefiltert um nur die Komponenten  $y_{I/Q}$  aus  $y'_{I/Q}$  zu erhalten. Als Grenzfrequenz wird der dynamische Bereich der Frequenzrampe gewählt. Da  $\omega_i \approx \omega_T$  ist, vereinfacht sich der Ausdruck 3.23 zu

$$\begin{aligned} y_I &= \frac{1}{2} \sum_i \cos((\omega_i - \omega_T)t + \phi_i) + e'(t) \cos(\omega_T t) \\ y_Q &= \frac{1}{2} \sum_i \cos\left((\omega_i - \omega_T)t + \phi_i + \frac{\pi}{2}\right) + e'(t) \cos\left(\omega_T t + \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Durch diese Filterung geht die halbe Signalleistung verloren, allerdings ist das Eingangssignal bereits durch rauscharme Verstärkung direkt nach Empfang viel größer als das thermische Rauschen des Demodulators. Beide Signale werden parallel auf zwei Kanälen des Oszilloskops digitalisiert und separat in der

Zeitdomäne gemittelt. Auf diese Weise werden zeitlich fluktuierende Signale oder solche mit nicht-konstanter Phase in  $e'(t)$  eliminiert. Damit erscheinen nur Störungen im Spektrum, die in der Elektronik des Spektrometers entstehen (z. B. Harmonische, Stehwellen oder Übersprecher).

Wird die Trägerfrequenz nicht exakt phasensynchron zwischen Modulator und Demodulator übergeben, kann es bei der Quadratur-Amplituden-Modulation zu Störungen kommen. Bei konstanten Phasenfehlern  $\Delta\varphi$  (z. B. durch Laufzeitunterschiede) entsteht ein Fehler nach Tiefpassfilterung von

$$y_I(t) = u_I(t) \cos \Delta\varphi + u_Q(t) \sin \Delta\varphi \quad (3.25a)$$

$$y_Q(t) = u_Q(t) \cos \Delta\varphi - u_I(t) \sin \Delta\varphi \quad (3.25b)$$

welcher ein Übersprechen zwischen den Kanälen bewirken kann [53, S. 68f.]. Der Phasenfehler ist aufgrund der symmetrischen Bauteilanordnung lediglich von den Unterschieden der elektrischen Laufzeit zwischen dem Schalter (2a) und dem Modulator (6) bzw. Demodulator (16) abhängig. Das in den Koaxialleitern verwendete Dielektrikum hat eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von 2,1 bzw. einen Verkürzungsfaktor  $v_p = 1/\sqrt{\epsilon} = 0,69$ . Der Phasenfehler aufgrund von Längendifferenzen  $\Delta l$  ergibt sich demnach durch

$$\Delta\varphi(\Delta l) = 2\pi \frac{\Delta l}{\lambda_T} = 2\pi \frac{\nu_T}{c v_p} \Delta l \quad (3.26)$$

Für den experimentell abgedeckten Frequenzbereich von 2,0 bis 26,5 GHz ergeben sich Phasenfehler zwischen  $3,48^\circ \text{ mm}^{-1}$  und  $46,08^\circ \text{ mm}^{-1}$ . Da sich im vorliegenden Fall das  $y_I$ - und das  $y_Q$ -Signal nur in der durch Demodulation erzeugten Phasendifferenz von  $\pi/2$  unterscheiden, der Informationsgehalt aber identisch ist, reduziert der Phasenfehler lediglich geringfügig die Intensität des Spektrums. Artefakte oder Geistersignale werden hierdurch nicht erzeugt.

### 3.5.4 Zeitliche Abfolge des Experiments

Das Experiment besteht aus einer sequenziellen Abfolge von hochpräzise gesteuerten mechanischen und elektronischen Ereignissen, damit die Einzelexperimente phasensynchron durchgeführt werden können. Dies wird durch eigens für das Experiment entworfene PXI-Treiberkarten bewirkt, deren Ausgänge

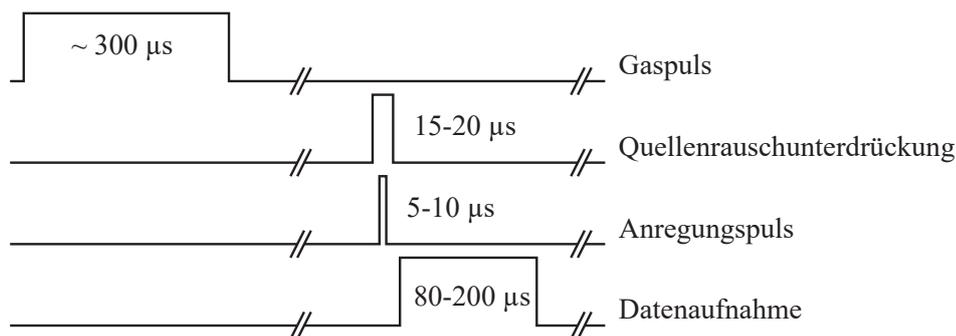


Abbildung 3.15: Pulsfolge der Steuerpulse des Experiments; das Pulsventil (13) wird geöffnet, eine Expansionszeit wird abgewartet, der pin-Diodenwechschalter (2b) schaltet, der Mikrowellenpuls wird gesendet, nach einer kurzen Schutzzeit schließt Schalter 2b und die Detektion des FIDs startet mit Öffnen der Schalter 2c und d und Triggern des Oszilloskops (18).

in der Steuerungssoftware „FTMW++“ des Experiments individuell programmiert werden können. Der allgemeine zeitliche Ablauf eines Einzelperiments ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Zunächst wird ein TTL-Signal an das Ventilsteuergerät gesendet, dessen Länge (ca.  $300\ \mu\text{s}$ ) indirekt die Öffnungsdauer des gepulsten Ventils einstellt. Dieses Signal wird intern in einen Hochspannungspuls übersetzt, der direkt an die Spule des elektromagnetisch betriebenen Pulsventils angelegt wird. Für die Öffnungsdauer des Ventils strömt das Trägergas-Analyt-Gemisch in den Messbereich und expandiert für eine definierte Zeit, die Expansionszeit ( $500\text{--}1100\ \mu\text{s}$ ). Die eigentliche MW-spektroskopische Messung beginnt mit Senden des 5 bis  $10\ \mu\text{s}$  langen Mikrowellenpulses, dessen Dauer ebenfalls über die Software eingestellt und die Treiberkarte mittels TTL-Signalen realisiert wird. Die Ansteuerung von Schalter 2b mit einem umschließenden Zeitfenster dient der Quellenrauschunterdrückung außerhalb der Sendezeit. Nach einer kurzen Wartezeit von ca.  $10\ \mu\text{s}$ , die dem Schutz der empfindlichen Messelektronik dient, wird das molekulare Signal erfasst. Hierzu werden die pin-Diodenwechschalter (2a, 2c und 2d) entsprechend angesteuert, sodass das Signal über die rauscharmen Verstärker zusammen mit der Trägerfrequenz an den Demodulator und weiter an den A/D-Wandler gelangt, der ebenfalls von der Treiberkarte getriggert wird. Da das Signal mit der Zeit abklingt, ist die Detektionsdauer zeitlich begrenzt und die Detektion wird entsprechend nach 80 bis  $200\ \mu\text{s}$  beendet. Nach einer Wartezeit, die zum einen der Prozessierung des digitalen Signals, zum anderen der Wiederherstellung des Vakuums dient, wird die Messung in gleicher Folge mit einer 20 Hz-Wiederholrate

wiederholt. Durch eine Referenzierung auf einen GPS-langzeitstabilisierten Rubidium-Zeitstandard erfolgt eine phasenstabile Wiederholung des Experimentes mit exakt gleicher zeitlicher Abfolge. Nur aus diesem Grund kann eine Integration in der Zeitdomäne erfolgen, ohne dass es zur Auslöschung aufgrund von Phasenverschiebungen kommt.

### 3.5.5 Strahlengang im Freiraum

Der quasi-koaxiale Aufbau stellt ein Alleinstellungsmerkmal des Spektrometers dar und ist ein wesentlicher Grund für dessen hohe Auflösung. Die mathematische Beschreibung des elektrischen Feldes der Mikrowellen im Freiraum bzw. im Bereich der Interaktion mit dem Molekularstrahl erfordert die Anwendung paraxialer Optik. Die Strahldurchmesser können in der Größenordnung der Wellenlängen liegen, weshalb Beugungseffekte auftreten und die geometrische Optik versagt. Im Idealfall werden deshalb für das Design von Radio- und Mikrowellensystemen aufwendige Simulationstechniken verwendet, die allerdings bei der Analyse von Mehrelementsystemen langsam und ineffizient werden können [54, S. 29ff.]. Zudem erfordern diese Methoden einen für den vorliegenden Fall unangemessen hohen Parametrisierungsgrad. Die gaußsche Optik stellt einen sinnvollen Kompromiss dar und lässt eine analytische Beschreibung des Systems zu, indem von Strahlenbündeln anstelle von infinitesimal dünnen Strahlen ausgegangen wird.

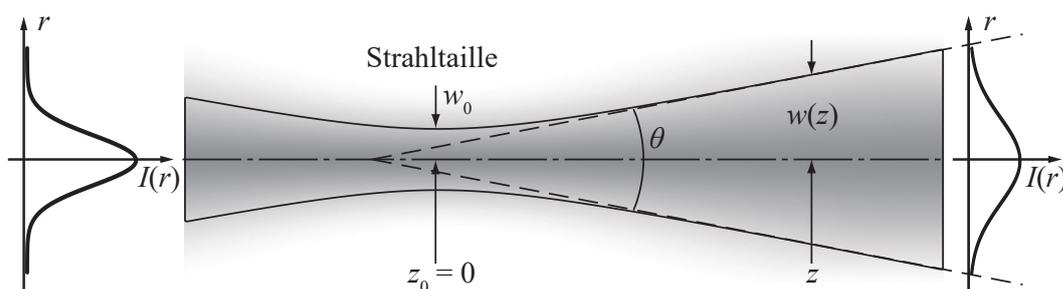


Abbildung 3.16: Verbreiterung eines gaußschen Strahlenbündels. Die radialen Intensitätsverteilungen an zwei unterschiedlichen Punkten sind an den Rändern dargestellt. Dazwischen ist die Strahlweite  $w$  in Abhängigkeit von der Entfernung  $z$  von der Strahltaile gezeigt. In Anlehnung an [55, S. 961].

Im Ursprung ( $z_0 = 0$ ) wird eine Gauß-förmige Feldverteilung  $E(r)$  orthogonal

zur Ausbreitungsrichtung  $z$  mit ebener Wellenfront angenommen.

$$E(r)_{z=z_0} = E_{z=z_0}(0)e^{-2r^2/w^2} \quad (3.27)$$

Der Radius des Strahlenbündels  $w$  ist dabei definiert als der Abstand  $r$  von der  $z$ -Achse, an der die Feldstärke auf  $1/e$  bzw. die Intensität auf  $1/e^2$  der Werte auf der  $z$ -Achse abgefallen ist (vgl. Abbildung 3.16) [55, S. 961f.]. Für die komplexe Amplitude der elektrischen Feldstärke  $E$  im Abstand  $z$  von  $z_0$  gilt [56, S. 215ff.]

$$E(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \cdot \exp\left(-ik \frac{r^2}{2R(z)} - ikz + i\phi(z)\right). \quad (3.28)$$

Darin sind  $R(z)$  der Krümmungsradius der Wellenfront,  $k = 2\pi/\lambda$  die Wellenzahl und  $\phi(z) = \arctan z/z_0$  ist die Guoy-Phase. Damit stellt der erste Exponentialterm die Radialverteilung dar, während der zweite Term die Ausbreitung in  $z$ -Richtung mitsamt der Phaseninformationen enthält.

Der Radius der Strahltaile  $w_0$  ist durch die Divergenz des Strahlbündels

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2} \quad (3.29)$$

und die Rayleigh-Länge

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.30)$$

gegeben, wenn der Grenzfall  $z \gg z_R$  erfüllt ist. In diesem Fall vereinfacht sich 3.29 zu

$$w(z) = w_0 \frac{z}{z_R} = \frac{z\lambda}{\pi w_0} \quad (3.31)$$

$$w_0 = \frac{z\lambda}{w(z)\pi}. \quad (3.32)$$

Mit Hilfe des im Fernfeld beobachteten Abstrahlwinkels  $\theta = \arctan(w(z)/z)$  ist  $w_0$  aus den Datenblättern der Antenne berechenbar. Die Abstrahlcharakteristik der Antenne ist im Datenblatt für die Frequenzen zwischen 2 und 32 GHz gegeben. Die Strahlbreite  $w(z)$  ist über einen Abfall der Feldstärke auf  $1/e$  der maximalen Feldstärke am Ort  $z$  definiert. In den Datenblättern ist die zu der Feldstärke quadratische relative Leistung gegeben, weshalb der Winkel  $\theta$ ,

Tabelle 3.1: Mittels Gleichung 3.32 anhand der Messkurven im Datenblatt der Antenne berechnete Strahlweiten  $w_0$  der MW an der Vierfach-Steghornstrahler-Antenne.

$\nu$ / GHz	$\lambda$ / $10^{-3}$ m	$\theta$ / $^\circ$	$w_0$ / $10^{-3}$ m
2	150,0	94(40)	-3,3(335)
4	75,0	71(17)	8,3(79)
8	37,5	48(3)	10,9(15)
12	25,0	42(6)	8,9(19)
15	20,0	38(5)	8,1(14)
18	16,7	36(3)	7,2(8)
24	12,5	30(4)	6,9(11)
32	9,4	25(6)	6,5(18)
gemittelte Werte 8 bis 32 GHz			8,1(14)

unter dem die Leistung auf  $1/e^2 \approx 0.135$  bzw.  $-8,69$  dB abfällt, zur Bestimmung der Strahltaile verwendet wird. In Tabelle 3.1 sind die Werte für  $\theta$  und die resultierenden  $w_0$  aufgelistet. Der mittlere Wert liegt bei  $8,1(14) \cdot 10^{-3}$  m.

Aus der Dokumentation des Parabolspiegels ist ein Durchmesser von 40 cm und eine Fokusslänge von 25 cm bei einem Offset von 220 mm ersichtlich. Mit diesen Angaben kann nach [57] das reflektierte Feld in guter Näherung berechnet werden. Dabei werden Streuungen in höhere Gauß-Moden angenommen und Amplitudenfehler sowie Phasenfehler aus der Phasenkrümmung und Beugung am Spiegel berücksichtigt. Die Entfernungen  $z_{0,1}$  und  $z_{0,2}$  der Strahltaile  $w_{0,1}$  und  $w_{0,2}$  zum Spiegel in Abhängigkeit von der Fokusweite des Spiegels  $f$  ist gegeben als

$$\frac{z_{0,2}}{f} = 1 + \frac{(z_{0,1}/f) - 1}{[(z_{0,1}/f) - 1]^2 + (\pi w_{0,1}^2/\lambda f)^2} \quad (3.33a)$$

$$\left(\frac{w_{0,2}}{w_{0,1}}\right)^2 = \frac{1}{[(z_{0,1}/f) - 1]^2 + (\pi w_{0,1}^2/\lambda f)^2} \quad (3.33b)$$

Diese Gleichung ist nicht geeignet für den Fall, dass der Abstand der Strahltaile vom Reflektor gleich der Fokusslänge ist. In diesem Fall funktioniert der Aufbau wie ein Gaußsches Teleskop und die reflektierten Strahlen sind parallel. Nach [57] stimmt dies allerdings nur für kleine Wellenlängen, wenn der

Reflektor im Fernfeld der Strahlenquelle ist, genauer

$$f > z_c = 4\lambda f b^2 / \pi. \quad (3.34)$$

Im vorliegenden Fall ist dies für Frequenzen bis kleiner als 1,2 GHz, also den gesamten vom Experiment abgedeckten Frequenzbereich, erfüllt.

Die Reflektion der parallelen Strahlung am zweiten Reflektor erfüllt die Gleichung 3.33b für den Grenzfall von  $z_{0,1} \rightarrow \infty$ , woraus folgt, dass  $z_{0,2} = f$  ist. Entsprechend liegt die Strahltaile des refokussierten Strahls im Fokuspunkt des Parabolspiegels und hat die ursprüngliche Weite (unter Vernachlässigung von Streuung an den Spiegelrändern). An dieser Stelle ist die Intensität der Mikrowellenstrahlung maximal, weshalb der planare Reflektor mit der Molekularstrahlquelle exakt dort angebracht ist. Der Spiegel bildet das Mikrowellenfeld auf sich selbst ab und über die gleichen Betrachtungen wie zuvor wird die MW auf die Antenne zurückgestrahlt.

Die Beschreibung des Strahlengangs des vom molekularen Ensemble emittierten FIDs kann absolut identisch vorgenommen werden, da die Moleküle in die gleiche Richtung strahlen wie die polarisierende MW. Die Quelle liegt in diesem Fall nur direkt vor dem planaren Reflektor, folgt aber sonst exakt den Strahlen des anregenden MW-Feldes zurück zur Antenne. Da die Moleküle sowohl von der MW vor wie auch nach Reflektion am planaren Reflektor polarisiert werden, kommt es in gleichem Maße zu einer positiven und negativen Dopplerverschiebung des molekularen Signals. Aus diesem Grund wird ein Doppler-Duplett an der Antenne erfasst.

Die Verwendung von Parabolspiegeln hat den Vorteil, dass die Wellenlängenabhängigkeiten wesentlich geringer ausfallen als in dispersiven Elementen wie Teflonlinsen, allerdings kommt es zu Verlusten durch Streuung an den Rändern und Kreuzpolarisationseffekten [54, S. 36ff.].

### 3.5.6 Vorteile des IMPACT-Aufbaus

Der apparativ höhere Aufwand des IMPACT-Spektrometers gegenüber den relativ einfachen zwei-Antennen-Aufbauten in sonst üblichen Breitband-FT-MW-Spektrometern erscheint zunächst widersinnig. Jedoch birgt dieser Aufbau diverse Vorteile.

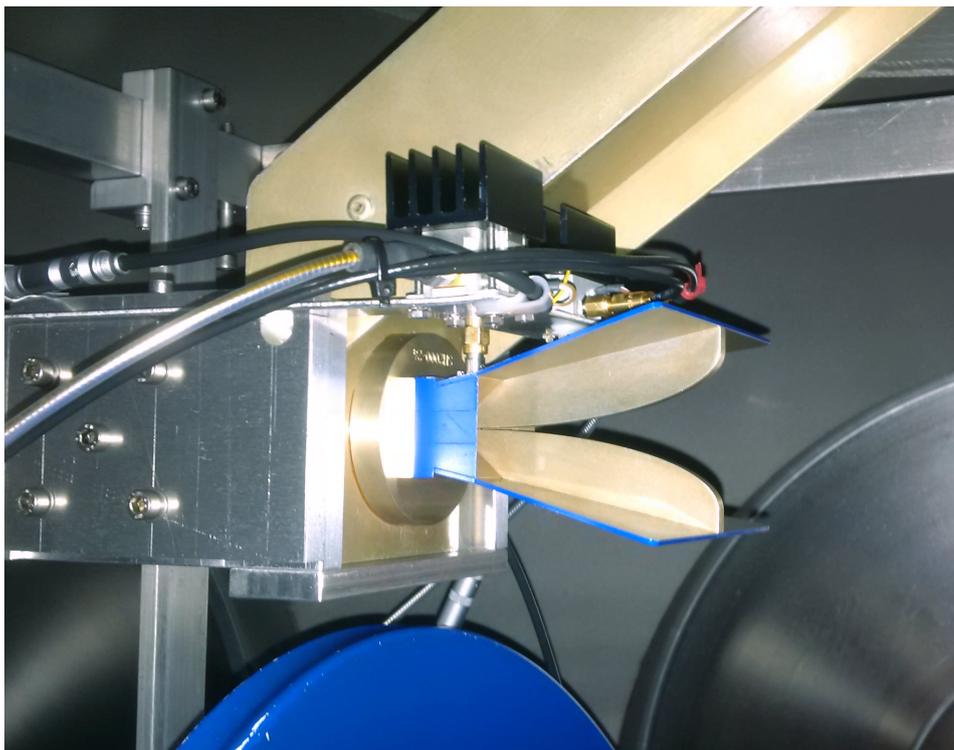


Abbildung 3.17: Foto des eingebauten Doppelsteghornstrahlers.

Die quasi-koaxiale Anordnung von Hochfrequenzfeld und Molekularstrahl erhöht die maximale Beobachtungszeit des FIDs durch einen längeren Aufenthalt des molekularen Ensembles im aktiven Wechselwirkungsbereich mit der Elektronik. Hierdurch lässt sich die Transit- oder Aufenthaltsverbreiterung analog zum COBRA-Aufbau drastisch senken und damit eine Linienbreite von ca. 10 kHz (FWHM) erreichen. Gleichzeitig führt der Einsatz der beiden Parabolreflektoren zu einer Refokussierung der elektromagnetischen Strahlung in exaktem Überlapp mit dem Molekularstrahl. Dies wiederum hat zwei positive Effekte: zum Einen kann anstelle eines Röhrenverstärkers großer Leistung (typischerweise  $>100\text{ W}$ ) bereits ein Festkörperverstärker (1 W) zur Polarisierung des Molekularstrahls genügen. Dies ist kosteneffizienter, robuster und ermöglicht die Abdeckung eines breiteren spektralen Bereichs (hier 2 bis 26,5 GHz). Zum Anderen wird entlang des gleichen Strahlengangs die transiente Emission des molekularen Ensembles auf die Antenne fokussiert, sodass nicht bloß ein kleiner Sektor der abgestrahlten Leistung tatsächlich detektiert wird.

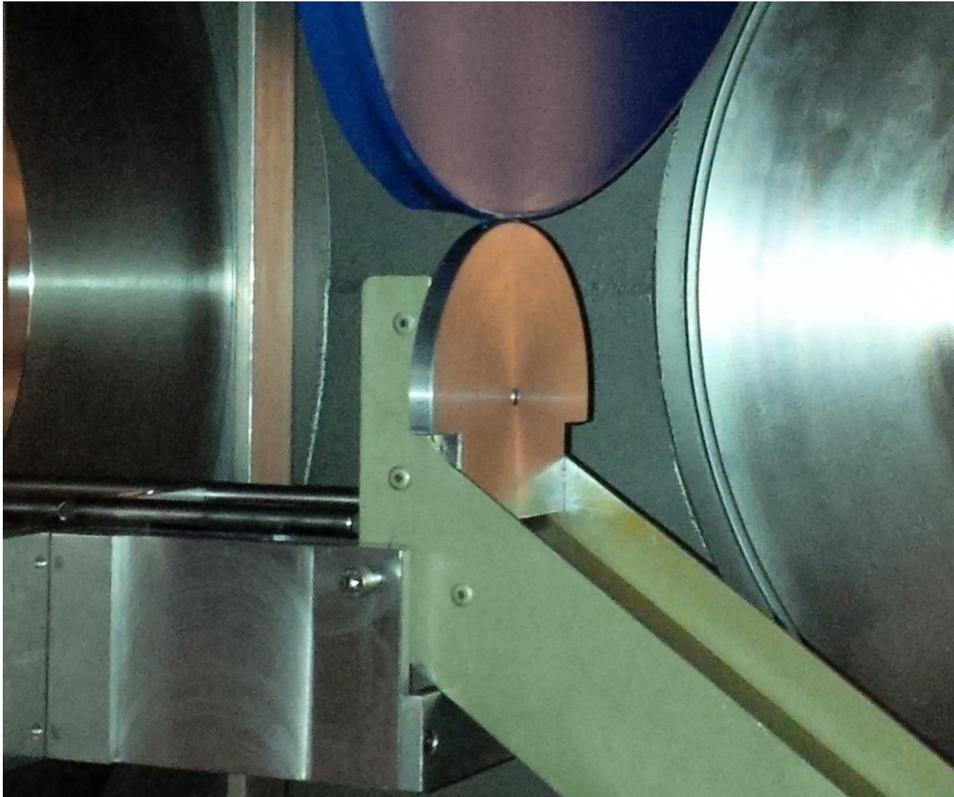


Abbildung 3.18: Foto des ursprünglichen planaren Reflektors.

### 3.5.7 Nachteile des IMPACT-FT-MW Spektrometers

Neben den Vorteilen, insbesondere durch das quasi-koaxiale Design, bedingt der experimentelle Aufbau auch einige Nachteile gegenüber anderen Schaltungen. Dabei führen anregungsseitig sowie empfangsseitig die notwendigen Ein- sätze zusätzlicher Schalter (2b und 2c) zu einer Verminderung der Leistungen, die nicht durch weitere Verstärker kompensiert werden können. Gleichzeitig verhindern diese den Einsatz von Leistungsverstärkern (9) höherer Leistung. Da jeder Schalter laut Datenblatt eine Eingangsdämpfung von 1,7 bis 4,0 dB aufweist, wird die maximale Anregungsleistung des Festkörperverstärkers (1 W) unter Vernachlässigung von Verlusten in Kabeln und Verbindungen bereits von beiden Schaltern auf nur 350 mW bis 460 mW, im oberen Frequenzbereich sogar bis auf 160 mW, verringert. Die absorbierte Leistung bedingt auch, dass höhere Ausgangsleistungen des Verstärkers (9) zur thermischen Zerstörung des Schalters (2b) führen können.

Noch gravierender ist die Dämpfung des empfangenen Signals, dass ohnehin schon unterhalb des Rauschniveaus liegt. Je nach Frequenzbereich werden ana-

log 32 bis 60 Prozent der Empfangsleistung in den Schaltern verloren. Damit liegen schon an dem Eingang des ersten rauscharmen Verstärkers (15a) inklusive Verluste durch den schützenden Schalter (2d) nur noch 46 bis 16 Prozent der ursprünglich empfangenen Leistung an.

Neben den Leistungseinschränkungen kommt es im Aufbau zu Stehwellen, die auf ein unvollständiges Auskoppeln der Anregungspulse zurückzuführen sind. Hierbei wirkt der Bereich des Freiraums wie ein Resonator geringer Güte. Im Spektrum machen sich diese Stehwellen als frequenzfeste breite Störsignale bemerkbar, die zwar aufgrund der fehlenden Doppler-Aufspaltung eindeutig als Artefakte identifiziert werden können, aber zu einer Störung des Empfangs durch nicht abgeklungenes Anregungssignal führen können.

Die oben genannten Einschränkungen erschweren die experimentelle Untersuchung von molekularen Systemen mit geringem Dipolmoment, da eine ausreichende Polarisierung unmöglich wird und das ohnehin schwache molekulare Signal weiter verringert wird, und erhöhen die Messzeiten drastisch. Wie im Folgenden beschrieben wird, stellt die Nutzung der Polarisationsrichtung der MW-Strahlung bei Reflektion eine Lösung für die aufgeführten Schwachstellen des ansonsten sehr leistungsfähigen Spektrometers dar.

## Kapitel 4

# Experimentelle Weiterentwicklung des IMPACT-FT-MW Spektrometers

Die im vorangegangenen Kapitel dargelegten Einschränkungen in der Anwendbarkeit des IMPACT-FT-MW-Spektrometers können nur durch Wegfall des pin-Diodenwechschalters 2c (Abbildung 3.13) und idealerweise sogar des Schalters 2d überwunden werden. Hierzu wäre der Einsatz eines Ferritzirkulators denkbar, der die Anregungs- und Detektionskanäle trennt. Dieser wäre vom Leistungsverstärker in Richtung der Antenne für den Anregungspuls durchlässig, würde aber keine Leistung an den rauscharmen Empfangsverstärker transmittieren. Umgekehrt wird das molekulare Signal wie der rückreflektierte Anregungspuls von der Antenne an den Empfangsverstärker durchgelassen. Damit ergäbe sich unmittelbar die Notwendigkeit, einen Schutz für den empfindlichen Verstärker vor dem reflektierten Anregungspuls zu schaffen. Hierzu kann eine Leistungsbegrenzerdiode verwendet werden, die oberhalb eines Schwellwerts reflektierend wird. Zirkulatoren sind bauartbedingt nicht in der gesamten Bandbreite von 2 bis 26,5 GHz erhältlich. In einer neuartigen, eigens entwickelten Lösung kann durch eine Viersteghornstrahler-Antenne („Quad-ridge-Antenne“) und einen Dachreflektor (auch „rooftop-Reflektor“) der gleiche Effekt unter Ausnutzung der Polarisationsrichtung der Mikrowellenstrahlung erzielt werden. Vorteilhafterweise sind dabei keine gravierenden Veränderungen an den elektronischen und mechanischen Komponenten des Ver-

suchsaufbaus notwendig. Die Konzeptentwicklung und Realisierung werden im Folgenden detailliert ausgeführt und die erreichte Leistungsfähigkeit anhand molekularer MW-spektroskopischer Untersuchung demonstriert.

## 4.1 Nutzung der Linearpolarisation im IMPACT-FT-MW-Spektrometer

Der experimentelle Aufbau des IMPACT-FT-MW-Spektrometers sieht eine quasi-koaxiale Anordnung von Molekularstrahl und Ausbreitungsrichtung des Mikrowellenfeldes vor. Dies bedingt, dass die Anregungs- und Detektionsfelder auf gegenläufigen Strahlen verlaufen. Aus diesem Grund ist im bisherigen Aufbau ein einfacher Steghornstrahler als Antenne verwendet worden, der mittels SPDT-Schalter zwischen den Funktionen als Emmitter und Empfänger geschaltet werden kann (vgl. Abbildung 3.17). Aus oben genannten Gründen liegt hierin eine massive Einschränkung der Anwendbarkeit der Messtechnik. Eine Lösung dieses Problems liegt in der Ausnutzung der Polarisationsrichtung bei der Durchführung des Experiments unter Einsatz einer Vierfach-Steghornstrahler-Antenne (vgl. Abbildung 4.2) und eines „rooftop“-Reflektors. In Abbildung

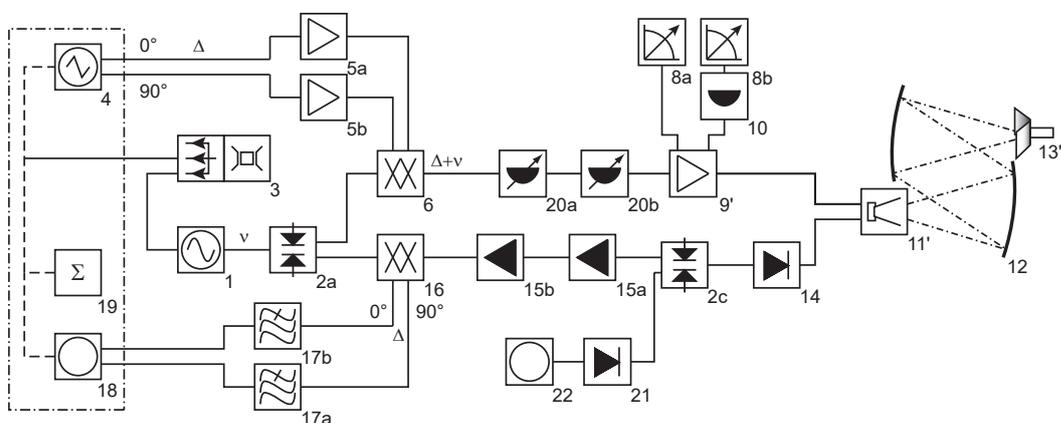


Abbildung 4.1: Blockschaltbild des IMPACT-FT-MW-Spektrometers nach Modifikation: (1) MW-Signalgenerator; (2a-d) MW-SPDT-Schalter; (3) GPS-synchronisierter Rubidium-Frequenzstandard 10 MHz; (4) RF-Arbiträrgenerator; (5a,b) RF-Verstärker; (6) I/Q-Modulator; (8a,b) MW-Leistungsmesser; (9') MW-Höchstleistungs-Röhrenverstärker; (10) Dämpfungsglied; (11') MW-Vierfach-Steghornstrahler; (12) achsverkippte Parabolspiegel; (13) Rooftop-Reflektor mit Molekularstrahlquelle; (14) Leistungsbegrenzerdiode; (15a,b) rauscharme MW-Verstärker; (16) I/Q-Demodulator; (17a,b) RF-Tiefpassfilter; (18) A/D-Wandler; (19) Experimentsteuerung, Datenverarbeitung und -analyse; (20a und b) variable MW-Dämpfungsglieder; (21) Leistungsdetektordiode; (22) Oszilloskop.

4.1 ist ein Schema des modifizierten elektronischen Aufbaus dargestellt. Die Erzeugung der Frequenzrampe ist unverändert zu dem ursprünglichen Aufbau des IMPACT-FT-MW-Spektrometers. Anregungsseitig kann nun alternativ zum Festkörperverstärker ein Höchstleistungs-Wanderwellen-Röhrenverstärker (Quarterwave 9100/96306-H65J18, 2kW, 6,5-18GHz, 6% max. Aussteuergrad) (9') mit vorgeschalteten variablen Abschwächern (Agilent 84907L und 84904L mit Steuergerät 11713B, zusammen 0 bis  $-81$  dB) (20a und b) eingesetzt werden. Die Leistungsmessung kann weiterhin über die vorhandenen Leistungssensoren erfolgen, nur dass diese direkt an die eingebauten Richtkoppler im Verstärker angeschlossen werden. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Festkörperverstärker wird der Röhrenverstärker als Pulsverstärker betrieben. Hierzu ist ein Gitter in der Röhre eingebaut, welches den Ausgang des Verstärkers nur während der Dauer des eingehenden Anregungspulses durchlässig schaltet. Somit entfällt der hohe permanente Rauschlevel des Leistungsverstärkerausgangs. Dies ersetzt den Schalter 2b (Abb. 3.13), sodass eine Zerstörung durch zu hohe Leistungen ausgeschlossen werden kann und die Leistung nicht durch die Dämpfung reduziert wird. Der Ausgang des Verstärkers ist direkt an den Vierfach-Steghornstrahler angeschlossen, es erfolgt also keine weitere Dämpfung abgesehen von den verwendeten verlustarmen Koaxialkabeln. Die Antenne ist mit einem nominellen Operationsbereich von 2 bis 32 GHz für die gesamte Bandbreite des Experiments geeignet, wodurch es allerdings durch die Bandbreite bedingte, frequenzabhängige Fehlanpassungen zu einer teilweisen Reflektion der Leistung am Übergang in den Freiraum kommt (siehe auch Kapitel 4.2.1). Zum Schutz des Verstärkers besitzt dieser deshalb einen eingebauten Zirkulator am Ausgang, der die Bandbreite des Verstärkers von 6,5 bis 18 GHz abdeckt. Wird der 1 W-Festkörperverstärker eingesetzt, stellt die geringe reflektierte Leistung keine Gefahr dar, aber die Vorteile der geringeren Dämpfung bleiben bestehen.

Die Konfiguration der Messkammer mit den achsverkippten Parabolreflektoren bleibt erhalten, um weiterhin die quasi-koaxiale Anordnung von Molekularstrahl und Mikrowellenfeld zu erhalten. Lediglich der planare Reflektor (13 in Abbildung 3.13) muss durch einen Rooftop-Reflektor (13') ersetzt werden, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert wird. Der Strahlengang verändert sich hierdurch nicht und es erfolgt weiterhin eine Rückreflektion auf die Hornantenne. Im Gegen-

satz zu zuvor wird nun allerdings auf einem zweiten Kanal empfangen, der von der Anregung isoliert ist. Dies wird in Abschnitt 4.1.3 detailliert ausgeführt. Zum Schutz der Detektionselektronik ist der Antenne eine Leistungsbegrenzer-Diode nachgeschaltet. Auch ein optionaler pin-Diodenwechschalter, der während der Anregung keinen Durchgang zur Detektion hat, dient anfänglich der Verhinderung zu hoher Pegel für den folgenden rauscharmen Verstärker. Bei Experimenten mit dem 1 W-Festkörperverstärker kann auf beide Bauteile zwecks geringerer Dämpfung des molekularen Signals verzichtet werden. Die Leistung des reflektierten Anregungspulses liegt unterhalb der Zerstörungsschwelle des rauscharmen Verstärkers. Die Erfassung und Verarbeitung des molekularen Signals erfolgt wie zuvor mittels I/Q-Demodulation. Eine Ergänzung zum bisherigen Aufbau stellt die an den zweiten Ausgang des pin-Diodenwechschalters (2c) angeschlossene Leistungsdetektordiode (21) dar, an der mit einem Oszilloskop (22) die Pulsform des Anregungspulses überwacht werden kann.

#### 4.1.1 Vierfach-Steghornstrahler-Antennen

Aufgrund seiner Bauform emittiert ein Doppel-Steghornstrahler linear polarisierte Strahlung, deren Polarisationsrichtung parallel zu den Stegen verläuft. In seiner Funktion als Empfangsantenne kann entsprechend nur die Feldkomponente detektiert werden, die der gleichen Polarisationsrichtung entspricht. Werden zwei Doppel-Steghornstrahler orthogonal zueinander mit der gleichen Abstrahlrichtung verwendet, sind im Idealfall beide Polarisationsrichtungen streng voneinander separiert und es kommt nicht zu einem Übersprechen zwischen den Antennen. Dies wiederum würde erlauben, auf der einen Polarisationsrichtung zu senden und unabhängig auf der zweiten Antenne zu detektieren, ohne dass es zu einer Störung der Empfangsseite durch den Sendeprozess käme. Da eine Zweiantennen-Lösung für das Spektrometer aber nicht die oben genannten Kriterien der quasi-koaxialen Anordnung erfüllen kann, bietet sich der Einsatz einer Vierfach-Steghornstrahler-Antenne an. Diese besitzt im Gegensatz zu klassischen Doppel-Steghornstrahlern vier statt zwei Stege, die paarweise orthogonal zueinander stehen (vgl. Abbildung 4.2). Dabei bilden die jeweils gegenüberliegenden Stegpaare zusammen eine Einheit, die ähnlich einem einfachen Doppel-Steghornstrahler individuell angesprochen werden kann.

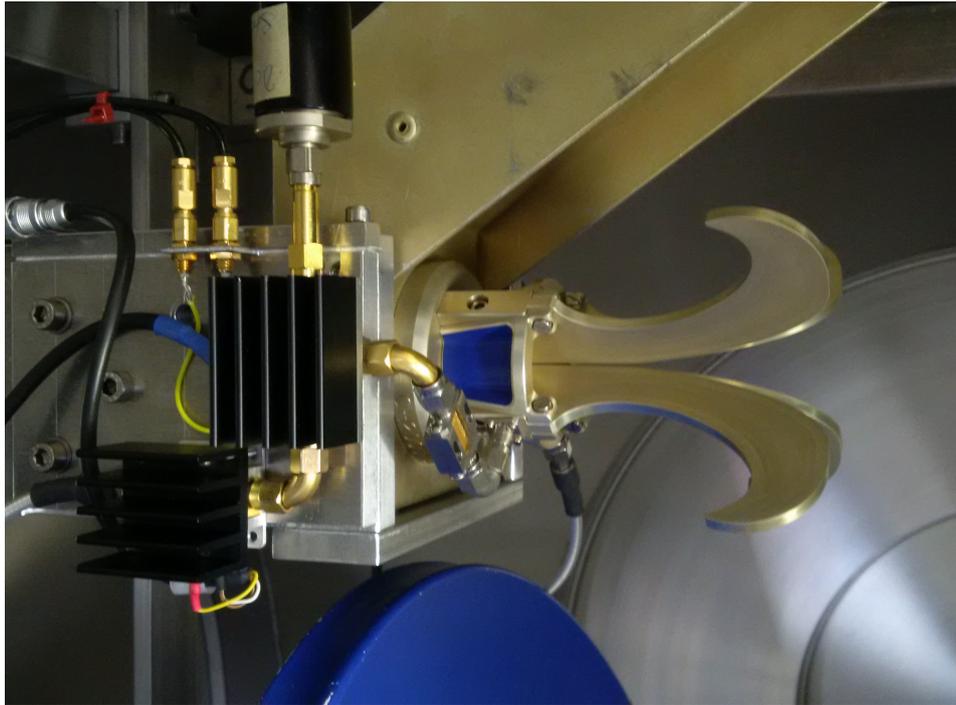


Abbildung 4.2: Foto der Vierfach-Steghornstrahler-Antenne im eingebauten Zustand. Der Eingang zur Anregung befindet sich hinten, vorne sind die Leistungsbegrenzerdiode, der pin-Diodenwechsellschalter und der rauscharme Verstärker zu sehen.

Auf diese Weise stellt die Vierfach-Steghornstrahler-Antenne letztlich zwei unabhängige Doppel-Steghornstrahler in einem Bauteil dar, deren Kanäle senkrecht zueinander stehende Polarisationsrichtungen definieren.

Der eigentliche Anwendungsbereich von Vierfach-Steghornstrahlern ist die Erzeugung und Detektion zirkular polarisierter Strahlung, indem beide Kanäle zusammen mit einem Phasenversatz von  $90^\circ$  betrieben werden. Eine Anwendung als „zweifacher Doppelsteghornstrahler“ ist neu und stellt einen wesentlichen Gedanken dieser Arbeit dar.

Die im Datenblatt angegebenen Charakteristika der im Experiment verwendeten Antenne (Satimo QH2000) zeigen, dass über den gesamten Operationsbereich des Spektrometers (2,0–26,5 GHz) die Isolation zwischen den beiden Kanälen besser als 40 dB ist. Eine Störung der Detektion durch Übersprechen ist also vernachlässigbar.

### 4.1.2 Schlüsselstellung des Rooftop-Reflektors

Sollen Anregung und Detektion über die Polarisationsrichtung voneinander getrennt werden, muss der übrige experimentelle Aufbau gewährleisten, dass auch das molekulare Signal nach Anregung mit der jeweiligen Polarisationsrichtung die Antenne mit der orthogonalen Polarisationsrichtung erreicht. Ähnliche Konzepte existieren für den Millimeter- und Submillimeterbereich. Beispielhaft sei das Martin-Puplett-Interferometer [58] genannt, das aus einer Kombination von Drahtgittern als Polarisationsfilter und Rooftop-Reflektoren als Spiegel einen dem Michelson-Interferometer ähnlichen Aufbau besitzt, diesem gegenüber aber signifikante Vorteile besitzt [59]. In der mmW- und sub-mmW-Spektroskopie ist zudem eine koaxiale Anordnung von Molekularstrahl und Feldausbreitung unter Verwendung dieser Bauteile seit langem bekannt [60–62].

Den Lösungen der optischen Bloch-Gleichungen [19] gemäß strahlen die Moleküle in Folge der rotatorischen Anregung in die gleiche Raumrichtung mit der gleichen Polarisation wie die einfallende Strahlung ab. Im ursprünglichen Experiment bedeutet dies, dass die Mikrowellen in der vertikalen Polarisationssebene verlaufen und durch Reflektion am planaren Spiegel unter Beibehaltung der Polarisationssebene unter Vernachlässigung der Phase auf sich selbst abgebildet werden. Damit es stattdessen zu einer Rotation der Polarisationsrichtung bei der Reflektion kommt, wird ein Rooftop-Reflektor anstelle des planaren Reflektors verwendet. Dieser hat die Eigenschaft, die Polarisationsrichtung bei Reflektion der MW zu verändern. Wie im Folgenden gezeigt wird, dreht der Reflektor die Polarisationsrichtung in die entsprechend orthogonale Richtung und die Wellen erreichen die Antenne auf dem zweiten Kanal.

In Abbildung 4.4 ist der Rooftop-Reflektor schematisch dargestellt, in dessen Mitte weiterhin die Molekularstrahlquelle sitzt. Der Anregungspuls polarisiert auf dem Hinweg den Molekularstrahl und trifft auf den Reflektor. Nachdem die Polarisationsrichtung gedreht wurde, durchläuft die Strahlung den Molekularstrahl erneut und polarisiert ein zweites Mal, allerdings in der anderen Polarisationssebene. Die molekulare Antwort wird daraufhin in zwei Richtungen emittiert; zum einen blauverschoben mit der Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls, zum anderen rotverschoben entgegengesetzt, also auf den Reflektor zu. An diesem wird das molekulare Signal erneut gedreht, sodass es die gleiche Ausbreitungsrichtung und Polarisation wie die blauverschobene Komponente

aufweist. Beide Signale verlaufen so parallel zum Detektionskanal der Antenne.

### 4.1.3 Lineare Polarisation im Jones Matrix Formalismus

In Kapitel 3.5.5 wurde die Ausbreitung der Mikrowellenstrahlung mittels paraxialer Optik beschrieben. Diese Theorie berücksichtigt die Polarisation nicht explizit. Allerdings kann durch die Wahl zweier orthogonaler polarisierter Moden eine separierte Betrachtung durchgeführt werden [54, S. 48], auch wenn dabei die Maxwell-Gleichungen nicht strikt erfüllt werden [54, S. 32]. Bei jeder Reflektion von einer Vakuum/Dielektrikum-Grenzfläche kommt es zu Unterschieden in der Phase für parallel und senkrecht orientierte Komponenten des Feldvektors, insbesondere aber an gekrümmten Oberflächen [54, S. 51]. Um Informationen über die Polarisation in einem System zu erhalten, werden Vektoransätze benötigt. Eine einfache mathematische Beschreibung ist mit Hilfe des Jones-Matrix-Formalismus für elektromagnetische Wellen möglich [63]. Diese Darstellung ignoriert Depolarisation und Rückreflektion, aber im vorliegenden System trifft die Mikrowellenstrahlung niemals senkrecht auf eine Oberfläche, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese Effekte keine Rolle spielen. Der Ansatz beruht auf der Darstellung der elektromagnetischen Wellen durch die zwei orthogonale Komponenten (horizontal  $E_H$  und vertikal  $E_V$ ) des elektrischen Feldes bei Ausbreitung entlang einer dritten Richtung  $z$  in Form des Jones-Vektors.

$$|E\rangle = \begin{pmatrix} E_H \\ E_V \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Mit Hilfe einer Transformationsmatrix  $\mathbf{J}$ , die die optischen Komponenten entlang des optischen Pfads repräsentiert, ergibt sich der Jones-Vektor nach Durchlaufen des Systems durch

$$|E_f\rangle = \mathbf{J} |E\rangle \quad (4.2)$$

Dabei setzt sich  $\mathbf{J}$  aus den Jones-Matrizen der einzelnen optischen Elemente zusammen. Im vorliegenden Fall werden lediglich die Bewegung durch den freien Raum, Spiegel und der Rooftop-Reflektor benötigt. Die zugehörigen Jones-Matrizen sind in Tabelle 4.1 gegeben. Der explizite Strahlenverlauf besteht, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, aus dem Freiraum nach der Antenne  $d_1$ , dem ersten Parabolspiegel M1, Freiraum zwischen den Reflektoren  $d_2$ , dem zweiten Para-

Tabelle 4.1: Jones-Matrizen ausgewählter optischer Elemente sowie deren Symbole.

optisches Element	Symbol	Jones-Matrix
freier Raum	$\mathbf{J}_z(d)$	$\begin{pmatrix} \exp(i2\pi d/\lambda) & 0 \\ 0 & \exp(i2\pi d/\lambda) \end{pmatrix}$
Spiegel	$\mathbf{J}_M$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
„Rooftop“-Reflektor	$\mathbf{J}_{RT}$	$\begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) \\ \sin(2\theta) & \cos(2\theta) \end{pmatrix}$

bolspiegel M2, Freiraum  $d_3$  und dem Rooftop-Reflektor RT, bevor der gleiche Weg rückwärts zurückgelegt wird. Entsprechend gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{J}_z(d_1)\mathbf{J}_{M1}\mathbf{J}_z(d_2)\mathbf{J}_{M2}\mathbf{J}_z(d_3)\mathbf{J}_{RT}\mathbf{J}_z(d_3)\mathbf{J}_{M2}\mathbf{J}_z(d_2)\mathbf{J}_{M1}\mathbf{J}_z(d_1) \\ &= \exp(i4\pi/\lambda(d_1 + d_2 + d_3)) \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dabei wird der Parabolspiegel wie ein planarer Spiegel behandelt, da die Polarisation eines einzelnen Strahls verfolgt wird und die Krümmung in guter Näherung vernachlässigbar wird. Insbesondere bei Vielstrahl-Systemen kann die Nutzung von Parabolspiegeln zu einer Kreuz-Polarisation und Abberation führen. Diese Effekte stellen allerdings wie im vorliegenden Fall bei kleinen Öffnungswinkeln und nahe der optischen Achse kein Problem dar [54, S. 37f.]. Zudem wurden Antenne und Parabolspiegel zusammen als System von der Firma Satimo entwickelt und vertrieben. Eventuelle Fehlanpassungen oder optische Fehler wurden durch empirische Optimierung minimiert.

Der erste Term der Gleichung 4.3 berücksichtigt lediglich die Phaseninformationen der Welle, die Matrix stellt die durch den Rooftop-Reflektor hervorgerufene Drehung der Polarisationsrichtung dar. Um eine Rotation um genau  $\pi/2$  in Laborkoordinaten zu bewirken, muss der Reflektor in einem Winkel  $\theta$  von  $\pi/4$  gegenüber der horizontalen Komponente  $E_H$  von  $|E\rangle$  angebracht sein.

$$\begin{aligned} |E_f\rangle &= \exp(i4\pi/\lambda(d_1 + d_2 + d_3)) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} |E\rangle \\ &= \exp(i4\pi/\lambda(d_1 + d_2 + d_3)) |E\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

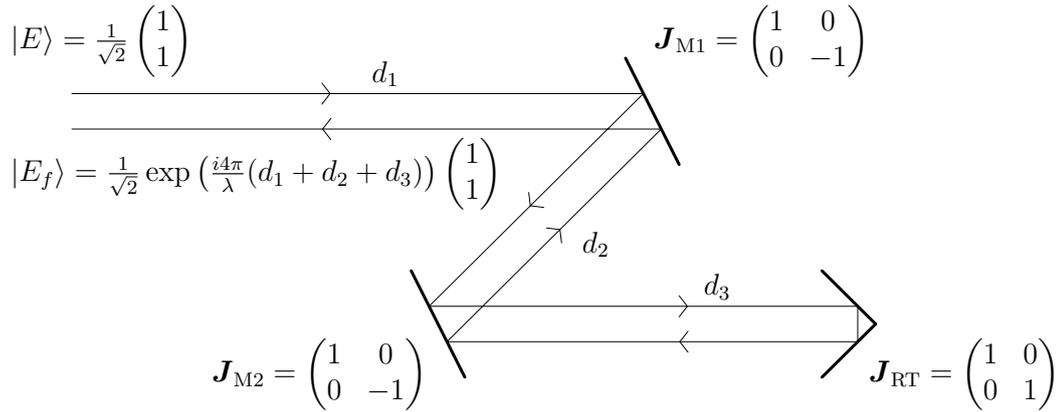


Abbildung 4.3: Polarisationsrichtungen der MW-Strahlung im Freiraum anhand des Jones-Formalismus. Die elektrischen Feldkomponenten der abgestrahlten MW  $|E\rangle$  und der reflektierten MW  $|E_f\rangle$ , sowie die Jones-Matrizen  $\mathbf{J}$  der Spiegel M1 und M2 und des „Rooftop“-Reflektors RT sind dargestellt.

Ein planer Reflektor anstelle des Rooftop-Reflektors würde zu einer Abbildung des zurückgestrahlten Signals exakt auf die eingestrahlte Welle bewirken, wie es im ursprünglichen Aufbau vorgesehen war. Für die molekularen Signale gelten die Jones-Matrizen der entsprechenden Teilwege, also:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\text{blau}} &= \mathbf{J}_z(d_1)\mathbf{J}_{M_1}\mathbf{J}_z(d_2)\mathbf{J}_{M_2}\mathbf{J}_z(d'_3) \\ &= \exp(i2\pi/\lambda(d_1 + d_2 + d'_3)) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.5a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\text{rot}} &= \mathbf{J}_z(d_1)\mathbf{J}_{M_1}\mathbf{J}_z(d_2)\mathbf{J}_{M_2}\mathbf{J}_z(d_3)\mathbf{J}_{RT}\mathbf{J}_z(d'_3) \\ &= \exp(i2\pi/\lambda(d_1 + d_2 + d_3 + d'_3)) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.5b)$$

wobei  $d'_3$  anzeigen soll, dass die Strecke von der zurückgelegten Distanz des Molekularstrahls abhängig ist, also  $d'_3 = d'_3(t)$ . Hier liegt auch der Grund für die Doppleraufspaltung aller Signale, da gilt:

$$\frac{d}{dt}d'_{3,\text{rot}} = -\frac{d}{dt}d'_{3,\text{blau}}. \quad (4.6)$$

Anstelle des Reflektors wäre theoretisch auch der Einsatz eines  $\lambda/2$ -Plättchens denkbar. Dieses müsste aber den gesamten Operationsbereich des Spektrome-

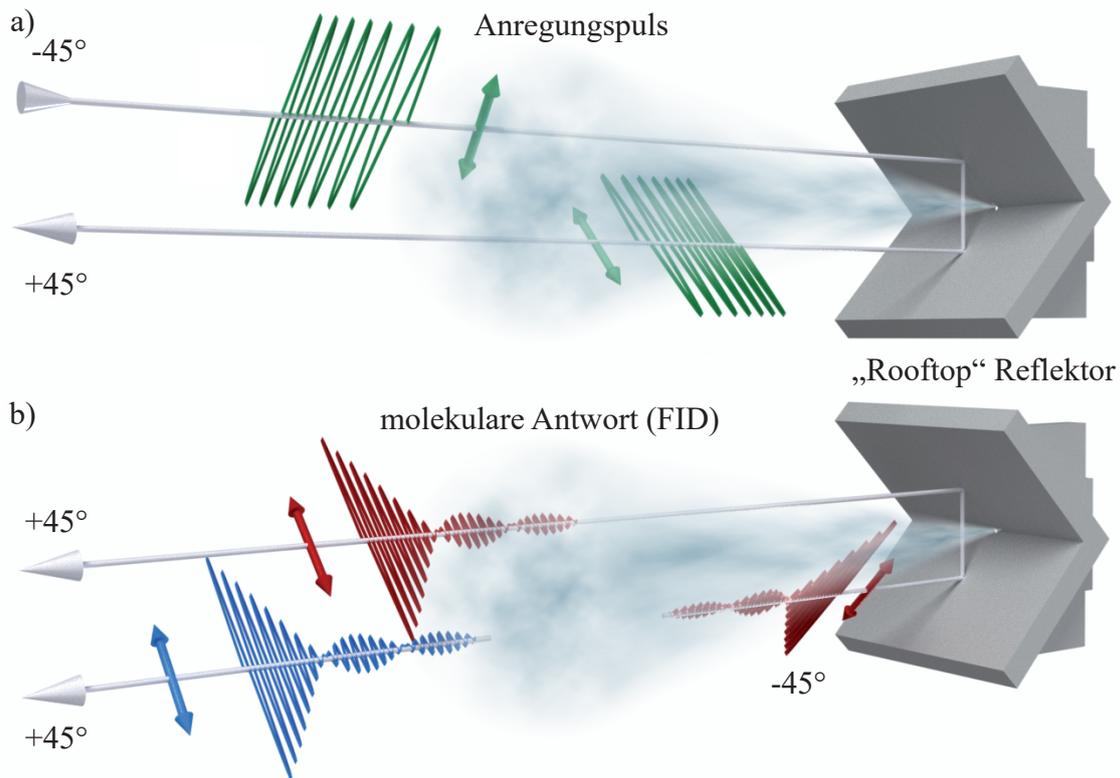


Abbildung 4.4: Drehung der Polarisation an einem Rooftop-Reflektor. a) Die vertikale Komponente des elektrischen Feldvektors wird so gedreht, dass die rücklaufende Welle ( $+45^\circ$ ) orthogonal zur einfallenden Strahlung ( $-45^\circ$ ) polarisiert ist. Dabei wird der Molekularstrahl in beide Richtungen vom Anregungssignal passiert. b) Das molekulare Antwortsignal wird in der gleichen Richtung emittiert, mit der die Polarisation erfolgte. Das mit  $-45^\circ$  polarisierte Ensemble strahlt entsprechend in Richtung des Rooftop-Reflektors und wird ebenfalls in die  $+45^\circ$ -Richtung gedreht.

ters abdecken. Dies ist aufgrund der Breitbandigkeit und des Frequenzbereichs technisch nicht realisierbar, zudem schließt der Verzicht auf dispersive Bauteile ungewünschte wellenlängenabhängige Effekte aus.

#### 4.1.4 Variabilität der Anregungsleistung

Wie in Kapitel 3.3.1 ausgeführt wurde, ist eine makroskopische Polarisation des molekularen Ensembles unter FP-Bedingungen bereits mit kleinen Leistungen möglich. Insbesondere die Refokussierung der Mikrowellenstrahlung auf den Molekularstrahl erlaubt den Einsatz von Leistungsverstärkern vergleichsweise kleiner Leistung. Der anfänglich ausschließlich verwendete 1 W-Festkörperverstärker ist für die Messung der Spektren stark polarer Moleküle ausreichend. Aufgrund der großen Bandbreite von 2 bis 26,5 GHz deckt er zudem den

gesamten Spektralbereich des Experiments ab. Festkörperverstärker größerer Leistung mit derartigen Frequenzbreiten sind nicht verfügbar. Die Anregung erfolgt im „linear fast-passage“-Regime, weshalb die relativen Intensitäten der Übergänge ohne Multi-Resonanz-Effekte, wie in [47] beschrieben, korrekt wiedergegeben werden, sodass eine Zuordnung zu den Quantenzahlen mit Hilfe von Vorausrechnungen stark vereinfacht wird. Dies geschieht jedoch auf Kosten der Intensität, da keine vollständige Polarisierung unter  $\pi/2$ -Bedingungen erreicht wird.

Nachteilig auf den Einsatz wirkt sich die Notwendigkeit eines pin-Diodenschalters zur Isolation des Anregungspuls auf der Ausgangsseite des Verstärkers aus. Dieser Nachteil wird bei der Untersuchung von wenig polaren Molekülen deutlich. Die ohnehin geringe Ausgangsleistung führt zu einem kaum messbaren molekularen Signal, sodass keine realistischen Messzeiten erreicht werden können, innerhalb derer das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für eine Auswertung ausreichend groß wird.

Durch Einsatz des Vierfach-Steghornstrahlers entfällt die Leistungsbegrenzung durch die Zerstörungsschwelle des pin-Diodenwechschalters (2c in Abbildung 3.13). Hierdurch ist die Verwendung eines 2kW-Höchstleistungs-Wanderwellen-Röhrenverstärkers (Quarterwave 9100/96306-H65J18, 2kW, 6,5-18 GHz, 6% max. Aussteuergrad) möglich. Der Verstärker wird im Pulsbetrieb betrieben und besitzt ein eingebautes Gitter, welches den Ausgang zwischen den Pulsen abschaltet. Zur Einstellung der Leistung stehen variable Abschwächer (Agilent 84907L und 84904L mit Steuergerät 11713B) an der Eingangsseite des Verstärkers zur Verfügung, die in 1dB-Schritten zwischen 0 und  $-81$  dB geschaltet werden können. Zur Leistungskontrolle stehen am Verstärker zwei eingebaute Richtkoppler bereit, einer hinter dem Festkörper-Vorverstärker, einer hinter der Hauptverstärkerstufe. An diese können die Leistungssensoren angeschlossen werden und so ein sicherer Betrieb des Röhrenverstärkers gewährleistet werden.

Da nicht länger zwischen Anregung und Detektion geschaltet wird, sondern immer direkter Durchgang zwischen den Kanälen über die Messkammer besteht, ist der Schutz der Detektionselektronik mit einer Leistungsbegrenzerdiode (Cobham ACLM4537C361K) notwendig. Diese reflektiert Leistungen größer als 21 dBm und verhindert eine Zerstörung des empfindlichen rauscharmen

Verstärkers.

Während der Festkörperverstärker in der Regel nur geringe Polarisierungen bewirkt, kann der Wanderwellen-Röhrenverstärker sogar zur Überpolarisation führen, wenn das Molekül ausreichend großes Dipolmoment besitzt. Dafür können auch Moleküle mit nur geringem Dipolmoment polarisiert werden, wodurch der Einsatzbereich des Spektrometers signifikant erweitert wird. Es können nun also auch sehr niedrige bis sehr hohe Leistungen zur Anregung des molekularen Ensembles verwendet werden, was die allgemeine Anwendbarkeit des Aufbaus stark verbessert.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Netzwerkanalyse des HF-Aufbaus

Um eine verlässliche Aussage über die elektronische Leistungsfähigkeit des experimentellen Aufbaus treffen zu können, wurden nach Einbau und Justage der Bauteile S-Parameter-Messungen und Zeitbereichsreflektometrie (TDR) mit einem Netzwerkanalysator (Agilent 8722ES, 50 MHz–40 GHz) durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Transmissionen ( $S_{21}$  und  $S_{12}$ ) wie auch die Reflektionen ( $S_{11}$  und  $S_{22}$ ) gemessen. Da an der Elektronik der Pulserzeugung keine Veränderungen vorgenommen wurden, konnte als Prüfobjekt (DUT) der Aufbau zwischen Leistungsverstärker und dem zweiten rauscharmen Verstärker das System parametrisiert werden (siehe Schema in Abbildung 4.7b). Die Frequenzgänge bzw. S-Parameter sind in Abbildung 4.5 gegeben.

Im Bereich von 5 bis 22 GHz verläuft der  $S_{21}$ -Parameter nahezu linear (vgl. Abbildung 4.5b) bei einer Transmission von ca. 16,5 dB. Darunter und darüber fällt dieser Wert leicht auf 10 dB bzw. 13 dB ab. Dieser Parameter beschreibt die Abschwächung oder Verstärkung nach Durchlauf des DUT. Mit einer nominellen Verstärkung von 30 dB des rauscharmen Verstärkers kommt es innerhalb des Aufbaus zu einer Abschwächung des eingestrahlten Signals um rund 13,5 dB, wobei davon nach den Messungen des  $S_{11}$ -Reflektions-Parameters nur –24 bis –14 dB auf die Rückreflektion entfallen. Die  $S_{12}$ - und  $S_{22}$ -Kurven (Abbildungen 4.5c und d) sind von geringer Aussagekraft, da diese die Transmission und Reflektion in Rückrichtung beschreiben. Die gemessenen Verluste sind

folglich Dämpfungsverluste in Bauteilen und Kabeln, sowie zu einem nicht unerheblichen Anteil Streuverluste im Freiraum des Spektrometers. Insbesondere in den niedrigen Frequenzbereichen treten vermehrt Streuverluste auf, in den hohen Frequenzen dominieren vermehrt Dämpfungen der sehr breitbandigen Bauteile und Leitungen.

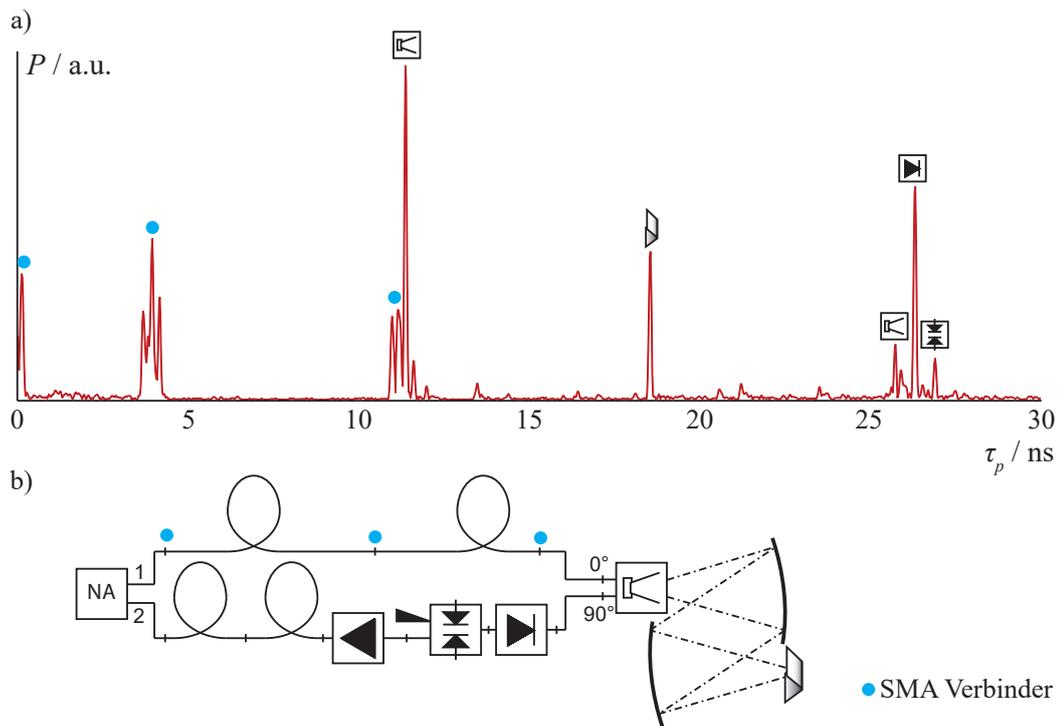


Abbildung 4.7: S11 Zeitbereichsreflektometrie des veränderten Spektrometersaufbaus im Frequenzbereich von 2 bis 26,5 GHz. a) die reflektierte Leistung  $P$  gegen die Phasenlaufzeit  $\tau_p$ . Aus der Zeit kann die elektrische Länge zwischen den Bauteilen ermittelt werden. b) Schema des Messaufbaus in Analogie zu Abbildung 3.13; NA zeigt den Netzwerkanalysator mit den Toren 1 und 2. Eine Zuordnung der Signale in a) ist mit den Symbolen aus b) vorgenommen worden.

Eine ergänzende Funktion des Netzwerkanalysators stellt die Zeitbereichsreflektometrie (TDR) durch das Wobbelverfahren [64, S. I15f.] dar, die zur Identifikation von Störstellen im Aufbau sowie zur Distanzmessung im Freiraum verwendet werden kann. Ein beispielhaftes Spektrum ist in Abbildung 4.7a gegeben. Darin ist die reflektierte Leistung gegen die Phasenlaufzeit  $\tau_p$  aufgetragen. Über die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  ist der Zusammenhang mit der elektrischen Länge gegeben durch

$$l_{\text{el}} = c_0 \cdot \tau_p. \quad (4.7)$$

In Leitern mit Dielektrikum wie Koaxialkabeln oder SMA-Verbindern ist darüber hinaus die mechanische Länge  $l_{\text{mech}}$  als

$$l_{\text{mech}} = \frac{l_{\text{el}}}{\sqrt{\epsilon_r}}, \quad (4.8)$$

mit  $\epsilon_r$  als die relative Permittivität des Dielektrikums (hier 2,1 für PTFE) definiert. Mit diesen Zusammenhängen kann eine Störstelle mit großer räumlicher Auflösung entlang des Aufbaus identifiziert werden. Zu beachten ist, dass die gemessenen Längen dem Doppelten des eigentlichen Abstands zum Tor des Netzwerkanalysators entsprechen, da das Signal den Weg nach Reflektion erneut durchlaufen muss. In Abbildung 4.7b ist der Messaufbau der Netzwerkanalyse schematisch dargestellt. Darüber ist mit den entsprechenden Symbolen eine Zuordnung der Signale zu den verbauten Komponenten getroffen worden. Zusätzlich sind die Reflektionen an den SMA-Verbindern markiert.

Die TDR-Messung zeigt, dass ein nicht unerheblicher Teil der Leistung von der breitbandigen Antenne reflektiert wird. Der zugehörige Wert ist mit  $-10$  bis  $-7$  dB im Datenblatt angegeben und ist der großen Bandbreite der Antenne geschuldet. Eine Rückreflektion an den Parabolspiegeln erfolgt kaum messbar, allerdings zeigt das Spektrum am Rooftop-Reflektor ein Signal. Das bedeutet, dass ein Teil der Strahlung ohne Rotation der Polarisationsrichtung zurückgeworfen wird. Die S-Parameter zeigen allerdings, dass der Anteil der polarisationsgedrehten Strahlung um Größenordnungen größer ist. Schließlich sind Signale von der Leistungsbegrenzerdiode und dem dahinter liegenden Schalter zu erkennen. Dass die Antenne ein zweites Signal ergibt, liegt an einer Mehrfachreflektion, die beim Einkoppeln der Strahlung in die Antenne auftritt. Aus diesem Grund ist auch das zweite Signal deutlich schwächer als das erste. Die mechanische und elektrische Länge im Freiraum sind exakt  $1,08$  m, die sich aus  $0,32$  m Antennen-Reflektor-Abstand,  $0,44$  m Reflektor-Reflektor-Abstand und erneute  $0,32$  m Reflektor-Rooftop-Abstand zusammensetzen. Dies verdeutlicht, dass eine Anpassung der Rooftop-Reflektorposition an den tatsächlichen Fokuspunkt gelungen ist.

### 4.2.2 Auflösungsvermögen

Mit dem quasi-koaxialen experimentellen Aufbau des IMPACT-Spektrometers ist eine lange Aufenthaltsdauer der Moleküle des Molekularstrahls im Interaktionsbereich mit dem Mikrowellenfeld verbunden. Mit der erhöhten Empfindlichkeit durch den Einsatz der Vierfach-Steghornstrahler-Antenne anstelle des Doppel-Steghornstrahlers mit pin-Diodenwechschalter sind zudem auch schwächere Anteile am Ende des FIDs messbar. Daraus resultiert ein langes molekulares Signal ( $\text{FID}=f(t)$ ) von bis zu 200  $\mu\text{s}$ . Die Linienbreite nach Fourier-Transformation des FIDs ist von der Halbwertszeit  $\tau$  dieses Signals abhängig [65, S. 455f.]:

$$F(\nu) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-2\pi i \nu t} dt. \quad (4.9)$$

Im FID sind vereinfacht die einzelnen Signale des Spektrums in Form überlagerter, exponentiell abklingender Kosinusfunktionen enthalten

$$f(t) = \sum_k A_k e^{-\frac{t}{\tau_k}} \cos(2\pi \nu_k t). \quad (4.10)$$

Nach Fourier-Transformation ist das Spektrum als eine Summe von Lorentz-Kurven gegeben, deren Halbwertsbreite vom Dämpfungsfaktor  $1/\tau_k$  bestimmt ist

$$F(\nu) = \sum_k A_k \frac{\tau_k}{1 + 4\pi^2 \tau_k^2 (\nu - \nu_k)^2}. \quad (4.11)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass das Auflösungsvermögen direkt von dieser Dauer abhängig ist. Da das zeitliche Signal erst ab einer Zeit  $t = 0$  beginnt, besitzt das Spektrum einen Imaginärteil, der aus einer Summe von Dispersionskurven besteht. In der linken Hälfte der Abbildung 4.8 sind ein FID und ein kleiner Ausschnitt aus dem zugehörigen Spektrum von 2-Cyanopyridin dargestellt. Dieses Molekül besitzt mit zwei Stickstoffatomen eine doppelte Quadrupolkopplung ( $I = 1$ ), woraus sich das komplexe Multiplett ergibt. Bei einer Linienbreite von nur 14 kHz (FWHM) können die einzelnen, Doppler-aufgespaltenen Übergänge aufgelöst werden. Durch die zusätzliche Verwendung einer Fensterfunktion (Abbildung 4.8, rechts) können auch schwächere Anteile des Zeitsignals berücksichtigt werden, wodurch das Auflösungsvermögen zusätzlich verbessert werden kann. Mit den senkrechten Anordnungen von Molekularstrahl und Mikrowellen-

feldern anderer breitbandiger Spektrometer wäre bei Linienbreiten von 100 bis 200 kHz (FWHM) lediglich ein einziges, sehr breites Signal erhalten worden. Somit schließt das IMPACT-FT-MW-Spektrometer die Lücke zwischen den Resonator-basierenden höchstaflösenden Spektrometern, wie dem COBRA-FT-MW-Spektrometer mit Linienbreiten von 3 kHz (FWHM) [19, S. 774], und den aufgeführten ultra-breitbandigen FP-FT-MW-Spektrometern.

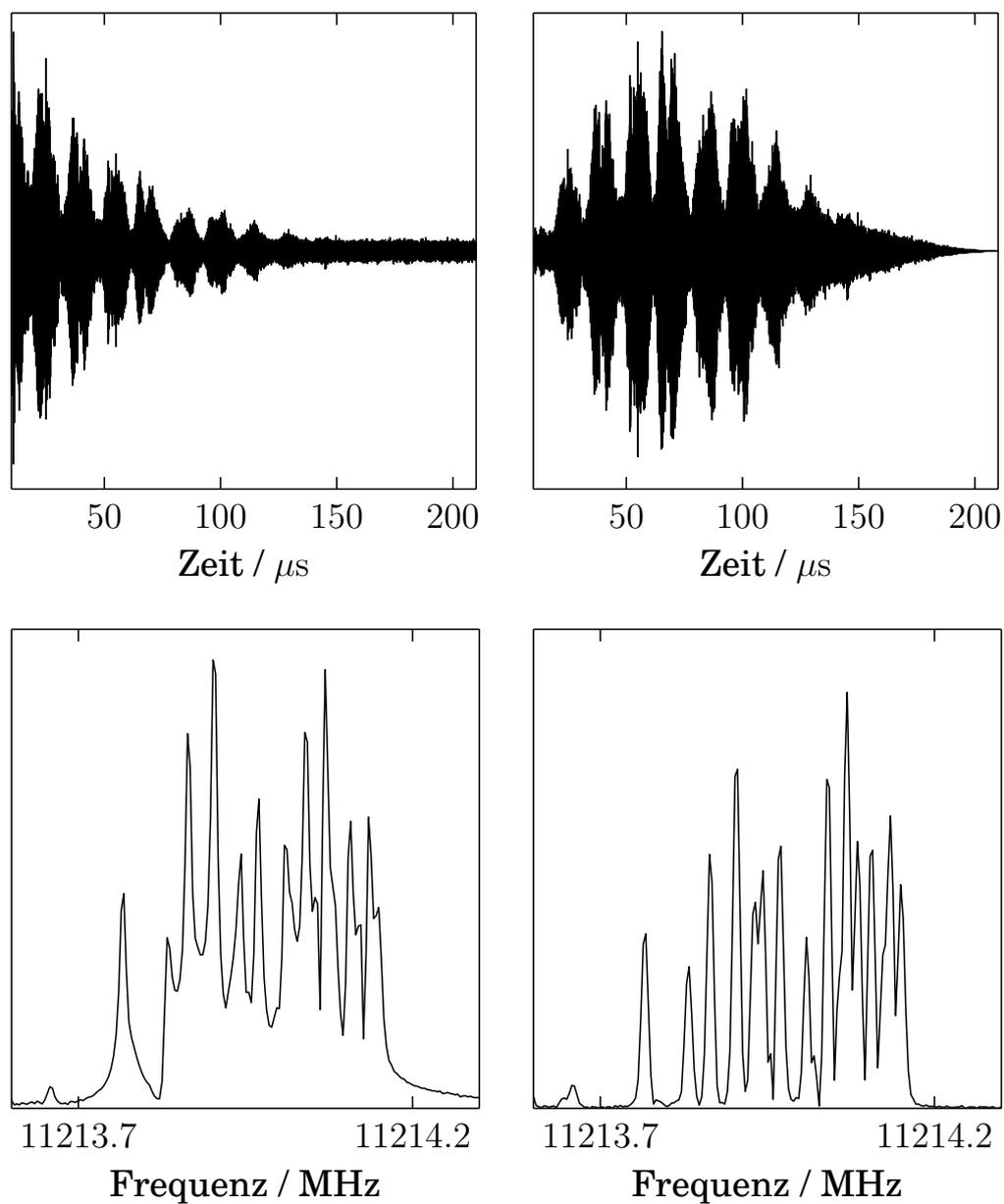


Abbildung 4.8: Einfluss der Dauer des FIDs auf die Auflösung; oben: das FID von 2-Cyanopyridin, daneben das selbe Signal mit einer Hanning-Fensterfunktion; unten: ein Ausschnitt aus den jeweiligen Fourier-transformierten Signalen zeigt den Unterschied in der Auflösung.

### 4.2.3 Leistungscharakteristik

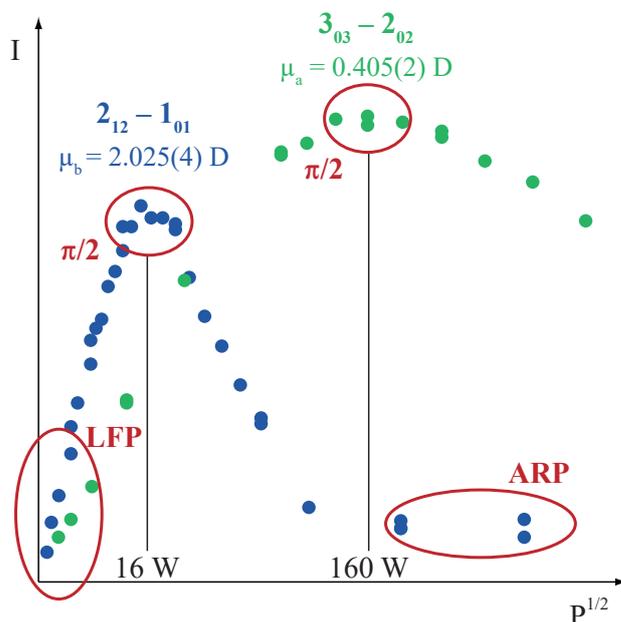


Abbildung 4.9: Einfluss der Anregungsleistung  $P$  auf die Intensität der gemessenen Rotationsübergänge am Beispiel von 1,1,1,2-Tetrafluorethan. In grün sind die Messwerte für den weniger polaren  $a$ -Typ-Übergang, in blau für den stark polaren  $b$ -Typ-Übergang dargestellt. Die angegebenen Dipolmomente stammen aus [66]. LFP: „linear fast-passage“, ARP: „adiabatic rapid-passage“.

Der Einsatz des 2 kW-Wanderfeldröhren-Verstärkers (TWT-A) ermöglicht Zugang zu Polarisationsbedingungen jenseits des LFP-Regimes. In Abbildung 4.9 sind gemessene Intensitäten unterschiedlicher Rotationsübergänge von 1,1,1,2-Tetrafluorethan in Abhängigkeit von der Ausgangsleistung des TWT-A aufgetragen. Hierzu wurden die eingangsseitigen Abschwächer (20a und b) in ihrer Dämpfung variiert und die resultierende Leistung über den im TWT-A eingebauten Richtkoppler mit angeschlossenem 30 dB Dämpfungsglied und Leistungsmesser erfasst. Die Pulslänge betrug  $5 \mu\text{s}$  in jeweils 1000 Einzelerperimenten bei Trägerfrequenzen von 13,200 GHz und 16,500 GHz. Für die Messungen wurden keine Parameter neben der Frequenz verändert, sodass von gleichen Expansionsbedingungen, d. h. Moleküldichten, Geschwindigkeiten und Temperaturen, ausgegangen werden kann. Die Signalstärke der gemessenen  $2_{12} - 1_{01}$  Rotationsübergänge durchläuft bei ca. 44 dBm bis 45 dBm bzw. 25 W bis 32 W ein Maximum und fällt mit steigender Anregungsleistung nahezu wieder auf Rauschlevel ab. Der Kurvenverlauf für die Intensitäten der  $3_{03} - 2_{02}$ -Übergänge

ist ähnlich, allerdings befindet sich das Maximum bei 52 dBm bis 53 dBm bzw. 158 W bis 200 W. Der wesentliche Unterschied liegt in den Dipolmomentkomponenten im Trägheitsachsensystem des Moleküls. Während im ersten Fall ein *b*-Typ Übergang betrachtet wurde, ist der  $3_{03} - 2_{02}$ -Übergang ein *a*-Typ Übergang. Die assoziierten Dipolmomentkomponenten sind  $\mu_a = 0,405(2)$  D und  $\mu_b = 2,025(4)$  D [66]. Entsprechend sind die Übergangsdipolmatrixelemente für die *a*- und *b*-Typ-Übergänge sehr unterschiedlich und es werden zur Polarisation stark unterschiedliche elektrische Feldstärken und damit Leistungen der Mikrowellenpulse notwendig.

Während mit dem 1 W-Festkörperverstärker lediglich eine Anregung im sogenannten LFP-Bereich möglich war, in dem die Signalstärke näherungsweise linear mit der eingestrahlten Leistung ansteigt, sind mit dem TWT-A auch  $\pi/2$ -Bedingungen und sogar Überpolarisationen im ARP-Bereich möglich. Eine ausführliche Beschreibung der Zustandsänderung im Dichte-Matrix-Formalismus mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen findet sich in [19]. Einhergehend mit den deutlich stärkeren Signalen gegenüber den LFP-Bedingungen bedingen die anderen Regime jedoch auch, dass die relativen Intensitäten der Spektren nicht länger korrekt wiedergegeben werden, sobald die Dipolmomente voneinander abweichen. Zwar sollten die Abhängigkeiten der Intensitäten der Rotationsübergänge von der elektrischen Feldstärke des Anregungspulses innerhalb eines Typs (*a*-, *b*- und *c*-Typ) in guter Näherung gleich sein, wie am obigen Beispiel zu sehen ist, gilt dies jedoch nicht für unterschiedliche Übergangstypen. So ist an den Daten des 1,1,1,2-Tetrafluorethans gut zu sehen, dass bei einer Ausgangsleistung von ca. 160 W die Signalstärke der *a*-Typ-Übergänge maximal wird, die *b*-Typ-Übergänge jedoch überpolarisiert sind und nahezu keine Intensität mehr aufweisen. Entsprechend enthält das erhaltene Spektrum lediglich erstere Übergänge, was die Gefahr einer Fehlinterpretation der Spektren birgt.

### 4.3 Zusammenfassung

Durch geschickte Modifizierung des experimentellen Aufbaus des IMPACT-FT-MW-Spektrometers konnte der Anwendungsbereich auf weniger polare Moleküle erweitert werden. Dies gelang durch Nutzung der Polarisationsrichtung

der Mikrowellenstrahlung im Freiraum zur Trennung von Anregung und Detektion anstelle von empfindlichen Schaltern. Hierdurch wurde auch die Empfindlichkeit erhöht, indem verlustbehaftete Bauteile in der Elektronik entfallen. Messungen mit dem Netzwerkanalysator untermauern die Leistungsfähigkeit. Anwendungen an molekularen Systemen zeigen, dass nun neben dem „linear fast-passage“-Bereich auch optimale „ $\pi/2$ “-Bedingungen und sogar das „adiabatic rapid-passage“-Regime („ $\pi$ “-Bedingungen) bei Überpolarisation zugänglich sind, wenn Höchstleistungs-Wanderwellen-Röhrenverstärker eingesetzt werden. Auch der Einsatz des 1 W-Festkörperverstärkers ist bei großen Dipolmomenten sinnvoll und kann mit dem modifizierten Aufbau empfindlicher durchgeführt werden. Das Auflösungsvermögen stellt mit Linienbreiten von ca. 10 kHz (FWHM) den Spitzenwert innerhalb aller breitbandigen Mikrowellenspektrometer dar. Das entwickelte Konzept der unkonventionellen Nutzung eines Vierfach-Steghornstrahlers in einer quasi-koaxialen Anordnung von Molekularstrahl und MW-Feld lässt sich auch ohne weiteres auf andere Spektrometer anwenden. So könnten auch Experimente vom Typ der cp-FT-MW-Spektrometer nach Pate zu größerer Auflösung umgerüstet werden, ohne dass Eingriffe in die Elektronik getätigt werden müssen. Es handelt sich also um ein generelles Konzept zur Maximierung der Empfindlichkeit und des Auflösungsvermögens breitbandiger MW-Spektrometer.

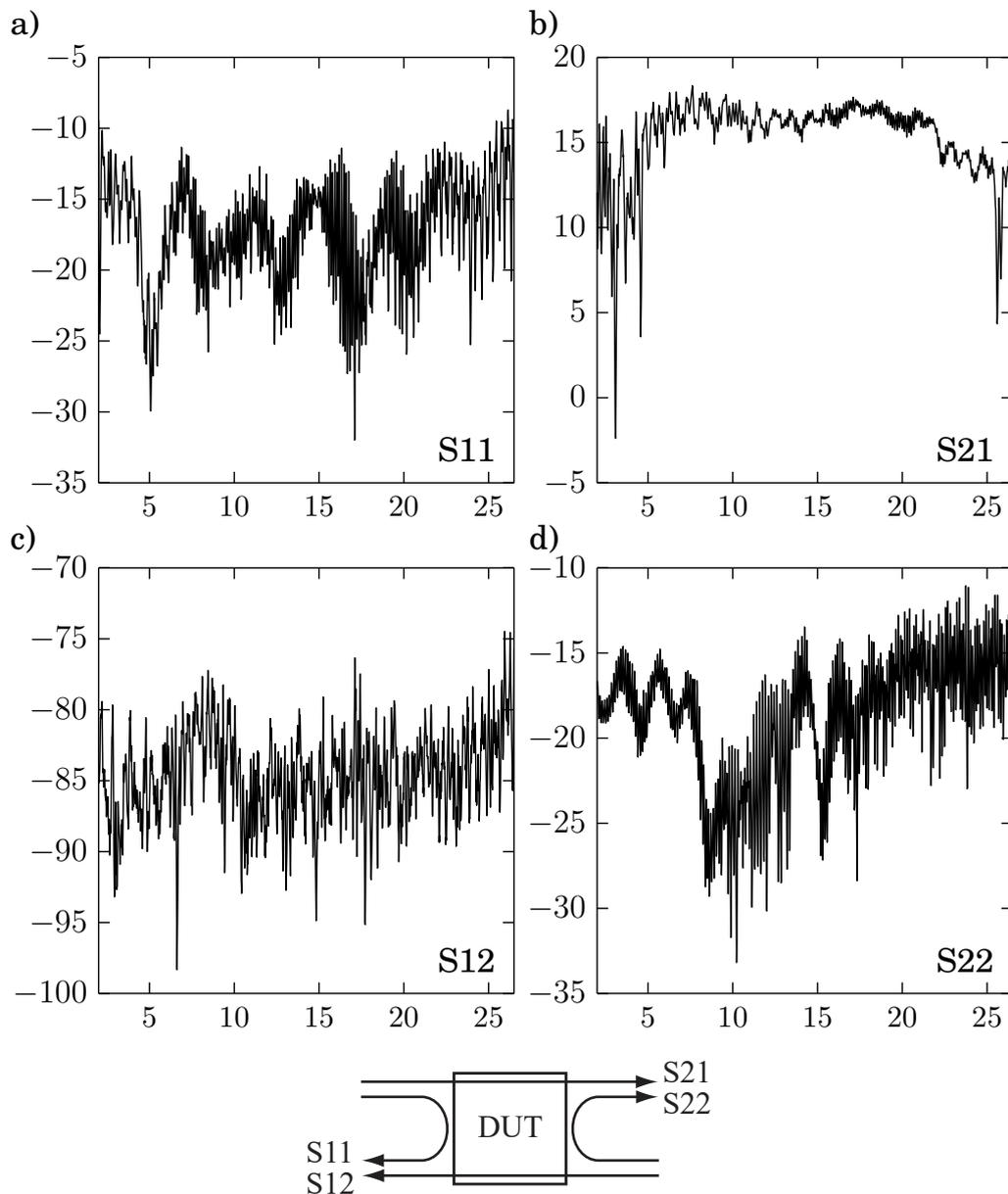


Abbildung 4.5: 2-Tor-Netzwerkanalyse des instrumentellen Aufbaus ohne Leistungsbegrenzer-Diode und mit rauscharmen Verstärker (DUT); die Rohdaten (siehe Abbildung A.1 im Anhang) wurden mittels Savitzky-Golay-Filter dritten Grades (11 Messwerte Fensterbreite) zur besseren Sichtbarkeit geglättet. a) S11 (Reflektierte Leistung an Tor 1); b) S21 (Transmittierte Leistung von Tor 1 nach Tor 2); c) S12 (Transmittierte Leistung von Tor 2 nach Tor 1); d) S22 (Reflektierte Leistung an Tor 2). Alle Ordinaten in dB, alle Abszissen in GHz.

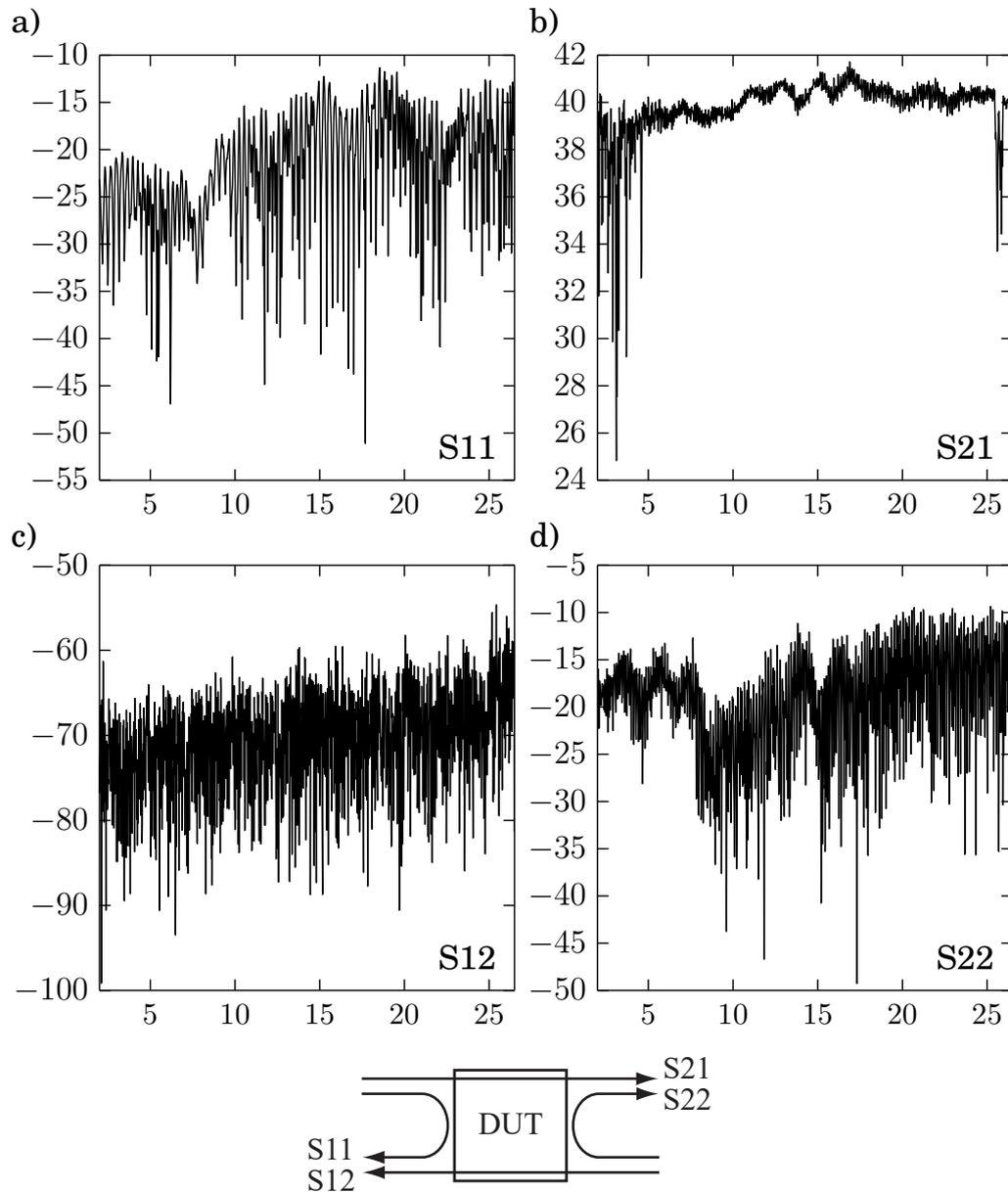


Abbildung 4.6: 2-Tor-Netzwerkanalyse des instrumentellen Aufbaus mit Festkörperverstärker, ohne Leistungsbegrenzer-Diode und mit rauscharmen Verstärker (DUT); a)  $S_{11}$  (Reflektierte Leistung an Tor 1); b)  $S_{21}$  (Transmittierte Leistung von Tor 1 nach Tor 2); c)  $S_{12}$  (Transmittierte Leistung von Tor 2 nach Tor 1); d)  $S_{22}$  (Reflektierte Leistung an Tor 2). Alle Ordinaten in dB, alle Abszissen in GHz.

# Kapitel 5

## Molekulare Fragestellung

Nach der Weiterentwicklung des IMPACT-FT-MW-Spektrometers mit höherer Empfindlichkeit und sehr starken Leistungen der gepulsten MW-Anregungsrampen ist die Anwendbarkeit bzw. der Nutzen für die Aufklärung grundlegender physikochemischer Fragestellungen zu zeigen. Zu diesem Zweck wurde ein molekulares System gewählt, dessen scheinbare Simplizität bislang einer nur bedingt erfolgreichen experimentellen Untersuchung gegenübersteht, das der Cycloheptan-Derivate. Trotz einer relativ geringen Größe weisen diese Verbindungen aufgrund von Beweglichkeiten innerhalb des zyklischen Systems keine eindeutige Konformation auf. Energetisch niedrig liegende vibratorische Moden oder Tunnelbewegungen können aufgrund geringer Energiebarrieren zwischen stabilen Konformeren zu großamplitudigen Bewegungen (LAM) führen, die sich einer intuitiven Beschreibung entziehen und für eine Vielzahl experimenteller Methoden unüberwindbare Hürden darstellen.

Es soll deshalb gezeigt werden, dass mittels Mikrowellenspektroskopie, insbesondere mit Hilfe des weiterentwickelten breitbandigen IMPACT-FT-MW-Spektrometers, in Kombination mit quantenchemischen Methoden ein Zugang zum Verständnis dieses molekularen Motivs gewonnen werden kann. Hierzu werden in den folgenden Kapiteln ausgehend von einer generellen Betrachtung des Konformationsraums unterschiedliche Einflüsse auf die Ringstruktur anhand von substituierten Cycloheptan-Molekülen untersucht. Dabei werden Substitutionen sowohl von Ringatomen wie auch von exozyklischen Wasserstoffatomen berücksichtigt und schließlich Versteifungen des Gerüsts durch eine Doppelbindung und eine Amid-Gruppe experimentell untersucht. Die Er-

fassung eines breiten Spektralbereichs bei gleichzeitig hohem Auflösungsvermögen ermöglicht erst den erfolgreichen experimentellen Zugang zu den teils komplexen molekularen Systemen.

Zunächst wird die konformatorische Vielfältigkeit des zyklischen molekularen Motivs theoretisch erörtert, indem eine einheitliche Nomenklatur basierend auf den Cremer-Pople-Ringfaltungskordinaten [67] eingeführt wird. Die dynamischen Eigenschaften, explizit die Pseudorotation, wird danach anhand des in den nachfolgenden molekularen Systemen verwendeten Hamilton-Operators quantenmechanisch beschrieben. Zugrunde liegt eine Analyse entlang der Schwingungskordinate der großamplitudigen Schwingung. Schließlich werden die heterozyklischen Systeme Azepan und Oxepan mit energetisch ähnlichen Konformationen, dann das Cyanocycloheptan als hochdynamisches exozyklisch substituiertes Molekül mit sehr flacher Potentialhyperfläche und dennoch vielen Minima untersucht. Mit Cycloheptanon, das eine ungewöhnliche großamplitudige Bewegung aufweist, und schließlich dem nur schwach polaren Cyclohepten und dem industriell bedeutsamen  $\epsilon$ -Caprolactam werden zunehmend rigide Siebenringe hochauflösend untersucht.

## Kapitel 6

# Theoretische Beschreibung des Konformationsraums zyklischer Moleküle

Eine planare zyklische Anordnung von Methylengruppen ist unter Einhaltung des Tetraederwinkels von  $109,5^\circ$  oder dem mittleren C-C-C-Winkel in  $n$ -Alkanen von  $112,6^\circ$  [68] geometrisch nicht möglich. Der theoretische Winkel in planarem Cyclopentan liegt mit  $108^\circ$  nur knapp darunter, in planarem Cyclohexan mit  $120^\circ$  jedoch bereits deutlich darüber. Die daraus resultierende Ringspannung wird deshalb durch eine Verkippung aus der Ebene und damit eine Veränderung des Bindungswinkels erreicht. Auf diese Weise kann Cyclohexan den Bindungswinkel auf  $111,4^\circ$  reduzieren, sodass es quasi keine Ringspannung mehr aufweist [69].

Neben der Abweichung vom Idealwinkel bewirken jedoch auch repulsive Wechselwirkungen der vicinalen Atome in ekliptischer Stellung eine Erhöhung der potentiellen Energie, weshalb z. B. das Cyclopentan ebenso wie das Cyclobutan anstelle einer fast planaren Konformation eine stark aus der Ebene heraus gekippte Methylengruppe aufweist. Bei Molekülen, die aus sieben oder mehr Atomen bestehen, kommt es generell zu einer Verkippung der Methylengruppen gegeneinander und die relative Anordnung dieser wird zunehmend konformationsbestimmend. Aufgrund der großen Zahl an Atomen gibt es eine wachsende Zahl theoretischer nicht äquivalenter Konformationen, weshalb eine systematische Beschreibung der räumlichen Anordnung notwendig wird.

Die reine Angabe der kartesischen Koordinaten aller Atome ist ebenso unpraktikabel wie die Verwendung von internen Koordinaten. Diese ignorieren die Randbedingung einer geschlossenen Ringanordnung und sind wenig intuitiv. Ein Versuch, die Konformationen durch die Diederwinkel zu beschreiben, erlaubt ebenfalls keine unmittelbare Vorstellung von der räumlichen Gestalt, geschweige denn die Beschreibung der Umwandlung zwischen den Konformationen. Der Ansatz nach Cremer und Pople [67], Ringfaltungskordinaten einzuführen, scheint für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Moleküle am besten geeignet. Dabei werden nur die Positionen der Ringatome gegenüber einer Referenzebene einbezogen und über eine Kombination aus Basisfunktionen, die stehende Wellen auf einem Ring darstellen, sowie zugehörige Phasenwinkel ausgedrückt. Auf diese Weise kann eine Konformation aus  $N$  Ringatomen anstatt mit  $3N$  Koordinaten näherungsweise durch  $N - 3$  Koordinaten angegeben werden. Mit diesen Koordinaten lassen sich Basiskonformationen bestimmen, aus denen alle anderen Konformationen als Linearkombination dieser Basiskonformationen ausgedrückt werden können [70].

## 6.1 Cremer-Pople-Ringfaltungskordinaten

Die Beschreibung einer Konformation eines  $N$ -gliedrigen Rings geht nach Cremer und Pople von der planaren Referenzstruktur aus. Die Verzerrung des Rings wird dann durch die Auslenkung der  $z_j$ -Komponente eines jeden Atoms  $j$  erreicht. Basierend auf der Beschreibung der Gleichgewichtskonformation von Fünfringen nach Kilpatrick et al. [3] als

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos 2 \left( \varphi + \frac{2\pi}{5} j \right) \quad (6.1)$$

wurde von Cremer und Pople [67] ein allgemeiner Ausdruck für die Auslenkung  $z_j$  in einem beliebigen Ring aufgestellt:

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{m=2}^{(N-1)/2} q_m \cos \left( \phi_m + \frac{2\pi m}{N}(j-1) \right) \quad \text{für ungerade } N \quad (6.2a)$$

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{m=2}^{N/2-1} q_m \cos \left( \phi_m + \frac{2\pi m}{N}(j-1) \right) + \frac{1}{\sqrt{N}} q_{N/2} (-1)^{j-1} \quad \text{für gerade } N. \quad (6.2b)$$

Darin sind  $\varphi$  bzw.  $\phi_m$  die Pseudorotationswinkel mit  $0 \leq \phi_m \leq 2\pi$ ,  $q$  bzw.  $q_m$  die Faltungsamplituden mit  $q_m > 0$  und  $m$  gibt den Pseudorotationsunterraum an. Die Faltungsamplitude wird auch als „ring-puckering“ mit der Gesamt-Puckeringamplitude  $Q$  zur Beschreibung des Grads der Auslenkung aus der Ebene bezeichnet

$$Q^2 = \sum_m q_m^2 = \sum_{j=1}^N z_j^2. \quad (6.3)$$

Diese Größe kann auch zum Vergleich unterschiedlicher Konformationen herangezogen werden, da sie im Gegensatz einzelner Pseudorotationswinkel  $\phi_m$  auch bei stark von den Basiskonformationen abweichenden Strukturen Aussagekraft behält.

Wie in [70] anschaulich dargestellt, beschreibt  $m = 0$  eine Translation des Moleküls entlang  $z$  und  $m = 1$  in Abhängigkeit von  $\phi$  die Rotationen um die  $x$ - bzw.  $y$ -Achsen. Aus diesem Grund sind die entsprechenden Werte für  $m$  in Gleichung 6.2 ausgenommen. Aus diesen Gleichungen lassen sich nun für beliebige  $N$  die  $N - 3$  Basiskonformationen ermitteln. Für  $N = 5$  gilt nach Gleichung 6.2a  $m = 2$  und die Pseudorotationswinkel  $\phi_2 = 0, \pi/2$  bilden die das Basiskonformationpaar „Envelope“ und „Twist“. Analog folgt für  $N = 6$  nach 6.2b, dass mit den Ringfaltungskordinaten  $q_2$  und  $\phi_2 = 0, \pi/2$  das Basiskonformationpaar „Boot“ und „Twist-Boot“ beschrieben wird, sowie sich mit dem im letzten Term der Gleichung 6.2b auftretenden  $q_3$  die „Sessel“-Konformation ergibt. Dieser letzte Term erzeugt in allen Ringmolekülen mit gerader Ringatomzahl die vollständig gestaffelte Anordnung der exozyklischen Atome und sorgt für ein stabiles Minimum auf der Potentialhyperfläche solcher Moleküle. In Abbildung

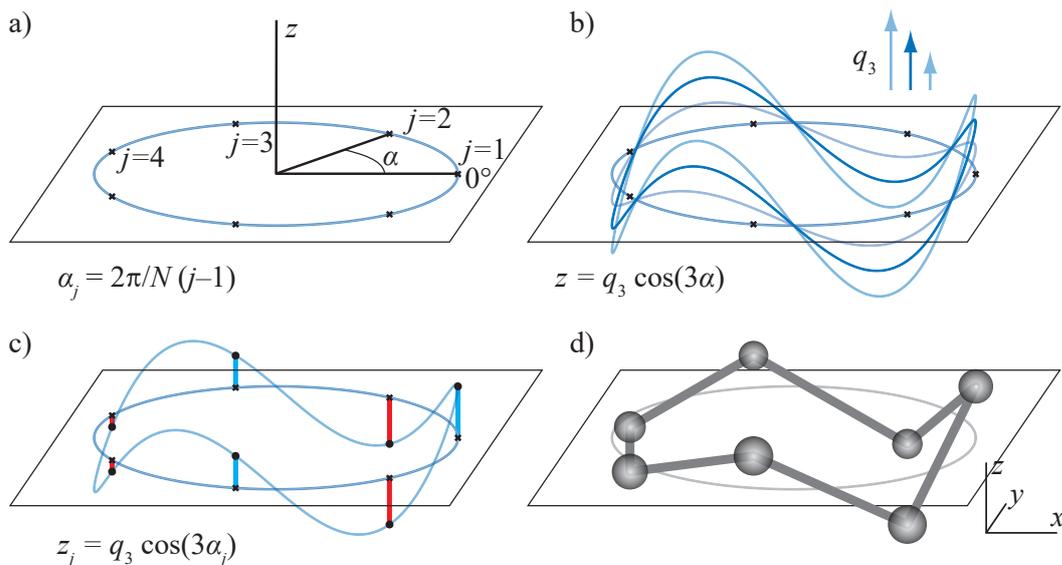


Abbildung 6.1: Konstruktion eines Siebenrings in der Sessel-Konformation anhand der Cremer-Pople-Ringfaltungskoodinaten nach Gleichung 6.2 ( $m = 3$ ,  $\phi = 0$ ): a) Position der Atome  $j$  in der Referenzebene; b) stehende Wellen unterschiedlicher Amplitude  $q$  auf dem Referenzring; c) Auslenkung der Atome in  $z$ -Richtung (rot negativ, blau positiv); d) finalen Positionen der Ringatome.

6.1 ist anhand eines Siebenrings verdeutlicht, dass die  $2\pi/N(j-1)$  Terme die Position der Ringatome in der Referenzebene beschreiben,  $m$  die inverse Periodenlänge bzw. die halbe Anzahl der Nulldurchgänge der stehenden Welle auf dem Ring und  $\phi_m$  die Phase der Welle ist, deren Amplitude  $q_m$  den Grad der Auslenkung der Atome aus der Ebene  $z_j$  bestimmt.

Aus  $m = 3$  ergeben sich die „Sessel“- und „Twist-Sessel“-Konformationen, im Folgenden als C und TC bezeichnet (für Chair und Twist-Chair). Für  $m = 2$  werden die „Boot“- und „Twist-Boot“-Konformationen erhalten, B und TB genannt. Unter Variation der Pseudorotationswinkel werden diese durchlaufen. Dabei stellen die Winkel

$$\phi_3 = \frac{\pi}{7} \cdot k \quad (6.4)$$

die Sessel-Konformationen  $C^k$  dar, die Winkel

$$\phi_3 = \frac{\pi}{7} \cdot \left(k + \frac{1}{2}\right) + \frac{\pi}{2} \quad (6.5)$$

die Twist-Sessel-Konformationen  $TC^k$  (vgl. Abbildung 6.2). Die Laufzahl  $k$  gibt das Atom an, durch das die Symmetrieelemente verlaufen. In den Sessel-Konformationen sind dies die Spiegelebenen, in den Twist-Sessel-Konformationen

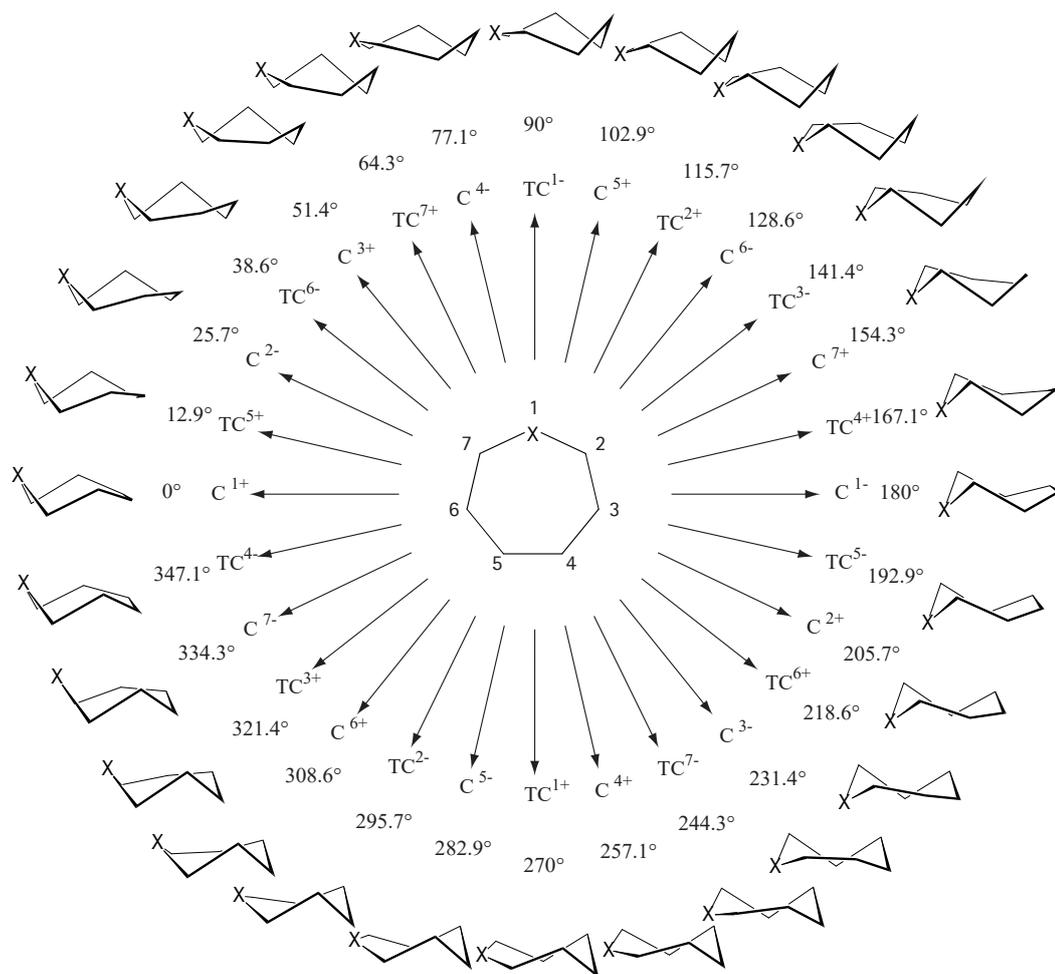


Abbildung 6.2: Pseudorotationskreis eines siebengliedrigen Rings für den Sessel-Twist-Sessel-Konformationsraum. Die Position des ersten Atoms ist als X gekennzeichnet.

sind es  $C_2$ -Achsen. In Abbildung 6.2 ist zu sehen, dass jede dieser Konformationen innerhalb des Pseudorotationskreises zweifach durchlaufen wird. Eine Unterscheidung wird getroffen, indem für die Sessel-Konformere die relative Position des  $k$ -Atoms in Bezug auf die Referenzebene als + oder – ergänzt wird. Für die Twist-Sessel-Konformere wird analog die Position des folgenden  $k + 1$ -Atoms angegeben. Zu beachten ist, dass nicht alle so erhaltenen Konformationen unterschiedlich sind, sondern ggf. Konformere durch Rotation ineinander überführt werden können. Zudem stellen bestimmte Twist-Sessel-Konformere Enantiomerenpaare dar (z. B.  $TC^{3+}$  und  $TC^{6-}$  in Abbildung 6.2).

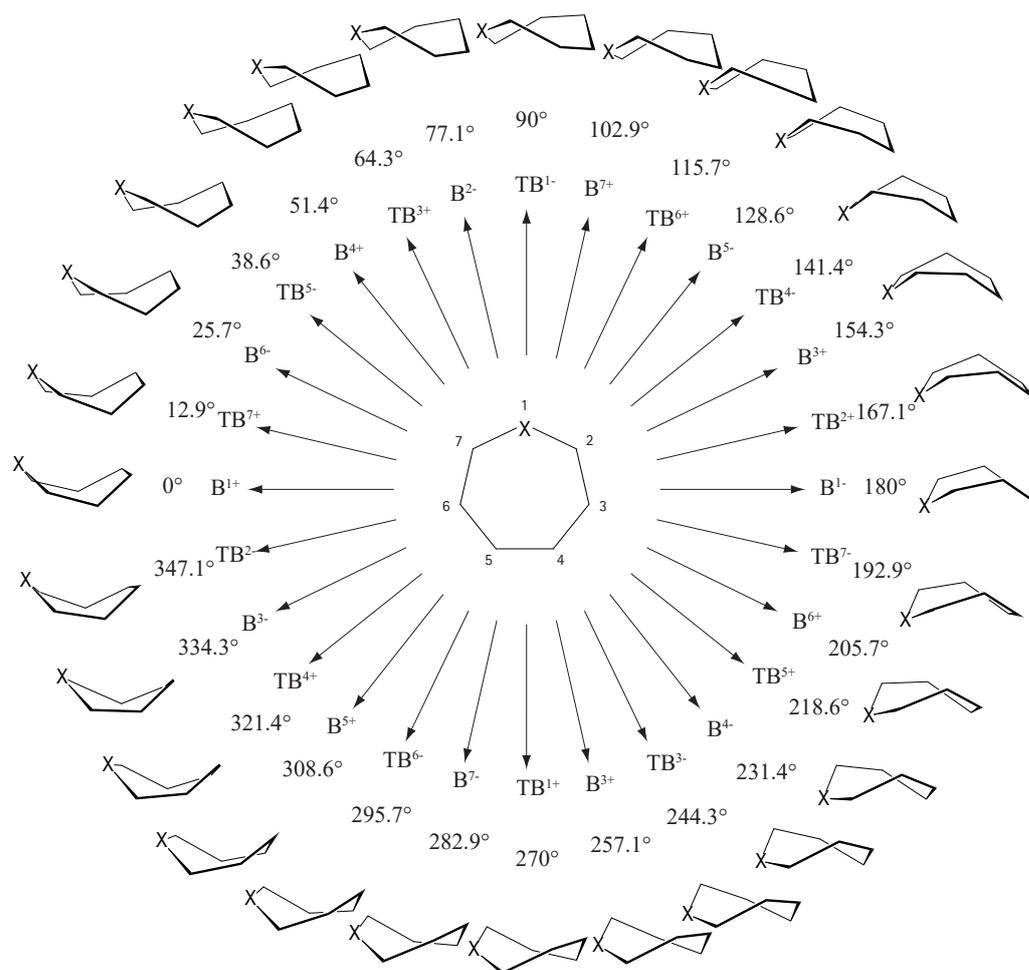


Abbildung 6.3: Pseudorotationskreis eines siebengliedrigen Rings für den Boot-Twist-Boot-Konformationsraum. Die Position des ersten Atoms ist als X gekennzeichnet.

Eine identische Betrachtung ist für den „Boot“- und „Twist-Boot“-Raum möglich (vgl. Abbildung 6.3). Hier repräsentieren die Pseudorotationswinkel

$$\phi_2 = \frac{\pi}{7} \cdot k \quad (6.6)$$

die Boot-Strukturen,

$$\phi_2 = \frac{\pi}{7} \cdot \left(k + \frac{1}{2}\right) + \frac{\pi}{2} \quad (6.7)$$

entsprechend die Twist-Boot-Strukturen. Auch die zusätzliche Bezeichnung mit  $+/-$  wird in gleicher Weise verwendet.

Die Nummerierung der Atome ist im Cycloheptan rein zufällig. Werden je-

doch Substitutionen an oder im Ring vorgenommen, stellt per Definition die substituierte Position das Atom Eins dar. Die übrigen Bezeichnungen orientieren sich weiterhin an dem Cycloheptan, auch wenn Symmetrien aufgehoben werden oder es zu Verzerrungen der Ringstruktur kommt. In diesem Fall wird weiterhin von „Pseudo-Symmetrieelementen“ gesprochen, die sich am unsubstituierten Ring orientieren.

## 6.2 Pseudorotation des Cycloheptans

Während die räumlichen Strukturen von kleinen Ringen bis normalen Ringen bis hin zum Cyclohexan sowie von Cyclooctan sehr genau untersucht wurden, liegen nur vergleichsweise wenige Daten zu Cycloheptan und dessen Derivaten vor. Ein wesentlicher Grund liegt in der größeren Zahl energetisch naher Konformationen und einer sehr dynamischen Umwandlung zwischen diesen. Experimentelle Methoden, die nicht in der Lage sind, zwischen sehr ähnlichen Konformeren zu unterscheiden, sind deshalb nicht für die Untersuchung geeignet. In der Vergangenheit wurden deshalb im wesentlichen computerbasierte Molekülsimulationen durchgeführt. Dabei wurden sowohl semi-empirische Kraftfelder [4,68,71], als auch in jüngerer Vergangenheit Dichtefunktionaltheorie mit Coupled-Cluster [11,12] eingesetzt.

Neben den Gleichgewichtsstrukturen beschäftigen sich die Studien vor allem auch mit dem Umwandlungsprozess zwischen den Minima auf der Potentialhyperfläche (PES), wobei insbesondere die sogenannte Pseudorotation im Fokus der Forschung liegt. Pseudorotation bezeichnet eine Art anharmonische Schwingung, die zu einer Umwandlung zwischen Konformeren in Folge einer komplexen Deformation von Bindungslängen und -winkeln führt, die mit einer fast freien Rotation eines Teilchens auf einem Ring beschrieben werden kann [72]. Dabei sind die Konformere im Allgemeinen symmetrieäquivalent, weshalb der Eindruck einer Gesamtrotation des Moleküls entsteht. Allerdings ist die Pseudorotation nicht mit einem Drehimpuls verbunden, was ebenfalls im Gegensatz zur klassischen Rotation steht [3]. Dadurch, dass die Pseudorotation eine großamplitudige Bewegung zwischen (nahezu) isoenergetischen Gleichgewichtsstrukturen darstellt, die über sehr niedrige oder sogar keine Sattelpunkte getrennt sind, kann es zu Tunneleffekten kommen. Diese verkomplizieren die

experimentelle Untersuchung weiter, da eine zu lange Beobachtungszeit nur das zeitliche Mittel der Positionen erfassen kann, bzw. eine starke Unschärfe bedingt. Beispielfhaft kann die Untersuchung des Cycloheptan-Moleküls mittels GED genannt werden [8], bei der keine finale Aussage darüber getroffen werden kann, ob überhaupt eine Pseudorotation in Form einer großamplitudigen Bewegung vorliegt.

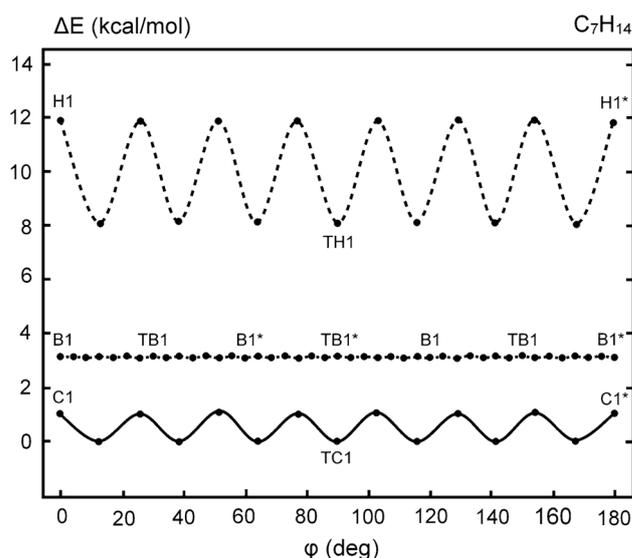


Abbildung 6.4: Potentialhyperfläche des Cycloheptans entlang der Pseudorotationswinkel  $\phi_2$  und  $\phi_3$  (aus [12]).

*Structural Chemistry*, Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics, J. Dillen (© Springer Science+Business Media New York 2013) with permission of Springer („Relative conformational energy at the CCSD(T) level of theory for cycloheptane for the chair (solid line), boat (dotted line) and half-chair (stippled line) conformations. An asterisk indicates a conformation that is a mirror image of the original with respect of to the plane of the molecule“).

Im Fall des Cycloheptans gibt es sieben isoenergetische Minima auf der potentiellen Energie-Achse entlang des Pseudorotationswinkels (vgl. Abbildung 6.4). Diese repräsentieren TC-Strukturen, die aufgrund der Symmetrie des Molekülgerüsts nicht unterschieden werden können, obwohl sie sich in der Auslenkung eines jeden Atoms unterscheiden. Verbunden sind die Strukturen über lokale Maxima in Form von Sessel-Konformeren, für die die gleiche Ununterscheidbarkeit gilt. Erst durch Nummerierung der Atome im Molekül können die Konformationen TC<sup>1</sup> bis TC<sup>7</sup> bzw. C<sup>1</sup> bis C<sup>7</sup> ausgemacht werden, wobei jeweils einmal die „+“- und einmal die „-“-Anordnungen vorliegen. In Abhängigkeit von der Höhe der energetischen Barrieren zwischen den Minima kann die Wel-

lenfunktion des Grundzustands stark in einem Minimum lokalisiert oder im Fall sehr kleiner Barrieren sogar gänzlich delokalisiert sein. Dazwischen liegt ein Bereich, in dem ein Tunneln durch die Barrieren zwischen den Minima stattfindet. Dieser Fall ist besonders interessant, da diese großamplitudigen Bewegungen (LAMs) zu komplexen Molekülspektren führen.

Störungen der molekularen Symmetrie bewirken eine teilweise Aufhebung der Entartung der Energieniveaus, woraus starke Veränderungen der vorliegenden molekularen Konformationen resultieren können. In den folgenden Kapiteln sind deshalb die experimentellen Untersuchungen einiger Cycloheptan-Derivate dargestellt, bei denen es eine starke Bevorzugung ausgewiesener Konformationen, mehrere energetisch ähnliche Konformationen und sogar teilweise Pseudorotation in Form von LAMs gibt.

### 6.3 Quantenmechanische Beschreibung der Pseudorotationsbewegung

Aufgrund der großen Amplitude kann eine Ringpuckering-Schwingung einen großen Einfluss auf die effektiven Rotationskonstanten haben [73]. Während die Veränderung der Rotationskonstanten mit dem Vibrationszustand normalerweise gleichmäßig verläuft, führt die Variation der Puckering-Vibrationszustände in Ringmolekülen häufig zu sehr unregelmäßigen Verläufen [17, S. 637]. Die Veränderung der Rotationskonstanten mit dem Puckering-Schwingungszustand ist sehr empfindlich gegenüber der Anwesenheit einer Barriere zur planaren Konformation. Die Planarität von Molekülen mit Doppelmuldenpotential lässt sich am besten über die Präsenz oder Absenz einer Potentialbarriere in der planaren Konfiguration beschreiben. Die Höhe dieser Barriere bestimmt die Planarität oder Nichtplanarität des Moleküls. Experimente über die Konformationen und Barrieren geben Informationen über die Balance zwischen Winkelspannung und internen Torsionskräften [17, S. 637].

In einem Doppelmuldenpotential können die tiefliegenden vibratorischen Niveaus nahezu entartet sein. Die übliche Trennung von Rotation und Vibration ist in diesem Fall unzureichend und Kopplungen zwischen den out-of-plane Moden mit der Rotation müssen berücksichtigt werden. Die Anwesenheit von Vibrations-Rotations-Kopplungen führt zu vom starren Rotator abweichenden

Spektren und enthält Informationen über die Ringpuckering-Schwingung [17, S. 638]. Die Pseudorotationsbewegung ist häufig die Schwingungsmode mit der niedrigsten Frequenz. Bedingt durch die niedrige Schwingungsfrequenz können auch Rotationsniveaus in angeregten Zuständen beobachtet werden. Eine Herleitung des Rotations-Schwingungs-Hamiltonians ist in [73] und in der im Folgenden verwendeten Form in [74] gegeben.

Als Einstieg lässt sich der Operator für die kinetische Energie  $T$  eines Moleküls allgemein schreiben als

$$2T = \begin{pmatrix} \omega^t, \dot{\mathbf{q}}^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X} \\ \mathbf{X}^t & \mathbf{Y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega \\ \dot{\mathbf{q}} \end{pmatrix}, \quad (6.8)$$

mit dem dreidimensionalen Vektor der Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$  und den Ableitungen der  $3N - 6$  Schwingungskordinaten nach der Zeit  $\dot{\mathbf{q}}$ .  $\mathbf{I}$  ist darin der  $3 \times 3$ -Trägheitstensor und  $\mathbf{Y}$  ist eine symmetrische  $3N - 6$ -dimensionale Matrix mit den Elementen:

$$\mathbf{Y}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left( \frac{\partial \vec{r}_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \cdot \left( \frac{\partial \vec{r}_{\alpha}}{\partial q_j} \right). \quad (6.9)$$

Die  $3 \times 3N - 6$ -Matrix  $\mathbf{X}$  setzt sich zusammen aus:

$$\mathbf{X}_{ki} = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[ \vec{r}_{\alpha} \times \left( \frac{\partial \vec{r}_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \right]_k. \quad (6.10)$$

Darin sind die Massen der  $N$  Atome  $m_{\alpha}$  mit den Ortskoordinaten  $\vec{r}_{\alpha}$  im Schwerpunktssystem und  $k$  die  $k$ te Komponente [74]. Hieraus ergibt sich ein Ausdruck, der sich aus einem reinen Term der Rotation, einem reinen Schwingungsterm und einem Schwingungs-Rotations- bzw. Coriolisterm zusammensetzt. Die Verteilung der Energie auf diese drei Terme ist von der Wahl des rotierenden Achsensystems abhängig. Stattdessen kann mit dem dreidimensionalen Drehimpulsvektor

$$\mathbf{P} = \left( \frac{\partial T}{\partial \omega} \right) \quad (6.11)$$

und dem  $3N - 6$ -dimensionalen Impulsvektor  $\mathbf{p}$

$$\mathbf{p} = \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) \quad (6.12)$$

Gleichung 6.8 nach Invertieren der  $3N - 3 \times 3N - 3$ -Matrix durch die Impulse ausgedrückt werden [74]:

$$2T = (\mathbf{P} - \mathbf{\Pi}) \mathbf{M} (\mathbf{P} - \mathbf{\Pi}) + \mathbf{p} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{p} \quad (6.13)$$

mit

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{X} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{p}, \quad (6.14a)$$

$$\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{I} - \mathbf{X} \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{X}. \quad (6.14b)$$

Werden die Normalkoordinaten der Schwingungen verwendet, ist  $\mathbf{Y}$  eine Einheitsmatrix und  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{M}^{-1}$  sind Funktionen dieser Normalkoordinaten. Für die Beschreibung der großamplitudigen Bewegung ist diese Schreibweise jedoch unpraktisch und es wird stattdessen die Form

$$2T = \mathbf{P} (\mathbf{I}^{-1} + \mathbf{C} \mathbf{G} \mathbf{C}^t) \mathbf{P} + \mathbf{p} \mathbf{G} \mathbf{p} - \mathbf{P} \mathbf{C} \mathbf{G} \mathbf{p} - \mathbf{p} \mathbf{G} \mathbf{C}^t \mathbf{P} \quad (6.15)$$

verwendet, in der

$$\mathbf{C} = \mathbf{I}^{-1} \mathbf{X}, \quad (6.16a)$$

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{Y} - \mathbf{X}^t \mathbf{I}^{-1} \mathbf{X} \quad (6.16b)$$

gilt. Die Matrix  $\mathbf{G}$  wird auch als Rotations-Schwingungs- $\mathbf{G}$ -Matrix bezeichnet und ist im Gegensatz zu  $\mathbf{Y}$  von der Wahl des rotierenden Koordinatensystems unabhängig [73]. Der quantenmechanische Hamilton-Operator  $\hat{H}$  setzt sich gemäß 6.15 aus den Anteilen der Vibration, Rotation und dem Coriolis-term zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_v + \hat{H}_r + \hat{H}_{rv}. \quad (6.17)$$

Diese wiederum können explizit geschrieben werden als:

$$\hat{H}_v = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{p} \mathbf{G} \mathbf{p} + V + V', \quad (6.18a)$$

$$\hat{H}_r = \mathbf{P} \boldsymbol{\mu} \mathbf{P} = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{P} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{P} \quad (6.18b)$$

$$\hat{H}_{rv} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{P} = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \mathbf{C} \mathbf{G} \mathbf{C}^t \mathbf{P}. \quad (6.18c)$$

Die darin verwendeten Größen sind die potentielle Energie der Vibration  $V$ , sowie der „Pseudopotential“ genannte Term  $V'$ .

Von der Form und Höhe des Potentials sind die Auswirkungen auf die Energieniveaus des Moleküls abhängig. Wenn die Barriere zur Umwandlung zwischen zwei symmetrischen ausgelenkten Strukturen höher als der vibratorische Grundzustand liegt, jedoch weit unterhalb des Grenzfalles unendlich hoher Barrieren ist, sind die Auswirkungen auf das Spektrum groß. Die Terme des Ring-Puckering-Moment-Operators und die Komponenten des Drehimpulsoperators in Gleichung 6.18 sind in diesem Fall nicht mehr klein, wenn der Abstand der Schwingungsniveaus in der gleichen Größenordnung wie derjenige der Rotationsniveaus liegt. Dementsprechend resultieren Spektren des nicht-starren Rotators und der Hamiltonoperator muss Vibration-Rotation-Kreuzterme enthalten.

Dieser Hamilton-Operator kann auf zwei Weisen auf molekulare Systeme angewendet werden, die sich durch die Wahl des Achsensystems unterscheiden. Zum einen kann ein Achsensystem gesucht werden, in dem der Kopplungsterm mit  $P_a P_c + P_c P_a$  Null wird und sich jegliche Kopplung im  $P_b$ -Term manifestiert. Aus der Störungsrechnung folgt dann für Gleichung 6.18a im Hauptträgheitsachsensystem:

$$\hat{H}_{vv} = E_v + A_v P_x^2 + B_v P_y^2 + C_v P_z^2 \quad (6.19a)$$

$$\hat{H}_{vv'} = F'_{vv'} P_z \quad (6.19b)$$

$E_v$  ist der Eigenwert der Schwingung, die effektiven Rotationskonstanten  $A_v$ ,  $B_v$  und  $C_v$  sind die Werte der entsprechenden Diagonalelemente von  $\mu + \mathbf{\Lambda}$  und  $F'_{vv'} = \langle v | g_{bx}(\bar{x}) p_x | v' \rangle$ .

Der Alternativfall, das „reduced axis system“ (RAS), lässt die gesamte Kopplung in die  $P_x P_y + P_y P_x$ -Terme aufgehen. Nach Transformation um den Winkel  $\theta$  gilt dann:

$$\hat{H}_{vv} = E_v + A_v P_a^2 + B_v P_b^2 + C_v P_c^2 \quad (6.20a)$$

$$\hat{H}_{vv'} = F_{vv'} (P_x P_y + P_y P_x). \quad (6.20b)$$

Darin ist  $F_{vv'} = \frac{1}{2} \langle v | g_{xy} | v' \rangle$  abhängig vom entsprechenden Matrixelement

$g_{xy}$  der Rotations-Schwingungs- $\mathbf{G}$ -Matrix. Nach Pickett [74] ist diese Repräsentation im Allgemeinen besser geeignet und wird deshalb in den folgenden Anpassungsrechnungen großamplitudiger Bewegungen verwendet.

Für den Fall kleiner Abstände der vibratorischen Zustände gelten in dieser Formulierung für einen fast symmetrischen prolaten Rotator ( $x = b, y = c, z = a$ ) als Ergebnis einer Störungsrechnung zweiter Ordnung die folgenden Operatorelemente:

$$\langle K^\pm | P_a^2 | (K+2)^\pm \rangle = K^2, \quad (6.21a)$$

$$\langle K^\pm | P_b^2 + P_c^2 | K^\pm \rangle = J(J+1) - K^2, \quad (6.21b)$$

$$|\langle K^\pm | P_a^2 | (K+2)^\pm \rangle|^2 = f(J, K+1), \quad (6.21c)$$

$$|\langle K^\pm | P_b P_c + P_c P_b | (K+2)^\pm \rangle|^2 = f(J, K+1), \quad (6.21d)$$

$$\langle 1^\pm | P_b^2 - P_c^2 | 1^\pm \rangle = \pm \frac{1}{2} J(J+1), \quad (6.21e)$$

$$|\langle 1^{+\pm} | P_b P_c + P_c P_b | 1^- \rangle| = \frac{1}{2} J(J+1). \quad (6.21f)$$

Wenn die Energiedifferenz der vibratorischen Zustände  $\Delta E = E'_v - E_v$  kleiner als  $A - \frac{1}{2}(B+C)$  ist, können die Verbindungen zwischen Zuständen unterschiedlicher  $K$  durch Störungstheorie entfernt werden. Für Zustände mit  $K \neq 1$  ist der Ausdruck für die Energie im Wesentlichen wie in 6.21c und 6.21d angegeben, weshalb die Energiezustände nahe an denen des starren Rotators mit den Rotationskonstanten  $A_{xe}$  usw. liegen. Für die Verbindung von  $K = 1$ - mit  $K = 3$ -Zuständen gilt entsprechendes. Es verbleiben  $2 \times 2$ -Blöcke, die durch 6.21f gekoppelt sind. Diese verbinden  $K = 1$ -Zustände unterschiedlicher Parität und  $v$ . Wie zu erwarten ergeben sich im Grenzfall von  $\Delta E = 0$  die Energiezustände des starren Rotators mit den Gleichgewichtskonstanten.



# Kapitel 7

## Heterosubstitution eines Kohlenstoff-Ringatoms

Die Aufhebung der Symmetrie des Cycloheptan-Moleküls kann durch Substitution eines einzelnen Kohlenstoffatoms durch ein Heteroatom erfolgen. Die einfachsten Vertreter dieser Gruppe stellen das Imin Azepan und der Ether Oxepan dar, die einer Substitution mit einem Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom unter Anpassung der Valenz durch Verringerung der exozyklischen Protonenzahl entsprechen. In diesem Kapitel soll der Einfluss einer solchen Substitution eines Ringatoms anhand mikrowellenspektroskopisch gewonnener experimenteller Daten ausführlich diskutiert werden, zunächst am Azepan, im Folgenden am Oxepan. Die Moleküle sind in Abbildung 7.1 mit einer dreidimensionalen Darstellung einer ausgewählten Twist-Sessel-Konformation gezeigt.

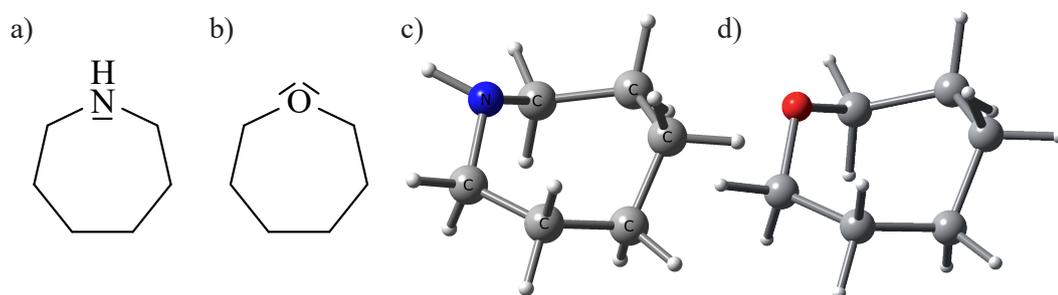


Abbildung 7.1: Strichformeln und räumliche Darstellungen ausgewählter Twist-Sessel-Konformationen von Azepan (Hexamethylenimin) (a und c) und Oxepan (Hexamethylenoxid) (b und d).

## 7.1 Azepan

Die formal einfachste Veränderung eines Cycloheptanrings durch Einführung eines Heteroatoms stellt das Azepan oder Hexamethylenimin dar. Hierbei wird eine Methylen-Gruppe durch eine sekundäre Amin-Gruppe ersetzt, sodass sich anstelle eines der exozyklischen Wasserstoffatome am schweren Atom jetzt ein freies Elektronenpaar befindet (vgl. Abbildung 7.1a). Das  $C_7$ -symmetrische Pseudorotationspotential des Cycloheptans (Abbildung 7.2) verändert sich hierdurch signifikant, da nun einige Anordnungen des Stickstoffatoms in den Twist-Sessel-Strukturen deutlich energetisch bevorzugt sind, wohingegen es zu einer energetischen Verschlechterung einer Konformationen kommt, in denen dem freien Elektronenpaar nicht der entsprechend größere Raum zur Verfügung steht. Da sich das übrige Ringskelett weiterhin über nur kleine Barrieren an die neuen Bedingungen um das Stickstoffatom anzupassen vermag, kann es als empfindlicher Indikator für die auftretenden Kräfte dienen, indem ausgewählte Konformere in den isolierten Bedingungen des Experiments bevorzugt auftreten oder nicht auffindbar sind.

### 7.1.1 Einfluss intramolekularer Kräfte auf die Konformationslandschaft

Während in Cycloheptan die konformationsdirigierenden interatomaren Wechselwirkungen auf vicinale und transannulare Wasserstoffatome beschränkt sind, treten in Azepan durch die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares verstärkte elektrostatische Wechselwirkungen auf. Diese sind im wesentlichen repulsiv und äußern sich in Entsprechung zum „valence shell electron pair repulsion“ (VSEPR)-Modell in Form eines erhöhten Platzanspruchs am Stickstoffatom. Eine ausführliche Beschreibung der Konformationslandschaft des Azepans mittels quantenchemischer Rechnungen findet sich in [12]. Darin wurden mittels B3LYP/6-311+G(d,p) Geometrieoptimierungen durchgeführt und im Folgeschritt mit CCSD(T)/6-311+G(d,p) die zugehörigen Einzelpunktenergien bestimmt. Abbildung 7.2 zeigt die resultierenden Energien als Funktion des Pseudorotationswinkels für die Twist-Sessel/Sessel- ( $m = 3$ ) und Twist-Boot/Boot-Zyklen ( $m = 2$ ). Darüber hinaus sind Strukturen mit fünf Atomen in der Ebene mit „H“ und „TH“ gekennzeichnet. Gemäß der quantenchemischen Rechnungen

sind diese ebenfalls als Minima auf der Potentialhyperfläche vorhergesagt; als Linearkombinationen von TC/C- und TB/B-Strukturen darstellbar sind diese aber nicht zu einem eigenen  $m$ -Wert gehörig. Aufgrund ihrer sehr großen relativen Energien werden sie zudem nicht weiter betrachtet. Wie in Abbil-

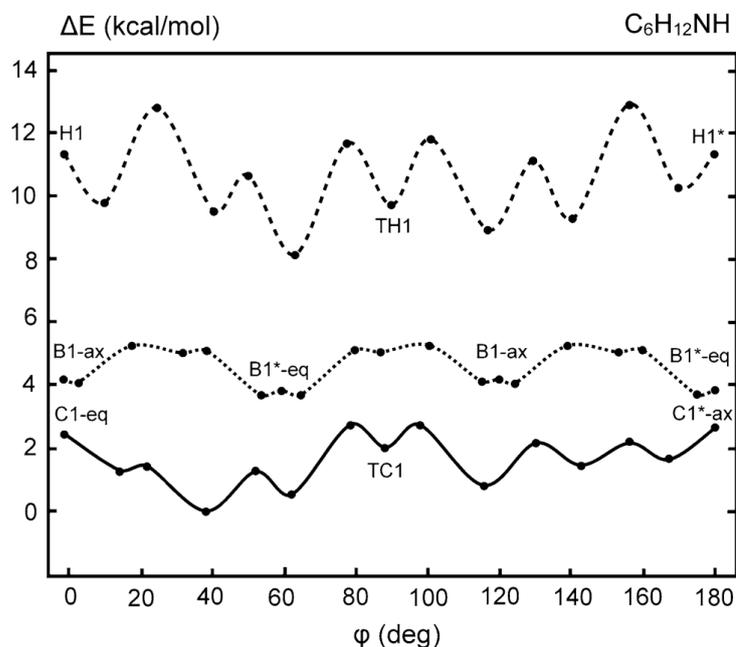


Abbildung 7.2: Potentielle Energien der Konformere des Azepans entlang der TC/C-, TB/B und TH/H-Pseudorotationswinkel aus [12]. Letztere sind eine Linearkombination aus TC/C- und TB/B-Konformeren.

*Structural Chemistry*, Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics, J. Dillen (© Springer Science+Business Media New York 2013) with permission of Springer („Relative conformational energy for azepane calculated at the CCSD(T) level for the chair (solid line), boat (dotted line) and half-chair (stippled line) conformations. The data points for  $\varphi = 180^\circ - 360^\circ$  are mirrored with respect to  $\varphi = 180^\circ$ “).

Abbildung 7.2 zu sehen ist, sind sämtliche B/TB-Konformere energetisch ungünstiger als alle Konformere des TC/C-Pseudorotationskreises. Dabei stellen die Twist-Sessel-Strukturen die Minima dar, die über die Sessel-Konformationen als Übergangszustand miteinander verbunden sind. Die Ringfaltungskordinaten entsprechen nicht exakt den aus Gleichung 6.2 erhaltenen Winkeln der Idealstrukturen; die Minima sind also keine reinen TC-Konformationen.

Während das Cycloheptan sieben identische Twist-Sessel-Konformere besitzt (vgl. Abbildung 6.4), werden durch die unterschiedlich stark ausgeprägten interatomaren Wechselwirkungen mit dem Stickstoffatom einzelne Anordnungen energetisch begünstigt oder benachteiligt. Durch einfache Symmetrieüberlegun-

gen lassen sich die vier grundlegend unterschiedlichen Strukturen  $\text{TC}^1$ ,  $\text{TC}^2$ ,  $\text{TC}^3$  und  $\text{TC}^4$  generieren, in denen die Position des Stickstoffatoms im Ring als Eins gesetzt wird. Wie in Kapitel 6 erläutert, erfolgt die Benennung anhand der Pseudo-Symmetrieelemente und der relativen Anordnung der daran angrenzenden Atome. Es folgt daraus, dass zu jedem Konformer im Pseudorotationskreis ein Enantiomer existiert. Die entsprechenden Paare sind  $\text{TC}^{1-}/\text{TC}^{1+}$ ,  $\text{TC}^{2\pm}/\text{TC}^{7\mp}$ ,  $\text{TC}^{3\pm}/\text{TC}^{6\mp}$  und  $\text{TC}^{4\pm}/\text{TC}^{5\mp}$ , wobei zusätzlich die Identitäten  $\text{TC}^{2\pm}=\text{TC}^{7\pm}$ ,  $\text{TC}^{3\pm}=\text{TC}^{6\pm}$  und  $\text{TC}^{4\pm}=\text{TC}^{5\pm}$  gelten. Da die Enantiomere die gleiche Energie besitzen und die Einfachresonanz-Mikrowellenspektroskopie nicht empfindlich für die absolute Konfiguration ist, können diese Konformere gemeinsam behandelt werden.

Eine weitere Differenzierung muss allerdings durch die Anordnung des exozyklischen Imin-Protons erfolgen. Dieses kann für das  $\text{TC}^1$ -Konformer lediglich in der isoklinalen Position liegen, in allen anderen Konformeren jedoch axial oder äquatorial angeordnet sein. Da dies zu unterschiedlichen Wechselwirkungen führt, sind die potentiellen Energien der axialen und äquatorialen Form nicht identisch. Damit steigt die Zahl der zu unterscheidenden Twist-Sessel-Konformere auf sieben, nämlich  $\text{TC}^1$ ,  $\text{TC}_{\text{ax}}^2$ ,  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$ ,  $\text{TC}_{\text{ax}}^3$ ,  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ ,  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$  und  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$  (ax für axiale, eq für äquatoriale Wasserstoffatome). In der Auftragung (Abbildung 7.2) sind aus diesem Grund die Energien der Konformere nicht symmetrisch um  $90^\circ$  verteilt.

### 7.1.2 Quantenchemische Rechnungen

Mit Hilfe des Gaussian09-Programmpakets [75] wurden quantenchemisch die energieoptimierten Gleichgewichtsstrukturen des Moleküls vorhergesagt. Dabei wurden ausgehend von unterschiedlichen Startkonformationen Geometrieoptimierungen mit der MP2 Methode und dem B3LYP-Dichtefunktional mit Grimme-D3-Dispersionskorrektur in der „triple-zeta“ 6-311++G(d,p) Basis vorgenommen. Die Zahl der Minima reduzierte sich hierdurch auf fünf, von denen allerdings zwei mit über  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit hoher Wahrscheinlichkeit im sehr kalten Molekularstrahl nicht vorliegen. Die gefundenen Minima stellen Twist-Sessel- und Twist-Boot-Konformationen dar, wie zuvor auch von Dillen [12] und Espinosa [76] berechnet wurde. Das globale Minimum weist die  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ -Struktur auf, energetisch höher liegen mit  $2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $3,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  die Konforma-

tionen  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$  und  $\text{TC}_{\text{ax}}^2$ . Mit  $13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $18,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  folgen die  $\text{TB}_{\text{eq}}^2$  und  $\text{TB}^1$ -Konformere. Die Berechnungen von Dillen und Espinosa zeigen weitere Minima, sowohl vom TC- wie auch vom TB-Typ, die jedoch ebenfalls energetisch ungünstiger als die drei genannten TC-Konformationen sind.

### 7.1.3 Experimentelle Durchführung

Azepan wurde in einer Reinheit von 98 % von Alfa Aesar bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Messung der Rotationspektren erfolgte zunächst im Spektralbereich von 11,5 GHz bis 12,5 GHz mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer ohne die in Kapitel 4 beschriebene Modifikationen. Aufgrund zu geringer Intensität der Spektren – unter anderem durch die in Kapitel 3.5.7 angeführten Probleme des ursprünglichen experimentellen Aufbaus – wurden auf den gewonnenen Daten aufbauend im Anschluss mit dem COBRA-FT-MW-Spektrometer weitere Rotationsübergänge gemessen. Azepan ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $138^\circ\text{C}$ . Für einen ausreichend hohen Dampfdruck erfolgten deshalb beide Messungen mit der Reservoir-Heizdüse, in der die Substanz auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und mit Neon als Trägergas bei einem Druck von ca. 2,5 bar im IMPACT-FT-MW-Spektrometer und ca. 1,5 bar im COBRA-FT-MW-Spektrometer im Überschall-Molekularstrahl expandiert wurde. Die Interpretation der Spektren erfolgte mit Hilfe des SPFIT/SPCAT-Programmpakets von H. M. Pickett [77].

### 7.1.4 Ergebnisse

Das Spektrum des Azepans zeigt Übergänge dreier Spezies, die in Kombination mit den quantenchemischen Rechnungen den Konformeren  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ ,  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$  und  $\text{TC}_{\text{ax}}^2$  zugeordnet werden konnten. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen sind in den Tabellen 7.1, 7.2 sowie 7.3 zu finden, eine Liste aller gemessenen Rotationsübergänge findet sich im Anhang B. Alle drei Konformationen besitzen nahezu identische Rotationskonstanten, die jedoch durch die hohe Präzision der Mikrowellenspektroskopie eindeutig separiert werden konnten, obwohl der strukturelle Unterschied der  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$  und  $\text{TC}_{\text{ax}}^2$ -Konformere nur in der Orientierung des Wasserstoffatoms besteht. Dabei hilft insbesondere die sehr charakteristische Quadrupolhyperfeinstruktur der Übergänge, deren Muster mit den

simulierten Spektren in guter Übereinstimmung sind. Auch die Größe und das Vorzeichen der zugehörigen Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij}$  stimmen qualitativ mit den experimentellen Werten überein und zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Strukturen mit äquatorialen Protonen am Stickstoffatom und dem Konformer mit axialem Wasserstoffatom. Dies weist auf die starke Richtungsabhängigkeit des Quadrupolkopplungstensors des Stickstoffkerns hin, die sich mit der relativen Anordnung des Wasserstoffatoms bzw. des freien Elektronenpaares ändert. Eine intuitive Betrachtung ist hier deshalb erleichtert, da sich die Orientierungen der Hauptträgheitsachsen in den betrachteten Molekülen kaum unterscheiden.

Eine weitere hilfreiche Größe bei der Zuordnung der Spektren zu einer quantenchemisch vorhergesagten Konformation ist der Asymmetrieparameter nach Ray [78]

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}, \quad (7.1)$$

der den Grad der Asymmetrie zwischen den symmetrischen Grenzfällen  $\kappa = 1$  (oblater Kreisel) und  $\kappa = -1$  (prolater Kreisel) quantitativ wiedergibt. In den vorliegenden Konformationen betragen die experimentellen Werte für  $\kappa$  0,623, 0,531 und 0,595; die der quantenchemischen Vorhersagen 0,609, 0,551 und 0,588. Der Vergleich zeigt die große Übereinstimmung, die aus den Rotationskonstanten selbst nicht unmittelbar ersichtlich ist.

Zur Anpassung wurde der Hamiltonian des halb-starren asymmetrischen Rotators unter Einbeziehung der quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten (Watson S-Reduktion [79]) in der  $\Gamma$ -Repräsentation und eines Terms für die Kern-Quadrupolkopplung verwendet (vgl. hierzu [17, S. 413 ff.]).

### 7.1.5 Diskussion

Die im Pseudorotationskreis dargestellten Strukturen und Winkel beschreiben ideale Konformationen eines nicht substituierten Ringmoleküls. Die realen räumlichen Anordnungen weichen jedoch häufig von diesen ab. In diesem Fall können sie in Übereinstimmung mit Gleichung 6.2 als Summe einer TC/C- und einer TB/B-Struktur ( $m = 3$  und  $m = 2$ ) mit unterschiedlichen Pseudorotationswinkeln  $\phi_3$  und  $\phi_2$  beschrieben werden. Darüber hinaus können durch Deformation der planaren Ringstruktur in Übereinstimmung mit den in [67]

Tabelle 7.1: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$  des Azepans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3234,332 60(81)	3255,4	3217,7
$B^a$ / MHz	2958,558 35(49)	2967,1	2961,4
$C^a$ / MHz	1769,077 418(86)	1781,9	1761,0
$D_J^b$ / kHz	0,1600(172)	0,6505	0,6570
$D_K^b$ / kHz	-0,240(48)	0,4601	0,4695
$D_{JK}^b$ / kHz	0,891(84)	-1,0026	-1,0201
$d_1^b$ / Hz	-84,30(177)	-106,676	-97,852
$d_2^b$ / Hz	-55,61(307)	5,503	15,167
$\chi_{aa}^c$ / MHz	2,4748(24)	2,506	2,710
$\chi_{bb-cc}^c$ / MHz	4,2994(28)	4,530	5,053
$N^d$	65		
rms <sup>e</sup> / kHz	1,76		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>e</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

und [70] abgeleiteten Gleichungen auch Verzerrungen in der  $x$ - $y$ -Achse berücksichtigt werden.

Mit „RING“, einem Analyseprogramm von D. Cremer [80] können anhand der Atomkoordinaten der Ringatome die Pseudorotationswinkel und Puckeringamplituden unterschiedlicher Konformationen bestimmt werden. Die auf diese Weise für die Konformationen des Azepans gewonnenen Daten sind in Tabelle 7.4 für die experimentell gefundenen Moleküle gegeben. Aufgrund einer starken Abweichung von einem idealen Siebenring durch Deformation, hervorgerufen durch intramolekulare Wechselwirkungen, enthalten formal alle Strukturen einen großen Anteil des  $m = 2$ -Terms (vgl. Abschnitt 6.1). Die entsprechenden Strukturen aus dem TB/B-Zyklus sind deshalb zusätzlich angegeben. Als Grundlage dienen die Atompositionen der B3LYP-GD3BJ/6-311++G(d,p)-Rechnungen, da diese die kleinste Abweichung zu den experimentellen Werten liefern.

Mit 40,3 bis 45,1 % sind die Anteile der TB-Konformationen an den tatsächlichen räumlichen Anordnungen sehr groß, es handelt sich also nicht um reine TC-Konformere. Jedem  $\text{TC}_{\text{eq/ax}}^{i\pm}$  wird  $\text{TB}^{i\pm}$  beigemischt, die Pseudo-Sym-

Tabelle 7.2: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer TC<sub>eq</sub><sup>2</sup> des Azepans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3279,962 67(250)	3301,8	3263,5
$B^a$ / MHz	2927,456 39(280)	2934,6	2928,3
$C^a$ / MHz	1775,243 17(37)	1788,3	1766,3
$D_J^b$ / kHz	0,3698(122)	0,6132	0,6201
$D_K^b$ / kHz	1,8660(251)	0,4206	0,4303
$D_{JK}^{b,c}$ / kHz	-0,9273	-0,9273	-0,9451
$d_1^b$ / Hz	-133,3(81)	-92,576	-86,521
$d_2^{b,c}$ / Hz	17,400	17,400	22,662
$\chi_{aa}^d$ / MHz	1,490(49)	1,4724	1,6470
$\chi_{bb-cc}^d$ / MHz	4,922(30)	5,0639	5,7454
$N^e$	40		
rms <sup>f</sup> / kHz	4,85		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> fixiert auf quantenchemischem Wert

<sup>d</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>e</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

metrieelemente bleiben also erhalten. Auf diese Weise wird dem Einfluss des Heteroatoms auf die Konformation Rechnung getragen. Die Puckeringamplitude ist für alle Konformationen mit  $Q = 0,82$  bis  $0,87$  sehr ähnlich, wobei die axiale Anordnung des Wasserstoffatoms am Stickstoff bzw. die äquatoriale Position des freien Elektronenpaares zu einer geringeren Auslenkung aus der Ebene führt. Die experimentell gefundenen Konformationen entsprechen den Minima der quantenchemischen Kalkulationen, wobei die Orientierung des Wasserstoffatoms eindeutig aus den Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt werden kann. Die Rotationskonstanten aller Konformationen sind sehr ähnlich, eine eindeutige Zuordnung ist dennoch aufgrund der sehr hohen Auflösung möglich. Die Abstände der transannularen Wasserstoffatome ist in allen Konformationen sehr ähnlich, sodass die Energieunterschiede sowohl von der Stellung der vicinalen Wasserstoffatome, wie auch vom Platzangebot für das freie Elektronenpaar herrühren. Eine entsprechende Diskussion findet sich auch in [81], in der die Position von Heteroatomen anhand von Molekularmechanik-Simulationen evaluiert wird. Die Autoren schlussfolgern darin, dass die Position in

Tabelle 7.3: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{ax}}^2$  des Azepans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3229,5869(141)	3243,8	3211,5
$B^a$ / MHz	2933,3844(62)	2942,3	2934,7
$C^a$ / MHz	1768,608 38(197)	1778,9	1759,5
$D_J^b$ / kHz	0,3764(1800)	0,6105	0,6255
$D_K^{b,c}$ / kHz	0,4178	0,4178	0,4345
$D_{JK}^{b,c}$ / kHz	-0,9192	-0,9192	-0,9497
$d_1^{b,c}$ / Hz	-81,158	-81,158	-76,606
$d_2^{b,c}$ / Hz	23,444	23,444	31,915
$\chi_{aa}^d$ / MHz	-1,133(66)	-0,6373	-0,6684
$\chi_{bb-cc}^d$ / MHz	-3,353(56)	-4,0985	-4,4086
$N^e$	26		
rms <sup>f</sup> / kHz	9,83		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> fixiert auf quantenchemischem Wert

<sup>d</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>e</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

Tabelle 7.4: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplituden  $Q$  der experimentell gefundenen TC-Konformere des Azepans.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{\AA}$
$\text{TC}_{\text{eq}}^3$	322.0	59.8	62.1	40.3	0.857
$\text{TC}_{\text{eq}}^2$	117.6	54.9	170.7	45.1	0.869
$\text{TC}_{\text{ax}}^2$	113.8	59.1	167.2	40.9	0.824

isoklinaler Stellung generell am ungünstigsten sei, was der  $\text{TC}^1$ -Konformation entspricht. Bevorzugt seien dagegen die  $\text{TC}^2$ -Strukturen, was ebenfalls in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Konformationen ist. Eine Abweichung dagegen folgt für die weitere Ordnung, die mit einer Bevorzugung der  $\text{TC}^4$ - vor der  $\text{TC}^3$ -Konformation angegeben wird. Da in diesem Experiment das  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$  als zweitstärkstes Konformer gefunden wurde, steht dies im Widerspruch.

## 7.2 Oxepan

Wird anstelle eines Stickstoffatoms ein Sauerstoffatom im Heterozyklus eingebaut, reduziert sich die Komplexität des Konformationsraums gegenüber dem Azepan deutlich. Mit zwei freien Elektronenpaaren gibt es nun keine Unterscheidung in axiale oder äquatoriale Positionen. Quantenchemische Rechnungen von Dillen [12] ergeben die in Abbildung 7.3 dargestellte Potentialhyperfläche entlang der Pseudorotationswinkel. Wie auch zuvor liegen die TB- und B-Konformationen energetisch deutlich höher als die TC- und C-Strukturen. Lediglich das TC<sup>1</sup>-Konformer liegt energetisch sehr hoch. Eine Begründung für diesen Umstand wird in [81] gegeben. Die isoklinale Anordnung der freien Elektronenpaare ist in den  $sp^3$ -Orbitalen stark energetisch benachteiligt. Experimente mittels Gaselektronenbeugung konnten keine Anzeichen für eine Pseudorotation finden, ebenso wie spektroskopische Arbeiten im fernen Infrarot [4]. Allerdings werden mindestens zwei Konformationen, von denen mindestens eine zu einem gewissen Grad flexibel sei, vermutet.

Im Rahmen einer Bachelor-Arbeit [82] an der LUH wurde das Oxepan intensiv mikrowellenspektroskopisch untersucht. Darin konnten zwei TC-Konformere identifiziert werden, die ebenfalls die energetischen Minima der quantenchemischen Rechnungen von Dillen [12] darstellen. Für die TC<sup>2</sup>-Konformation konnte neben den Rotationskonstanten und den Zentrifugalverzerrungskonstanten auch eine Substitutionsstruktur erstellt werden, für das TC<sup>3</sup>-Konformer wurden lediglich die Rotationskonstanten erhalten. Anzeichen für die Dynamik einer der Konformationen konnten wie auch im Azepan zuvor nicht gefunden werden. Die Substitution eines Ringatoms schaltet also auch in diesem Fall eine potentielle Pseudorotation aus. Wie auch zuvor widerspricht das Auffinden der TC<sup>3</sup>-Konformation den Voraussagen nach [81].

Für die mikrowellenspektroskopischen Messungen wurde erneut das IMPACT-FT-MW-Spektrometer verwendet. Dies war insbesondere deshalb von Vorteil, weil sich die Lage der Rotationsübergänge rund 100 MHz neben den aus den quantenchemischen Rechnungen simulierten Übergangsfrequenzen befand. Ohne die weite Übersicht eines Breitbandspektrums wäre eine Erfassung und Zuordnung der Spektren nur schwer möglich gewesen.

Die Analyse der Strukturen mit dem zuvor erwähnten Programm „RING“

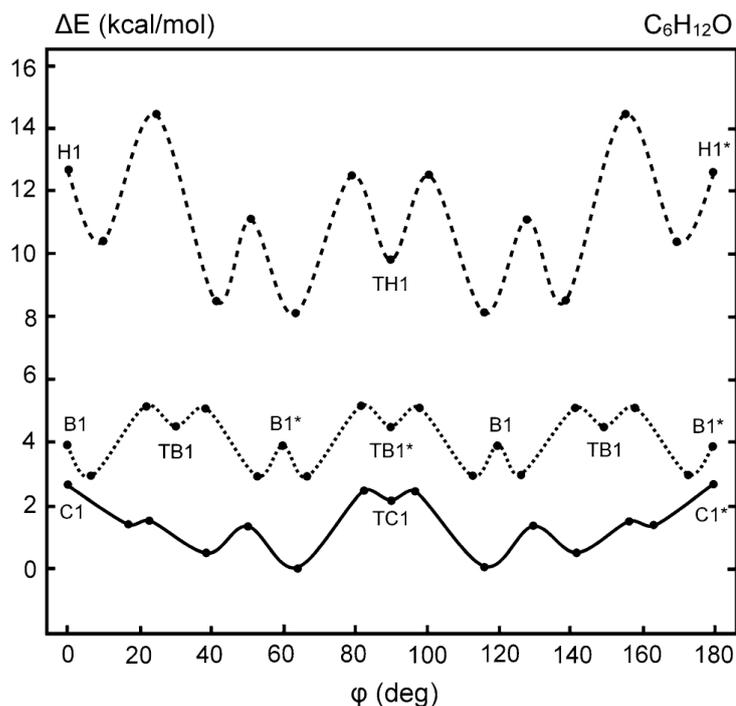


Abbildung 7.3: Potentielle Energien der Konformere des Oxepans entlang der TC/C-, TB/B und TH/H-Pseudorotationswinkel aus [12]. Letztere sind eine Linearkombination aus TC/C- und TB/B-Konformeren.

*Structural Chemistry*, Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics, J. Dillen (© Springer Science+Business Media New York 2013) with permission of Springer („Relative conformational energy for the conformations of oxepane calculated at the CCSD(T) level. Shown are chair (solid line), boat (dotted line) and half-chair (stippled line) conformations“).

[80] ergibt die in Tabelle 7.5 aufgeführten Werte für die Zusammensetzungen der Strukturen. Wie auch zuvor im Azepan setzen sich die Konformationen neben den  $TC^{i\pm}$ -Beiträgen zu 44,1 bzw. 40,5 % aus den entsprechenden  $TB^{i\pm}$ -Konformationen zusammen. Auch die Puckering-Amplituden sind mit 0,860 und 0,841 Å nahezu identisch mit den Werten des Azepans.

Tabelle 7.5: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplituden  $Q$  der experimentell gefundenen TC-Konformere des Oxepans.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{Å}$
TC <sup>2</sup>	116.9	55.9	169.0	44.1	0.860
TC <sup>3</sup>	322.3	59.5	64.2	40.5	0.841

Vergleichend kann festgestellt werden, dass sowohl die Heterosubstitution zum Azepan wie auch zum Oxepan jegliche Dynamik aus dem Ringsystem nimmt. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der starken Bevorzugung ausgewählter

Konformationen, die nicht über kleine Barrieren und kurze Auslenkungen in ihre Spiegelbilder überführt werden können. Das Azepan-System ist hierbei noch komplexer, da auch die Position des Amin-Wasserstoffatoms berücksichtigt werden muss. Als Modellsysteme für die Dynamiken in Cycloheptan sind diese Moleküle also nicht geeignet.

# Kapitel 8

## Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Pseudohalogenfunktion

### 8.1 Cyanocycloheptan

#### 8.1.1 Einleitung

Aufgrund eines nicht vorhandenen Dipolmoments ist die mikrowellenspektroskopische Untersuchung des Cycloheptanmoleküls nicht möglich. Bedingt durch die hohe Flexibilität, die sich in der großamplitudigen Bewegung einer Pseudorotation manifestiert, sind auch hochauflösende schwingungsspektroskopische Methoden wie die Infrarotspektroskopie nur bedingt möglich und liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse, die die interne Dynamik und Struktur des Moleküls aufdecken könnten [4]. Auch Versuche, durch Herabsenken der Temperatur Messungen mittels NMR-Spektroskopie durchführen zu können, sind der geringen Barriere wegen gescheitert [4].

Als Annäherung an das Verständnis der konformatorischen Variabilität und Dynamik des Cycloheptans soll im Folgenden ein einfach exozyklisch substituierter Cycloheptylring betrachtet werden. Dabei ist zu erwarten, dass es durch die Herabsetzung der Symmetrie zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung zuvor symmetrie-äquivalenter Konformationen kommt. Dies sollte eine Verringerung der Dynamik bei gleichzeitiger Zunahme der potentiell stabilen, un-

terscheidbaren Konformere bewirken. Experimente mit Laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) Spektroskopie am Cycloheptoxy-Radikal [83] zeigen, dass eine Vielzahl von Konformeren schon die Zuordnung von Vibrationsbanden äußerst erschwert und lediglich eine stabilste Konformation quantenchemisch errechnet werden kann, welche in Analogie zu dem Cycloheptan eine Twist-Sessel-Struktur darstellt. Der Einfluss eines ungepaarten Elektrons ist dabei nicht weiter diskutiert worden. Für die Mikrowellenspektroskopie bereiten Radikale eine unnötige Verkomplizierung, da das ungepaarte Elektron zu einer Aufspaltung der Rotationsübergänge in Magnetfeldern und Kopplung des Spins mit der Gesamtrotation führt. Aufgrund der extrem hohen Auflösung der Methode reicht hierzu bereits das Erdmagnetfeld.

Um dennoch ein permanentes Dipolmoment einzuführen, wurde das Cyanocycloheptan gewählt. Zum einen besitzt die Cyanofunktionalität als Pseudohalogenid einen stark polaren Charakter, zum anderen führt der Kernspin des enthaltenen Stickstoffatoms zu einer Quadrupolaufspaltung der Rotationsübergänge, die die Zuordnung der erhaltenen Signale mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen erleichtert.

Im Gegensatz zu geminal doppelt substituierten Molekülen führt die einfache Substitution zu einer weiteren Differenzierbarkeit der Konformationen in eine axiale, äquatoriale oder vicinale Anordnung des Substituenten, ähnlich wie im Fall des Azepans (vgl. Abschnitt 7.1). Daraus ergeben sich zwangsweise unterschiedlich stark ausgeprägte intramolekulare Wechselwirkungen, die in Abhängigkeit von der sterischen Anordnung attraktiver oder repulsiver Natur sind.

Die experimentelle Untersuchung eines solch vielfältigen molekularen Systems mittels hochauflösender Mikrowellenspektroskopie ist aufgrund der zu erwartenden hohen Dichte des Spektrums nur mit breitbandigen Methoden realisierbar. Bei Präsenz einer (Hyper-)Feinstruktur ist dennoch eine hohe Auflösung wünschenswert. Diese Kombination erreicht das in Kapitel 4 detailliert beschriebene IMPACT-FT-MW-Spektrometer.

### 8.1.2 Konformationslandschaft

Wie in der Einleitung angesprochen, verkompliziert sich die konformatorische Landschaft des Ringmoleküls gegenüber dem Cycloheptan von vier Basiskon-

formationen (Twist-Sessel, Sessel, Twist-Boot, Boot) unter Berücksichtigung der Substituentenposition durch Reduzierung der Symmetrie auf jeweils sieben Twist-Sessel-, Sessel-, Twist-Boot- und Boot-Anordnungen des Siebenrings. Diese wiederum weisen jeweils zwei Möglichkeiten zur Anordnung des Substituenten (axial oder äquatorial) daran auf, je nachdem, welches der Wasserstoffatome ersetzt wird. Die sich ergebende Zahl von 56 denkbaren relevanten Konformeren lässt sich durch Symmetrieüberlegungen auf nur 30 verringern.

Die Boot- und Sessel-Konformationen des Cycloheptans weisen eine Spiegelebene durch ein Atom und die gegenüberliegende Bindung auf (vgl. Kapitel 6, Seite 67), d. h. sie gehören der  $C_s$ -Punktgruppe an. Im Gegensatz dazu besitzen die Twist-Sessel- und Twist-Boot-Strukturen eine  $C_2$ -Achse durch eben diese Punkte als einziges Symmetrieelement, weshalb sie der  $C_2$ -Gruppe angehören. Diese Symmetrien werden durch die Substitution eines Wasserstoffatoms größtenteils aufgehoben, allerdings wird ein entsprechendes Pseudo-Symmetrieelement eingeführt, das lediglich die Ringatome berücksichtigt. Zu jeder Struktur, die durch Substitution an einem Kohlenstoffatom erhalten wird, durch das kein (Pseudo-)Symmetrieelement verläuft, kann durch Substitution an dem diesem Symmetrieelement gegenüberliegendem Atom eine spiegelsymmetrische Struktur erhalten werden. Da die Mikrowellenspektroskopie ohne Mehrfachresonanzanregung nicht sensibel für die absolute Konfiguration ist, können Enantiomere jedoch nicht unterschieden werden. Hierdurch entfallen jeweils sechs Konformere pro Klasse. Weitere zwei Anordnungen entfallen, wenn an dem Atom die Substitution erfolgt, durch das eine  $C_2$ -Achse verläuft. Die sich ergebenden Strukturen bei Ersetzen jeweils eines der beiden Wasserstoffe sind identisch, da diese symmetrisch zu dieser Achse stehen.

In Abbildung 8.1 sind in Analogie zu Abbildung 6.2 die Konformationen des Cyanocycloheptans in Abhängigkeit vom Pseudorotationswinkel  $\phi_3$  dargestellt. Wie darin ersichtlich ist, stellen die Sessel- und Boot-Konformationen die Übergangszustände zwischen den Twist-Sessel- und Twist-Boot-Strukturen dar. Im Gegensatz zum Cycloheptan gehören zu jedem Winkel jeweils zwei Konformere, ein äquatoriales und ein axiales. Wie allerdings leicht ersichtlich ist, sind die jeweils gegenüberliegenden Paare identisch, sodass für die Twist-Sessel gilt, dass  $TC^{2\pm} = TC^{7\pm}$ ,  $TC^{3\pm} = TC^{6\pm}$  und  $TC^{4\pm} = TC^{5\pm}$  sind. Für die Sessel-Konformationen dagegen sind  $C^{2\pm} = C^{7\mp}$ ,  $C^{3\pm} = C^{6\mp}$  und  $C^{4\pm} = C^{5\mp}$ . Wie

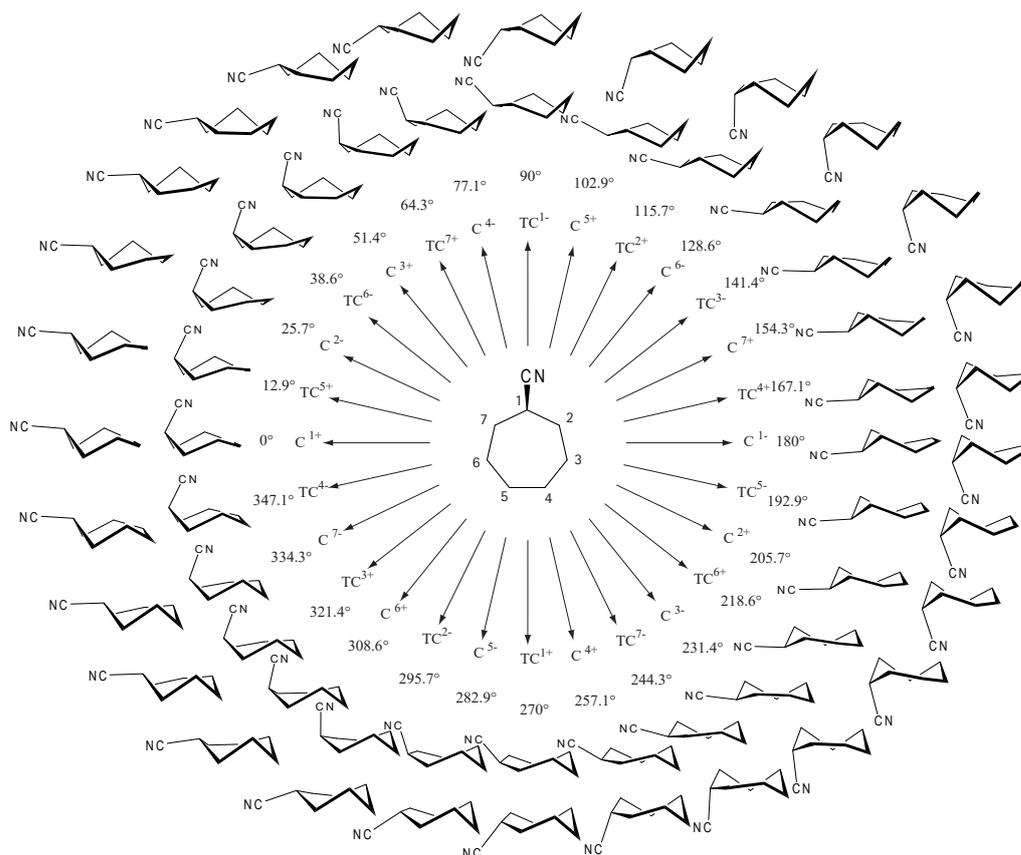


Abbildung 8.1: Sessel/Twist-Sessel-Pseudorotationskreis des Cyanocycloheptans. Der äußere und innere Ring unterscheiden sich in der Position des substituierten Atoms.

oben erwähnt, verhalten sich die  $TC^{1-}$ - und  $C^{1-}$ -Strukturen identisch, weshalb  $TC^{1+}$  spiegelsymmetrisch zu  $TC^{1-}$  ist und  $C^{1+} = C^{1-}$  ist. In gleicher Weise gilt für die Boot/Twist-Boot-Reihe:  $TB^{2\pm} = TB^{7\pm}$ ,  $TB^{3\pm} = TB^{6\pm}$ ,  $TB^{4\pm} = TB^{5\pm}$ ,  $B^{2\pm} = B^{7\mp}$ ,  $B^{3\pm} = B^{6\mp}$ ,  $B^{4\pm} = B^{5\mp}$ ,  $TB^{1+}$  ist spiegelsymmetrisch zu  $TB^{1-}$  und  $B^{1+} = B^{1-}$ . Für alle genannten Ringanordnungen bis auf  $TC^1$  und  $TB^1$  existieren eine äquatoriale und eine axiale Anordnung der Cyanogruppe. Hieraus ergeben sich die genannten 30 theoretischen Konformationen, von denen allerdings die Hälfte (die Sessel- und Bootkonformere) Übergangszustände zwischen den lokalen Minima darstellen. Die übrigen 15 Strukturen teilen sich in acht mit der MW-Spektroskopie unterscheidbare TB- und sieben solche TC-Konformere auf.

### 8.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Wie aus den quantenchemischen Rechnungen am Cycloheptanmolekül hervorgeht, stellen Twist-Sessel und Twist-Boot-Konformere energetische Minima dar, während Sessel- und Boot-Anordnungen die Übergangszustände zwischen diesen darstellen. Darüber hinaus ist der energetische Unterschied zwischen den Twist-Sessel-Konformeren und den Twist-Boot-Konformeren so groß, dass erstere deutlich niedrigere Bildungsenthalpien besitzen.

In quantenchemischen Rechnungen mit dem Gaussian09-Programm [75] wurden Geometrieoptimierungen ausgehend von den axial und äquatorial substituierten Twist-Sessel-Konformationen durchgeführt. Dabei wurden die Methoden „Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr“ (B3LYP) [84, 85] mit und ohne empirischer Grimme-D3-Dispersionskorrektur [86, 87] sowie „Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung“ (MP2) [88] jeweils mit der „split-valence triple-zeta“ Basis 6-311++G(d,p) zur Optimierung verwendet und anschließend „Coupled Cluster Singles and Doubles“ (CCSD) Rechnungen mit der gleichen Basis zur Bestimmung der Einzelpunktenergie durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 aufgeführt, eine Abbildung aller Konformationen ist in Abbildung 8.2 zu finden.

Dichtefunktionale haben gegenüber ab initio-Methoden wie MP2 den Vorteil, dass sie häufig bei geringeren Kosten nahezu gleich gute Ergebnisse in Strukturoptimierungen liefern. Zumindest gilt dies bei kleinen, organischen und starren Molekülen. Ein großer Nachteil der meisten Funktionale sind die schlechten Leistungen bei der Behandlung intra- und intermolekularer London-Dispersionswechselwirkungen zwischen nicht-gebundenen Atomen [89, S. 568]. Von Bedeutung ist dies immer dann, wenn sich Molekülteile nahe kommen, die nicht chemisch aneinander gebunden sind. Beispiele können  $n$ - $\pi$ - und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, (Edelgas-)Cluster oder auch Molekülketten sein. Im Fall der zyklischen Moleküle sind es vor allem transannulare Wechselwirkungen zwischen den Protonen und/oder Substituenten, die von Dichtefunktionalen schlecht erfasst werden. Einen Lösungsansatz bieten empirische Dispersionskorrekturen, die als paarweise Terme zu der Energie der Dichtefunktionale addiert werden, um eine Gesamtenergie zu erhalten [89, S. 568]. Die aktuell erfolgreichste Berücksichtigung der Dispersion ist die von S. Grimme entwickelte DFT-D3-Korrektur [86]. Als sinnvolle Erweiterung wird die Variante

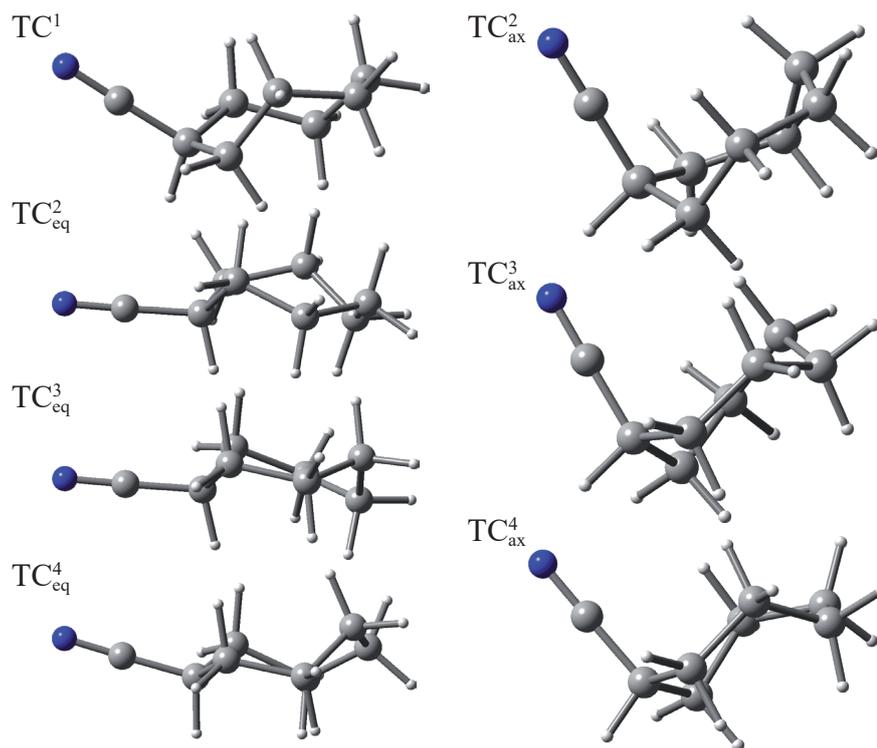


Abbildung 8.2: Übersicht über die sieben TC-Konformationen des Cyanocycloheptans.

mit Becke-Johnson-Dämpfung betrachtet, die im Allgemeinen noch bessere Ergebnisse als die reine D3-Korrektur liefert. Ein ausführlicher Vergleich ist in [87] zu finden, der eine generelle Verwendung der Dispersionskorrekturen mit BJ-Dämpfung bei allen DFT-Rechnungen anrät. Aus diesem Grund wurden die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen mit der in Gaussian09 [75] implementierten GD3BJ-Dispersionskorrektur durchgeführt. Ein Vergleich mit den MP2-Rechnungen ist für alle behandelten Moleküle gegeben.

Es ist deutlich erkennbar, dass die energetische Reihenfolge der unterschiedlichen Konformere stark von der gewählten Methode abhängt. Während mit B3LYP das  $TC^1$ -Konformer als absolutes Energieminimum vorhergesagt wird, ist dies mit B3LYP-GD3BJ, MP2 und CCSD das  $TC_{ax}^3$ . Auch die Ordnung der weiteren Konformere weicht stark innerhalb der Rechnungen ab. Besonders große Diskrepanzen zeigen die Werte für die  $TC_{eq}^2$ - und  $TC_{eq}^4$ -Konformere. Beide liegen nach B3LYP energetisch nur unwesentlich höher als das energetisch günstigste  $TC^1$ , während MP2 beide Konformationen mit über  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  als eher ungünstig ergibt. Die zugehörigen Energien der CCSD-Rechnungen liegen bei  $2,36$  und  $0,85 \text{ kJ mol}^{-1}$  und damit im mittleren Bereich. In Abbildung 8.3

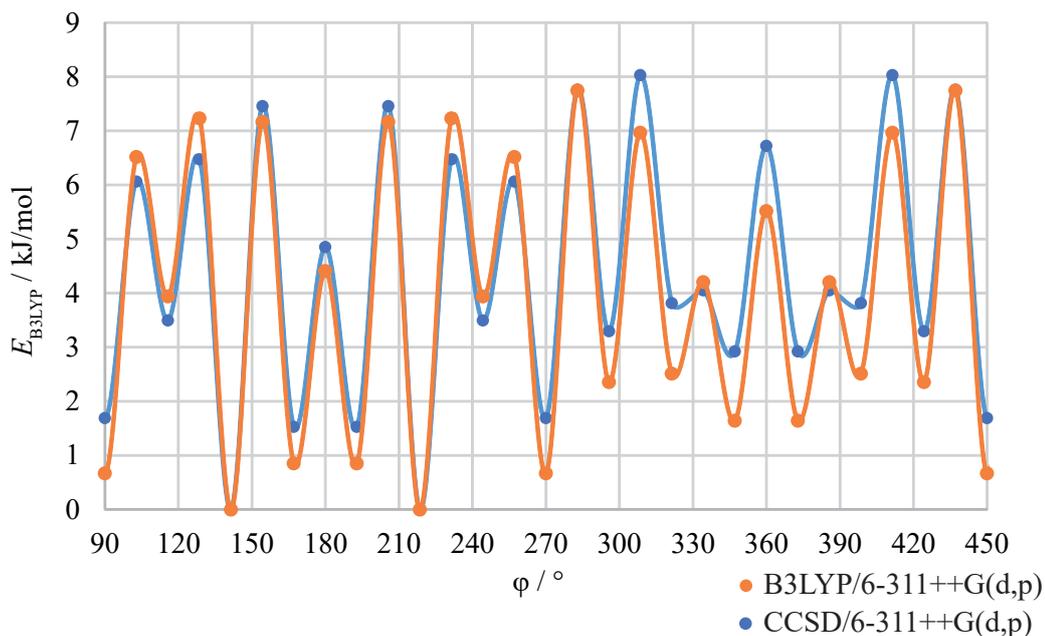


Abbildung 8.3: relative potentiellen Energien der TC- und C-Konformationen des Cyanocycloheptan gegen den Pseudorotationswinkel aufgetragen. Im Intervall von 90 bis 270° sind Konformationen mit axialen Anordnungen der Cyanogruppen eingetragen, zwischen 270 und 450° sind die Cyanogruppen äquatorial angeordnet.

sind die potentiellen Energien der TC-Konformationen und der dazwischen liegenden C\_Konformationen nach der B3LYP-GD3BJ- und der CCSD-Rechnungen entlang des Pseudorotationswinkels aufgetragen. Es ist darin gut zu erkennen, dass die Potentialhyperfläche sehr flach ist und nur geringe Energien zur Umwandlung aufgewendet werden müssen. Auch sind die Unterschiede in der energetischen Reihenfolge der Konformationen erkennbar. Allen Rechnungen ist gemein, dass alle Konformere eine relative Energie von unter  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  annehmen, weshalb eine Detektion im Molekularstrahl möglich sein sollte.

#### 8.1.4 Experimentelle Durchführung

Cyanocycloheptan ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 85 bis 86 °C bei 13,3 mbar. Es wurde in einer Reinheit von 98 % von Alfa Aesar beschafft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das Mikrowellenspektrum wurde mit dem in Kapitel 4 beschriebenen, modifizierten IMPACT-FT-MW-Spektrometer im Bereich von 8,5 GHz bis 22,5 GHz in Schritten von einem Gigahertz aufgenommen. Hierzu wurden ca. 0,3 mL der Flüssigkeit in das mit Glaswolle gefüllte Reservoir der Heizdüse gegeben und darin auf 55 bis 60°

Tabelle 8.1: Quantenchemisch berechnete relative Energien der mit B3LYP und MP2 strukturoptimierten Twist-Sessel-Konformationen von Cyanocycloheptan. Zusätzlich sind die CCSD-Energien der B3LYP-optimierten Strukturen angegeben. Die Basis für alle Rechnungen ist 6-311++G(d,p), alle Werte sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Konformer	$E_{\text{B3LYP}}$	$E_{\text{B3LYP-GD3BJ}}$	$E_{\text{MP2}}$	$E_{\text{CCSD}}$
TC <sup>1</sup>	0,00	1,69	2,70	0,67
TC <sup>2</sup> <sub>ax</sub>	4,23	3,50	4,33	3,94
TC <sup>2</sup> <sub>eq</sub>	0,79	3,30	4,87	2,36
TC <sup>3</sup> <sub>ax</sub>	1,33	0,00	0,00	0,00
TC <sup>3</sup> <sub>eq</sub>	1,34	3,82	4,98	2,52
TC <sup>4</sup> <sub>ax</sub>	1,61	1,53	1,70	1,65
TC <sup>4</sup> <sub>eq</sub>	0,37	2,92	4,22	0,85

erhitzt. Als Trägergas wurde Neon in einer Reinheit von 99,999% bei einem Druck von 2,5 bar zur Überschallexpansion in das Hochvakuum verwendet. Aufgrund des hohen Dipolmoments von 4,28 bis 4,86 Debye wurde das Anregungssignal mit dem 1 W-Festkörperverstärker erzeugt. Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe der grafischen Oberfläche des JB64-Programms [90] ausgewertet und im Anschluss genauere Anpassungsrechnungen mit dem Programm SPFIT [77] durchgeführt. Hierbei wurde jedes Konformer separat ausgewertet.

### 8.1.5 Ergebnisse

Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 8.4 als Gesamtspektrum dargestellt. Diese enthalten insgesamt 1120 Doppler-aufgespaltene Signale. Offensichtlich liegen im Molekularstrahl mehr als eine Konformation des gemessenen Moleküls vor. Die hohe Dichte an Signalen lässt deshalb keine intuitive Zuordnung zu Rotationsübergängen zu. Auch der Vergleich mit quantenchemisch simulierten Rotationsspektren unter Zuhilfenahme des SPCAT-Programms [77] erwies sich als kompliziert. Die Abweichungen von den gemessenen Signalen liegen offensichtlich mindestens in der Größenordnung des Abstands der Signale untereinander. Auffällig ist zudem das Auftreten nicht vorhergesagter Signalkonfigurationen, die aus identischen Signalgruppen bestehen. Eine grobe Zuordnung der Rotationsspektren zu den einzelnen Konformeren war schließlich mit Hilfe des JB64-Programms [90] unter Variation der Rotationskonstanten möglich. Auf diese Weise konnten bessere Startwerte für eine Simulation mittels SPCAT ge-

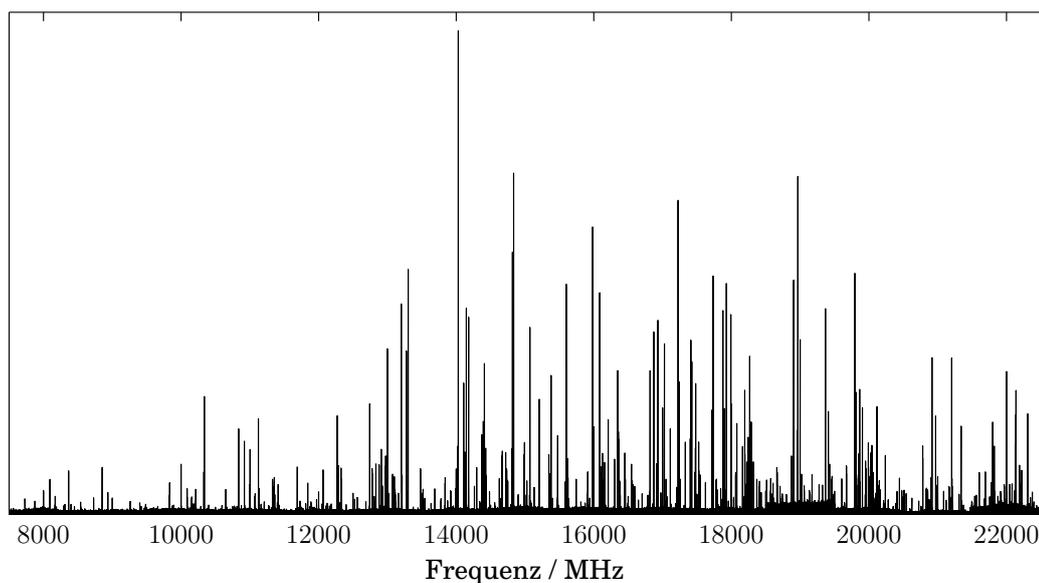


Abbildung 8.4: Experimentelles Spektrum des Cyanocycloheptans im Bereich von 7,5 bis 22,5 GHz. Intensitätsunterschiede im Grundrauschen sind bedingt durch eine unterschiedliche Anzahl von Einzelmessungen pro Messintervall.

wonnen werden, in die im Weiteren auch die quantenchemisch bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten des  $^{14}\text{N}$ -Kerns ( $I = 1$ ) eingefügt wurden. Für die Konformere  $\text{TC}^1$ ,  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$ ,  $\text{TC}_{\text{ax}}^3$  und  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$  konnten durch Anpassungsrechnungen mit dem Programm SPFIT unter Berücksichtigung der Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$ , der quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten  $D_J$ ,  $D_K$ ,  $D_{JK}$ ,  $d_1$  und  $d_2$  in der Watson  $S$ -Reduktion [79], sowie der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{aa}$  und  $\chi_{bb-cc}$  des  $^{14}\text{N}$ -Kerns in der  $I^r$ -Repräsentation die gemessenen Spektren bis auf den experimentellen Fehler reproduziert werden. Wie in Abbildung 8.5 zu sehen, weisen die Rotationsübergänge der Konformere  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$  und  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$  die oben genannten Aufspaltungen in jeweils zwei Komponenten mit einer Aufspaltungsweite von 0 bis 1,4 MHz auf. Eine Reproduktion der Spektren war nur durch Einbeziehung von Coriolis-Kopplungskonstanten  $F_{ij}$  und  $\Delta E$  möglich, wobei eine große Empfindlichkeit von den gewählten Startwerten beobachtet wurde und die Anpassungsrechnungen teilweise schlecht konvergierten. Für das  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$ -Konformer konnten zusätzlich die Rotationskonstanten des höher liegenden Vibrationszustands (als  $A_1$ ,  $B_1$  und  $C_1$  in Tabelle 8.7 angegeben) bestimmt werden. Für  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$  wurden die Rotationskonstanten gemeinsam bestimmt, eine Trennung führte hier zu keiner besseren Anpassung. Die Ergebnisse der jeweiligen Anpassungsrechnungen sind in den Tabellen 8.3 bis 8.8

gegeben. Die Freiheit-Kofreiheits-Matrizen nach [91] finden sich zusätzlich in Anhang C zusammen mit den Linienlisten in Anhang D.

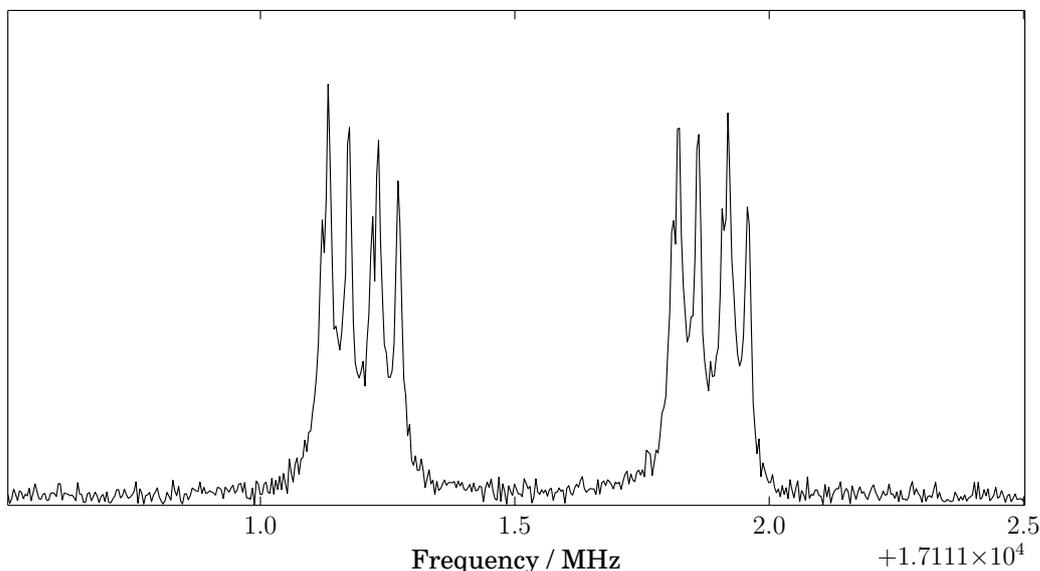


Abbildung 8.5: Tunnelaufspaltung des  $7_{26}-6_{25}$ -Übergangs des  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$ -Konformers des Cyanocycloheptans mit exemplarischer Aufspaltung in eine  $0^+ - 0^+$ - und eine  $0^- - 0^-$ -Komponente.

### Großamplitudige Pseudorotationsbewegung

Aus dem Pseudorotationskreis (Abbildung 8.1) ist ersichtlich, dass der Übergang zwischen den äquivalenten Konformationen  $\text{TC}^{4\pm}$  und  $\text{TC}^{5\mp}$ , sowohl mit der äquatorialen, wie auch der axialen Anordnung der Cyanogruppe, sehr einfach über die  $\text{C}^{1\mp}$ -Konformation erfolgen kann. Die Bewegung ist in Abbildung 8.6 anhand der axialen Position der Cyanogruppe dargestellt. Wie deutlich ersichtlich ist, muss hierzu lediglich eine kleine Auslenkung der der Cyanogruppe gegenüber liegenden Atome erfolgen. Die Barriere für diese Bewegung kann mit quantenchemischen Methoden vorhergesagt werden, indem der Diederwinkel zwischen den Ringatomen 2,7,6 und 3 unter Relaxation des übrigen Moleküls systematisch variiert wird, und die potentielle Energie für jeden Punkt berechnet wird. Die Veränderungen aller anderen geometrischen Parameter der Struktur können als Funktion dieses Diederwinkels  $\alpha$  ausgedrückt werden, sodass die Gesamtstruktur durch die Ortsvektoren  $\vec{r}_i(\alpha)$  in  $\mathbf{R}(\alpha)$  definiert ist. Entsprechend können die eindimensionalen Ortswellenfunktionen  $\psi(\alpha)_m$  numerisch im Potential  $V(\alpha)$  berechnet werden, indem die Schrödingergleichung

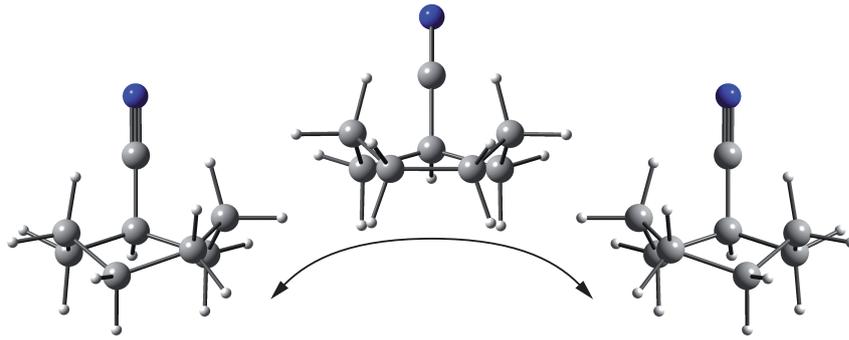


Abbildung 8.6: Pseudorotationsbewegung des  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$ -Konformers des Cyanocycloheptans in der Seitenansicht. Der Übergangszustand hat die  $\text{C}_{\text{ax}}^1$ -Konformation.

$$\hat{H}\Psi(\alpha) = \mathbf{E}\Psi(\alpha) \quad (8.1)$$

numerisch gelöst wird [92]. Dabei wird für den Hamilton-Operator  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  angenommen, dass er in einen Anteil der kinetischen Energie  $\hat{T}$  und der potentiellen Energie  $\hat{V}$  separiert werden kann. In der kinetischen Energie ist die zweite Ableitung nach dem Ort enthalten, die durch eine Fünfpunkt-Näherung einbezogen wird. Allerdings muss zunächst eine Transformation der kartesischen Koordinaten in Winkelkoordinaten erfolgen. Dies geschieht in Analogie zu der Verwendung eines Trägheitsmoments und einer Winkelabhängigkeit.

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \quad (8.2)$$

Die potentielle Energie kann direkt als Funktion des Winkels aus den quantenchemischen Rechnungen übernommen werden. Die energetisch tiefsten eindimensionalen Wellenfunktionen sind in Abbildung 8.7 abgebildet. Aufgrund der Spiegelsymmetrie des Potentials mit einer endlichen Barriere zwischen den beiden Potentialtöpfen der  $\text{TC}^{4/5}$ -Strukturen setzen sich die Grundschnwingungsniveaus als eine Linearkombination der Lösungen der einzelnen Potentialtöpfe zusammen. Dabei wird die Entartung der Grundschnwingungsniveaus zweier unabhängiger gleicher Potentialtöpfe aufgehoben und es kommt zur Aufspaltung des  $v = 0$ -Niveaus in einen  $0^+$ - und einen  $0^-$ -Zustand.

$$|0^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle_1 \pm |0\rangle_2) \quad (8.3)$$

Analog werden die höheren Zustände gestört. Dabei gilt

$$\langle 0^+ | \hat{H} | 0^+ \rangle < \langle 0^- | \hat{H} | 0^- \rangle. \quad (8.4)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der linearkombinierten Zustände  $\langle 0^\pm | 0^\pm \rangle$  sind symmetrisch um  $\alpha = 0^\circ$ , d. h. es kommt zum Tunneln zwischen beiden Konformationen.

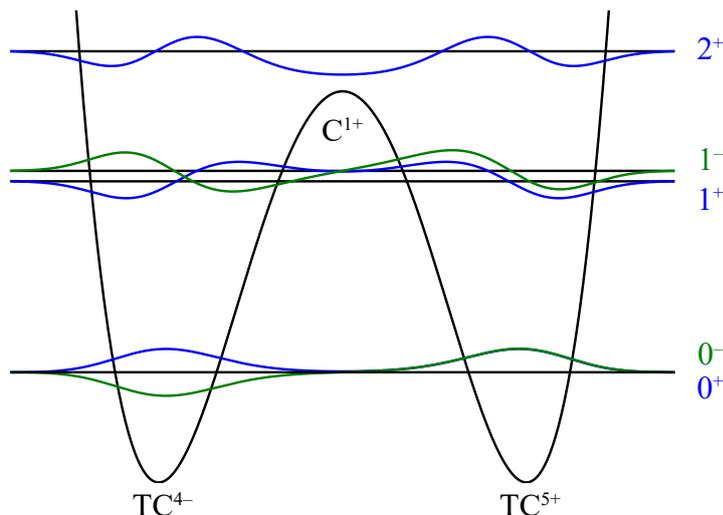


Abbildung 8.7: Potentialkurve entlang des Diederwinkels 2,7,6,3 des Cyanocycloheptans. Die Reaktionskoordinate zeigt die Umwandlung der  $TC^{4-}$ - in die  $TC^{5+}$ - über die  $C^{1+}$ -Konformation.

Wie bei allen konformatorisch chiralen Molekülen ändert sich das Vorzeichen des Produkts der elektrischen Dipolvektorkomponenten entlang der Hauptträgheitsachsen  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  und  $\mu_c$  bei einem Wechsel von einem Enantiomer in das andere [32]. Im vorliegenden Fall wechselt die  $\mu_b$ -Komponente beim Übergang zwischen den Konformeren das Vorzeichen. Das Übergangsdipolmoment zwischen zwei Rotationsniveaus berücksichtigt die Symmetrie der beteiligten Zustände und hat damit direkte Auswirkungen auf die Messbarkeit der Rotationsübergänge. Symmetrieeerlaubt sind  $0^\pm$ - $0^\mp$ -Übergänge nur bei gleichzeitigem Wechsel der Dipolvektorrichtung, also im vorliegenden Fall nur für die  $b$ -Typ-Übergänge. Wie im Termschema (Abbildung 8.8) veranschaulicht, bewirkt dies eine Aufspaltung dieser Rotationsübergänge, deren Weite in etwa dem Doppelten der Energiedifferenz der Zustände  $0^+$  und  $0^-$ ,  $2\Delta E$ , entspricht. Da die Rotationsniveaus der  $0^+$ - und  $0^-$ -Zustände nicht exakt gleich

weit separiert sind, sind auch  $0^\pm$ - $0^\pm$ -Übergänge, d. h. im vorliegenden Fall die  $a$ - und  $c$ -Typ-Übergänge, aufgespalten, wenngleich um einen viel geringeren Betrag. Die zuvor erwähnte Aufspaltung von Rotationsübergängen der  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$ - und  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$ -Konformere ist beispielhaft in Abbildung 8.5 anhand des  $7_{26} - 6_{25}$ -Übergangs des  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$ -Konformers zu sehen. Als  $a$ -Typ-Übergang zeigt sich eine kleine Aufspaltung von nur 0,65 MHz.

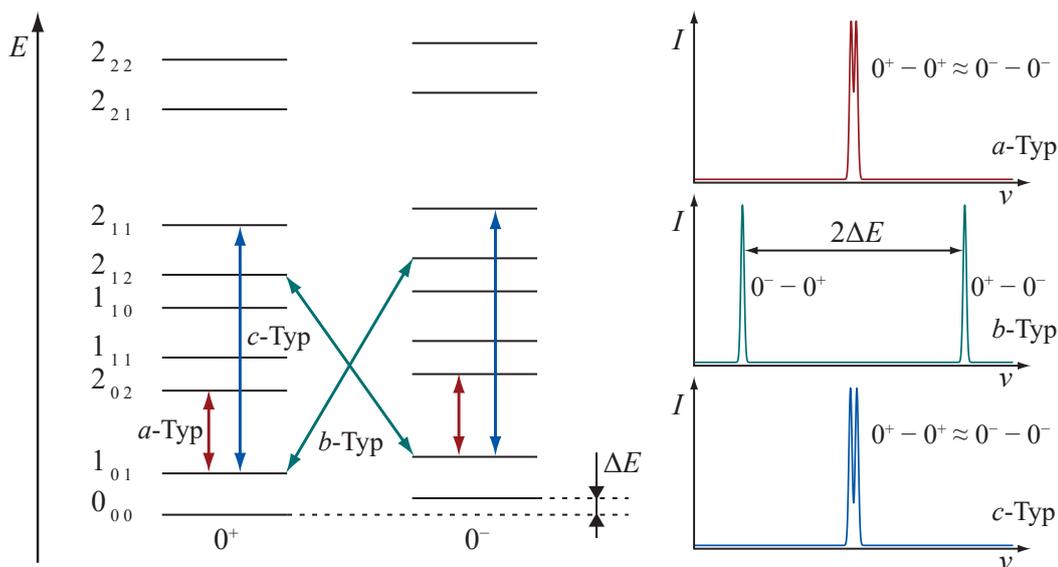


Abbildung 8.8: Termschema der Rotationsniveaus der ersten beiden Tunnelniveaus  $0^+$  und  $0^-$  im Cyanocycloheptan. Während die  $a$ - und  $c$ -Typ-Übergänge nur innerhalb einer Symmetriespezies stattfinden, wechselt die Symmetrie bei  $b$ -Typ-Übergängen und die Rotationsübergänge sind mit ca.  $2\Delta E$  aufgespalten.

Das Rotationsspektrum von Cyanocycloheptan weist aufgrund des sehr geringen Dipolmoments in  $b$ -Richtung keine  $b$ -Typ-Übergänge auf. Dies hat zur Folge, dass die Bestimmung von  $\Delta E$  aus den experimentellen Daten sehr schwierig ist, da es nur indirekt in die Aufspaltung der  $0^\pm$ - $0^\pm$ -Übergänge im Zusammenspiel mit den Coriolis-Kopplungskonstanten  $F_{ij}$  eingeht.

Die Lösung der Gleichung 8.1 als

$$\mathbf{D}^T (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}) \mathbf{D} = \mathbf{E} \quad (8.5)$$

liefert durch Diagonalisieren von  $(\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}})$  die in  $\mathbf{D}$  enthaltenen Eigenvektoren  $\mathbf{d}_i$ , die die Wellenfunktionen  $\psi_i(\alpha)$  repräsentieren.  $\mathbf{E}$  stellt dementsprechend die Eigenwertmatrix dar. Die auf diese Weise erhaltenen Energieeigenwerte für die  $0^+$ - und  $0^-$ -Niveaus liefern einen theoretischen Wert für die Größe  $\Delta E$ ,

die als Ausgangswert für die Anpassungsrechnungen verwendet werden kann. Allerdings ist diese Größe sehr empfindlich auf Änderungen der gewählten Parameter, insbesondere das in Gleichung 8.2 verwendete Trägheitsmoment  $I$ . Dadurch, dass es sich bei der Pseudorotation nicht bloß um eine Drehung von Molekülteilen um eine starre Achse handelt, wie es z. B. im Fall endständiger Methylgruppen der Fall ist, ist das Modell allerdings recht unzulänglich für eine gute Voraussage von  $\Delta E$ .

### 8.1.6 Diskussion

Mit dem Analyseprogramm „RING“ von D. Cremer [80] wurden unter Anwendung der in [70] beschriebenen Bestimmung der Strukturparameter die Pseudorotationswinkel und Puckeringamplituden der unterschiedlichen Konformationen bestimmt. Dabei werden die Positionen der Ringatome und des Substituenten berücksichtigt, nicht jedoch die Positionen der terminalen Wasserstoffatome. Eine Übersicht über die erhaltenen Daten ist in Tabelle 8.2 gegeben. Aufgrund einer starken Abweichung von einem idealen Siebenring durch Deformation, hervorgerufen durch intramolekulare Wechselwirkungen, enthalten formal alle Strukturen einen großen Anteil des  $m = 2$ -Terms (vgl. Abschnitt 6.1). Die entsprechenden Pseudorotationswinkel aus dem TB/B-Zyklus sind deshalb zusätzlich angegeben. Als Grundlage der Analyse dienen die Atompotionen der B3LYP-GD3BJ/6-311++G(d,p)-Rechnungen, da diese die kleinste Abweichung zu den experimentellen Werten liefern.

Tabelle 8.2: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplituden  $Q$  der betrachteten TC-Konformere des Cyanocycloheptans.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{Å}$
TC <sup>1-</sup>	89.6	59.0	88.5	41.0	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>2-</sup>	294.7	61.2	347.6	38.8	0.818
TC <sub>eq</sub> <sup>2-</sup>	296.4	59.3	346.3	40.7	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>3-</sup>	142.5	62.5	249.4	37.5	0.815
TC <sub>eq</sub> <sup>3-</sup>	142.7	60.2	244.5	39.8	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>4-</sup>	347.1	61.0	143.4	39.0	0.825
TC <sub>eq</sub> <sup>4-</sup>	347.6	60.6	141.8	39.4	0.838

Es zeigt sich, dass die Pseudorotationswinkel  $\phi_3$  sehr nah an den Winkeln der idealen TC-Strukturen liegen (vgl. Abbildung 8.1). Die Abweichung der Auslen-

kung aus der Referenzebene von den reinen TC-Konformationen wird nahezu vollständig durch die beträchtlichen Anteile (37,5–41,0 %) von TB-Strukturparametern erbracht, wobei jeweils  $TB^{i\pm}$ - zu den  $TC^{i\pm}$ -Konformationen gemischt werden. Die Puckeringamplituden aller Konformationen sind näherungsweise gleich, wobei es zu geringeren Auslenkungen der Moleküle mit axialer Cyano-Gruppe kommt. Hierbei verhält sich die vicinale Position am  $TC^1$ -Konformer mit 0,843 Å wie eine äquatoriale Anordnung.

Trotz der ähnlichen potentiellen Energien aller sieben quantenchemisch berechneten TC-Konformationen konnte im Mikrowellenspektrum kein Anzeichen des  $TC_{ax}^2$ -Konformers gefunden werden. Den Energien der quantenchemischen Rechnung (CCSD/6-311++G(d,p)) entsprechend sollte der relative Anteil des  $TC_{ax}^2$ -Konformers in grober Näherung bei Vernachlässigung der individuellen Zustandssummen gemäß der Boltzmann-Verteilung mit 4,41 kJ mol<sup>-1</sup> bei 330 K rund fünf Prozent betragen. Dies entspräche bei ähnlichem Dipolmoment und nahezu gleichen Rotationskonstanten einer Intensität von einem Fünftel des  $TC_{ax}^3$ -Konformers. Eine solche Betrachtung ignoriert aber die Abkühlung bei der adiabatischen Expansion, welche eine Verringerung dieses Wertes zur Folge hätte. Erst bei einer Temperatur von mehr als 70 K wäre der relative Anteil bei einem Prozent. Diese Betrachtung ist insofern unvollständig, als dass bei der Abkühlung die unterschiedlichen Konformere nicht zwangsläufig gleich schnell zu anderen Konformeren relaxieren. Dabei ist insbesondere der Relaxationspfad von Bedeutung. Müssen energetisch große Barrieren überwunden werden, und dabei größere Auslenkungen erfolgen, relaxiert ein Konformer beim Stoß in der Expansion weniger leicht, als bei einer Behinderung der Relaxation durch eine nur kleine Barriere mit geringen Auslenkungen. Die Wahl des Trägergases spielt in diesem Zusammenhang eine wesentliche Rolle, da dieses als Stoßpartner die Relaxation durch Impulsübertragung bewirken muss. Schwerere Gase wie Argon kühlen entsprechend besser als Neon oder gar leichtes Helium.

Die große Zahl an Konformationen bei gleichzeitiger hoher Dynamik der  $TC^4$ -Konformere zeigt, dass die exozyklische Substitution mit der kleinen Cyano-funktionalität das Ringsystem kaum stört. Dies wird auch aus der sehr flachen berechneten Potentialkurve entlang des Pseudorotationswinkels deutlich. Für unsubstituiertes Cycloheptan kann folglich angenommen werden, dass die gleiche Beweglichkeit wie im vorliegenden Fall über den gesamten Ring vorliegt

und es einer kontinuierlichen Tunnelbewegung unterliegt. Ob es sich dabei jedoch um eine freie Rotation handelt, d. h. der vibratorische Grundzustand oberhalb der Barriere zur Umwandlung liegt, kann nicht definitiv abgeleitet werden. Dass die auf dem Pseudorotationskreis benachbarten Konformere im Spektrum eindeutig als stabile Spezies identifiziert werden konnten, deutet allerdings darauf hin, dass die Barrieren zur Pseudorotation höher liegen und es sich um eine gehinderte Bewegung handelt.

Tabelle 8.3: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer TC<sup>1</sup> des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment Werte	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	2761,598 67(37)	2767,9	2752,6
$B^a$ / MHz	1175,471 874(77)	1176,0	1174,3
$C^a$ / MHz	963,167 269(61)	966,9	959,3
$D_J^b$ / kHz	0,171 84(24)	0,1067	0,1424
$D_K^b$ / kHz	2,374(32)	0,4023	0,1967
$D_{JK}^b$ / kHz	-0,7130(25)	0,5510	0,7503
$d_1^b$ / kHz	-0,011 71(23)	0,007 68	0,1632
$d_2^b$ / kHz	-0,001 55(13)	-0,005 46	-0,7623
$\chi_{aa}^c$ / MHz	-2,3373(55)	-1,9917	-2,5036
$\chi_{bb-cc}^c$ / MHz	1,5775(86)	1,3337	1,6540
$\chi_{ac}^c$ / MHz	-2,61(54)	-2,3539	-2,8771
$N^d$	190		
rms <sup>e</sup> / kHz	2,08		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>e</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

Tabelle 8.4: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$  des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	2925,831 98(204)	2928,0	2925,7
$B^a$ / MHz	1123,824 452(96)	1123,8	1121,2
$C^a$ / MHz	878,829 799(78)	881,2	876,3
$D_J^b$ / kHz	0,0411(25)	0,036 54	0,036 65
$D_K^{b,f}$ / kHz	0,012 54	0,121 635 1	0,1254
$D_{JK}^b$ / kHz	0,1546(40)	0,3890	0,3919
$d_1^b$ / kHz	-0,010 50(22)	-0,010 10	-0,010 42
$d_2^b$ / kHz	-0,002 607(154)	-0,001 07	-0,000 984
$\chi_{aa}^c$ / MHz	-4,1160(115)	-3,5615	-4,3725
$N^d$	144		
rms <sup>e</sup> / kHz	2,355		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>e</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> fixiert auf Wert aus quantenchemischer Rechnung

Tabelle 8.5: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{ax}}^3$  des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	1989,277 365(72)	1984,1	1993,8
$B^a$ / MHz	1542,485 748(63)	1551,8	1532,0
$C^a$ / MHz	1309,987 472(71)	1322,7	1298,6
$D_J^b$ / kHz	0,326 60(67)	0,227 77	0,214 63
$D_K^b$ / kHz	0,5183(61)	-0,236 45	-0,243 33
$D_{JK}^b$ / kHz	-0,5175(34)	0,430 38	0,452 24
$d_1^{b,f}$ / kHz	-0,007 14(44)	-0,006 333	-0,011 65
$d_2^b$ / kHz	-0,001 102(237)	-0,326 82	-0,112 37
$\chi_{aa}^c$ / MHz	0,2278(33)	0,2229	0,1911
$\chi_{bb-cc}^c$ / MHz	4,1808(40)	3,5533	4,3299
$N^d$	189		
rms <sup>e</sup> / kHz	2,436		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>e</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> fixiert auf Wert aus quantenchemischer Rechnung

Tabelle 8.6: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$  des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	2836,388 61(196)	2839,6	2837,5
$B^a$ / MHz	1146,546 739(115)	1147,1	1143,1
$C^a$ / MHz	883,254 218(85)	885,5	880,9
$D_J^b$ / kHz	0,040 67(340)	0,040 24	0,040 13
$D_K^{b,f}$ / kHz	0,378 69	0,314 54	0,378 69
$D_{JK}^b$ / kHz	0,2137(62)	0,249 53	0,229 86
$d_1^b$ / kHz	-0,010 979(264)	-0,011 56	-0,011 53
$d_2^b$ / kHz	-0,003 354(185)	-0,001 66	-0,001 58
$\chi_{aa}^c$ / MHz	-4,1283(185)	-3,5584	-4,3801
$N^d$	131		
rms <sup>e</sup> / kHz	2,28		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>e</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> fixiert auf Wert aus quantenchemischer Rechnung

Tabelle 8.7: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{ax}}^4$  des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A_0^a$ / MHz	2365,703 01(28)	2372,5	2359,8
$B_0^a$ / MHz	1347,046 19(59)	1351,6	1347,7
$C_0^a$ / MHz	1132,810 48(62)	1131,6	1123,2
$A_1^a$ / MHz	2365,704 15(33)	2372,5	2359,8
$B_1^a$ / MHz	1347,045 33(59)	1351,6	1347,7
$C_1^a$ / MHz	1132,809 75(60)	1131,6	1123,2
$D_J^b$ / kHz	0,246 750(291)	0,147 39	0,148 16
$D_K^{b,h}$ / kHz	-0,057 92	-0,057 92	-0,192 03
$D_{JK}^b$ / kHz	-0,8197(52)	0,558 33	0,676 62
$d_1^b$ / Hz	-15,769(293)	19,346	23,597
$d_2^b$ / Hz	2,037(178)	-11,115	-13,331
$\chi_{aa}^c$ / MHz	-0,681 53(54)	-0,5953	-0,7445
$\chi_{bb-cc}^c$ / MHz	3,433 56(820)	2,7975	3,5101
$\Delta E^d$ / MHz	64,994 99(220)		
$F_{bc}^e$ / MHz	29,236 09(226)		
$F_{ab}^e$ / MHz	18,023 05(248)		
$N^f$	207		
rms <sup>g</sup> / kHz	2,15		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Energiedifferenz zwischen den  $0^+$ - und  $0^-$ -Zuständen der großamplitudigen Bewegung

<sup>e</sup> Coriolis-Kopplungskonstanten

<sup>f</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>g</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

<sup>h</sup> festgehalten auf Wert der quantenchemischen Rechnung

Tabelle 8.8: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$  des Cyanocycloheptans im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3002,679 34(177)	3014,6	3000,4
$B^a$ / MHz	1097,491 97(104)	1094,2	1095,0
$C^a$ / MHz	878,477 467(79)	880,8	875,7
$D_J^b$ / kHz	0,041 512(151)	0,033 20	0,031 60
$D_K^{b,h}$ / kHz	0,838 99	0,822 64	0,838 99
$D_{JK}^b$ / kHz	0,141 74(228)	0,485 71	0,460 28
$d_1^b$ / Hz	-6,150(147)	-5,9283	-5,8303
$d_2^b$ / Hz	-2,663(91)	1,8066	1,4211
$\chi_{aa}^c$ / MHz	-3,6885(75)	-3,1441	-3,9285
$\chi_{bb-cc}^c$ / MHz	0,5080(132)	0,4593	0,5045
$\Delta E^d$ MHz	28,1734(78)		
$F_{bc}^e$ MHz	0,3913(169)		
$F_{ab}^e$ MHz	49,8750(197)		
$N^f$	259		
rms <sup>g</sup> / kHz	1,01		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>d</sup> Energiedifferenz zwischen den  $0^+$ - und  $0^-$ -Zuständen der großamplitudigen Bewegung

<sup>e</sup> Coriolis-Kopplungskonstante

<sup>f</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>g</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

<sup>h</sup> festgehalten auf Wert der quantenchemischen Rechnung

# Kapitel 9

## Substitution einer Methylen- durch eine Carbonylgruppe

### 9.1 Cycloheptanon

In einer frühen Arbeit von S. Akavipat an der Mississippi University [93] im Jahr 1978 wurde eine mikrowellenspektroskopische Untersuchung des Cycloheptanon-Moleküls unternommen, nachdem Bocian und Strauss zuvor anhand von Infrarot-spektroskopischen Experimenten [94] eine Pseudorotationsbewegung für das Molekül zur Erklärung ihrer Spektren verwendet hatten. Dabei konnten in beiden Fällen Rotationskonstanten für den vibratorischen Grundzustand erhalten werden. Eine Auflösung der durch die großamplitudige Bewegung in Form einer Pseudorotation zu erwartenden Aufspaltung der Rotationsübergänge war aufgrund der schlechten Messbedingungen und geringen apparativen Auflösung des Stark-modulierten Spektrometers jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund fehlen bislang umfassende hochauflösende experimentelle Daten zu diesem Molekül. Gaselektronenbeugungsexperimente lieferten eine experimentelle Konformation [95], die allerdings auf einer Vielzahl von Annahmen basiert. Zum einen werden die für Gaselektronenbeugung üblichen Vereinfachungen für Bindungslängen gemacht, die bei gleicher Hybridisierung der Kohlenstoffatome als positionsunabhängig angenommen werden, zum anderen wurden Bindungswinkel auf Werten aus Kraftfeldrechnungen festgehalten. Bei der Interpretation des Beugungsbildes musste erneut eine Pseudorotationsbewegung einbezogen werden, deren Potentialbarrieren ebenfalls aus Kraft-

feldrechnungen stammen und lediglich skaliert wurden. Die dabei erhaltenen Fehler sind jedoch größer als die experimentell bestimmten Werte; die komplexe Bewegung der Moleküle verhindert also eine exakte Bestimmung der Molekülparameter. Im Folgenden soll deshalb eine hochauflösende Untersuchung des Cycloheptanons mit Hilfe des IMPACT-FT-MW-Spektrometers erfolgen, woraus ein tieferer Einblick in die Potentiallandschaft gewonnen werden soll.

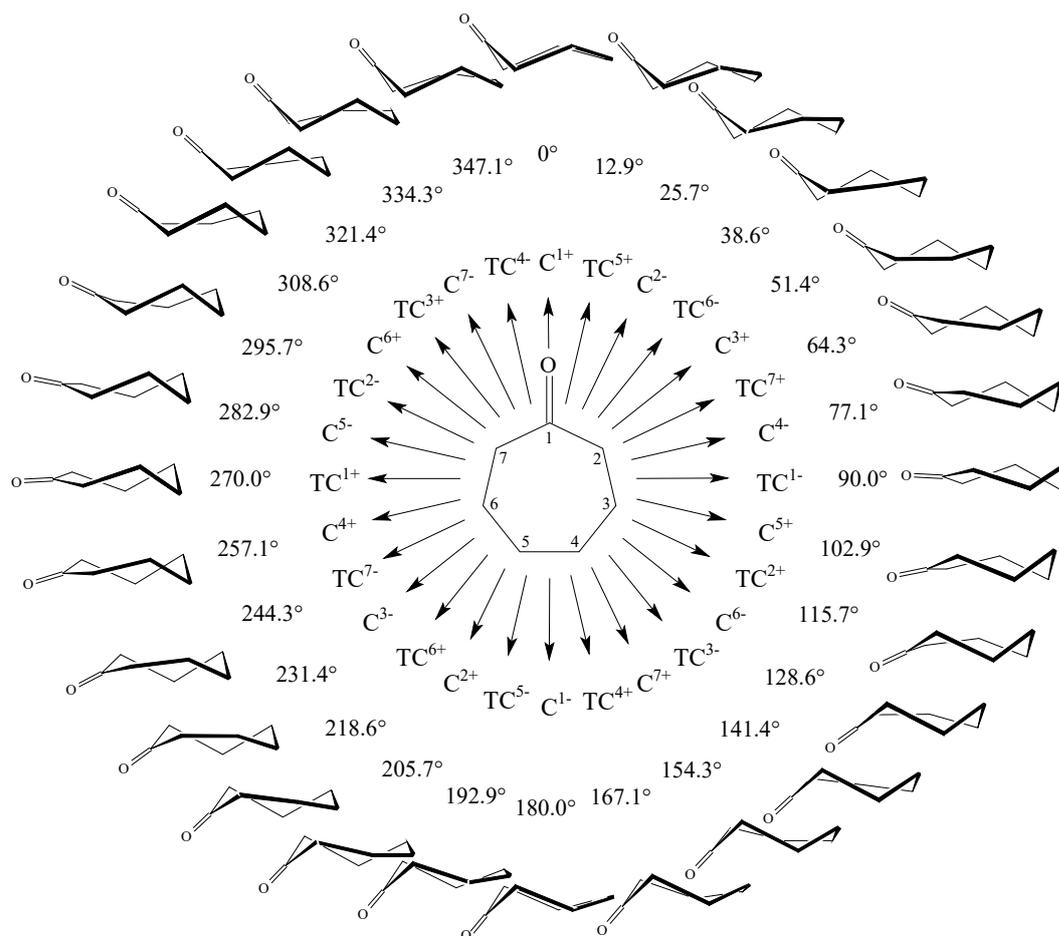


Abbildung 9.1: Sessel-Twist-Sessel-Pseudorotationskreis des Cycloheptanons.

### 9.1.1 Experimentelle Durchführung

Cycloheptanon ist eine klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 179°C und einem Dampfdruck von ca. 1,2mbar bei Raumtemperatur. Es wurde in einer Reinheit von 99,9% von Alfa Aesar bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das Mikrowellenspektrum wurde im Spektralbereich von 15 bis

25 GHz mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer erfasst, indem eine kleine Menge der Substanz in die Reservoir-Düse gefüllt wurde und auf 60 °C erhitzt wurde. Als Trägergas der Überschallexpansion wurde Neon bei einem Druck von ca. 2 bar verwendet.

### 9.1.2 Quantenchemische Rechnungen

Da Cycloheptanon wie die zuvor dargelegten zyklischen Systeme in diversen Konformeren vorliegen kann, wurden verschiedene Geometrieoptimierungen unter Variation der Startkonformation durchgeführt. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls ergeben sich lediglich vier unterschiedliche Twist-Chair (TC) Konformationen, aus denen die übrigen Konformationen des Pseudorotationskreises (vgl. Abbildung 9.1) abgeleitet werden können. Hierzu wurde erneut das B3LYP-Dichtefunktional im Vergleich mit der Møller-Plesset-Störungstheorie MP2 bei gleicher 6-311++G(d,p)-Basis verwendet. Zuvor wurden bereits quantenchemische Berechnungen von Dillen [96] auf B3LYP und CCSD(T) Niveau durchgeführt, die auf den sehr einfachen Kraftfeld-Rechnungen von Bocian und Strauss [94] aufbauen. Beiden ist gemein, dass die Boot und Twist-Boot-Strukturen energetisch weit oberhalb der Sessel und Twist-Sessel-Konformere liegen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit lediglich Berechnungen für letztere Konformationen angestellt. Wesentliche Unterschiede der genannten Veröffentlichungen liegen in der Lage des globalen Minimums auf der Potentialhyperfläche. Bocian und Strauss finden eine Twist-Sessel-Konformation bei einem Pseudorotationswinkel von 90° und äquivalente Twist-Sessel-Konformere bei 77° bzw. 103°, 0,84 kJ mol<sup>-1</sup> oberhalb des Minimums. Die aktuelleren Rechnungen von Dillen zeigen dagegen, dass die Twist-Sessel-Konformere bei 72° bzw. 108° die globalen Minima darstellen, der Twist-Sessel bei 90° dagegen stellt den Übergangszustand zwischen diesen dar und ist mit 2,18 kJ mol<sup>-1</sup> ein lokales Maximum.

Die Berechnungen mit MP2 und B3LYP ergeben jeweils drei lokale Minima im Sessel/Twist-Sessel-Pseudorotationskreis, die als TC<sup>2</sup>, TC<sup>3</sup> und TC<sup>4</sup> identifiziert wurden. Dabei zeigt die Berechnung mit B3LYP für TC<sup>2</sup> einen deutlich stärkeren C<sup>5</sup>-Anteil als die MP2-Rechnung. Die relativen Energien sind allerdings für die B3LYP-Rechnungen 0,0 kJ mol<sup>-1</sup>, 9,7 kJ mol<sup>-1</sup> und 10,6 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 0,0 kJ mol<sup>-1</sup>, 7,1 kJ mol<sup>-1</sup> und 10,0 kJ mol<sup>-1</sup> gemäß MP2-Rechnungen.

Dies deckt sich weitestgehend mit den Ergebnissen in [96].

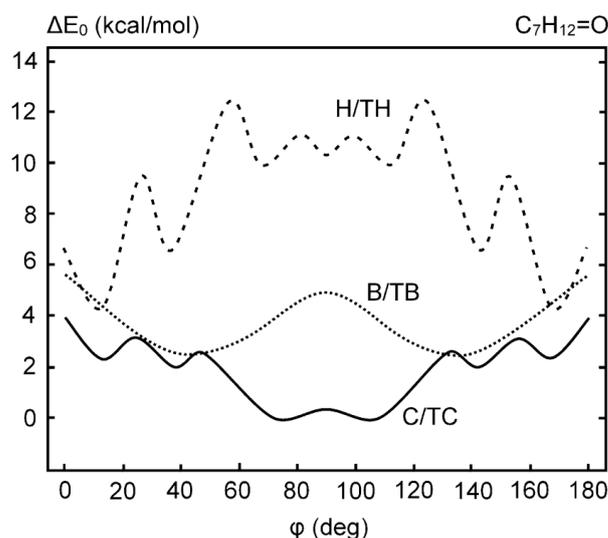


Abbildung 9.2: Potentialkurven entlang der Pseudorotationswinkel für die Twist-Chair/Chair- und Twist-Boot/Boot-Pseudorotationszyklen des Cycloheptanons aus [96]. Reprinted from *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 959(1-3), J. Dillen, Conformational analysis of cycloheptanone and cycloheptanethione, 62–65, © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved., with permission from Elsevier.

Tabelle 9.1: Quantenchemisch berechnete relative Energien der mit B3LYP und MP2 strukturoptimierten Twist-Sessel-Konformationen von Cycloheptanon. Die Basis für alle Rechnungen ist 6-311++G(d,p). Ergänzend sind die Werte von Dillen [96] angegeben

Konformer	$E_{\text{B3LYP}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{MP2}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{CCSD(T)}} / \text{kJ mol}^{-1}$
TC <sup>2</sup>	0,00	0,00	0,00
TC <sup>3</sup>	9,71	7,12	7,44
TC <sup>4</sup>	10,60	9,96	9,49
TC <sup>1</sup> <sup>a</sup>			2,17

<sup>a</sup> Übergangszustand zwischen TC<sup>2</sup> und TC<sup>7</sup>.

### 9.1.3 Ergebnisse

Ein Ausschnitt des erhaltenen Spektrums ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Darin sind deutlich die starken  $\alpha$ -Typ Übergänge zu sehen, weniger stark auch  $c$ -Typ-Übergänge. Da aus den experimentellen Daten der Arbeit von Akavipat [93] bereits grobe Rotationskonstanten vorliegen, ist eine Zuordnung der Quantenzahlen zu den Übergangsfrequenzen im Spektrum leicht möglich. Auffällig ist allerdings, dass die  $c$ -Typ Übergänge eine gut sichtbare Aufspaltung

in zwei Komponenten zeigen (siehe Vergrößerung in Abbildung 9.3). Wie zuvor im Cyanocycloheptan ist dies ein Indiz für eine stattfindende Tunnelbewegung, da zur Erklärung weder eine Kernquadrupolkopplung vorliegt, noch andere (zu kleine) Effekte wie Spin-Rotation oder Spin-Spin-Wechselwirkungen eine derartige Aufspaltung hervorrufen könnten. Zudem ist die Ringstruktur des Cycloheptanons nur auf der einen Seite durch die Keto-Gruppe in ihrer Flexibilität eingeschränkt, die gegenüberliegende Seite ist nicht sterisch oder elektronisch gehindert.

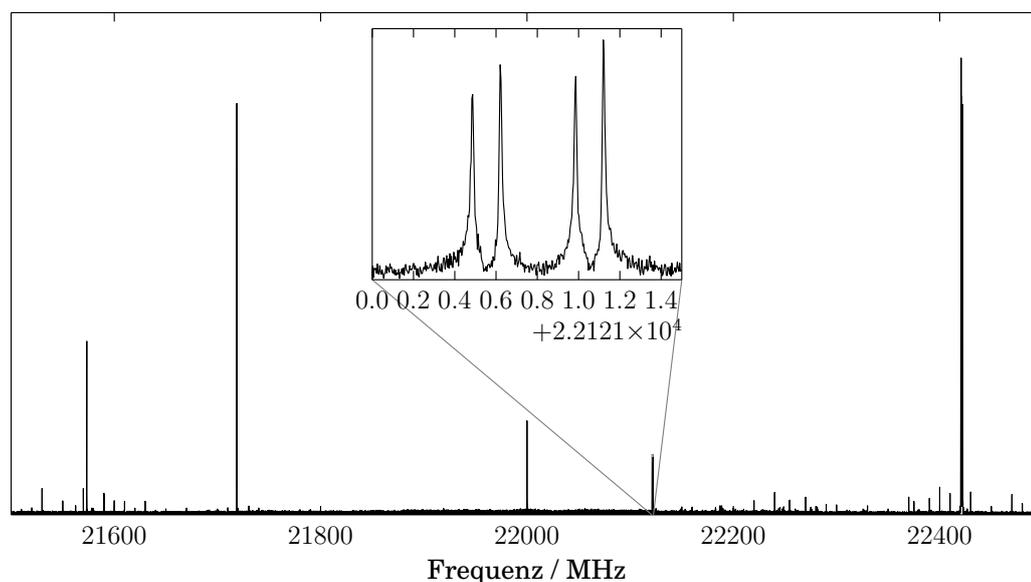


Abbildung 9.3: Spektrum des Cycloheptanons im Bereich von 21,5 bis 22,5 GHz. In der Vergrößerung sind die aufgespaltenen *c*-Typ-Übergänge  $5_{32}0^+ - 4_{22}0^-$  und  $5_{32}0^- - 4_{22}0^+$  dargestellt.

Dass S. Akavipat diese Aufspaltung nicht beobachten konnte, liegt an der zu geringen Empfindlichkeit des verwendeten Stark-Modulations-MW-Spektrometers für die Messung von *c*-Typ-Übergängen sowie einem Auflösungsvermögen von nur 0,1 MHz. Da die *a*-Typ-Übergänge keine Aufspaltung aufweisen, konnte Akavipat keine Anzeichen für eine Pseudorotationsbewegung finden. Zudem lagen lediglich die theoretischen Berechnungen von Bocian und Strauss [94] mit einem zusätzlichen Minimum in der  $TC^1$ -Struktur vor, weshalb auch andere Aufspaltungsmuster zu erwarten gewesen wären. Wird dagegen ein Doppelmuldenpotential angenommen, wie es nach Dillen [96] und den eigenen Rechnungen nahe liegt, kann es zu einer dynamischen Umwandlung zwischen den beiden globalen Minima (hier  $TC^{2\pm}$  und  $TC^{7\pm}$ ) kommen. In Abbildung 9.4 sind diese

Minima mit dem Übergangszustand in der Seitenansicht aus zwei Richtungen entlang der Hauptträgheitsachsen dargestellt, sodass die Auslenkungen der einzelnen Atome zu sehen sind. Im Wesentlichen wird die Carbonylgruppe um die C7-C2-Achse gedreht. Das übrige Molekül unterliegt nur geringen Veränderungen während der großamplitudigen Bewegung.

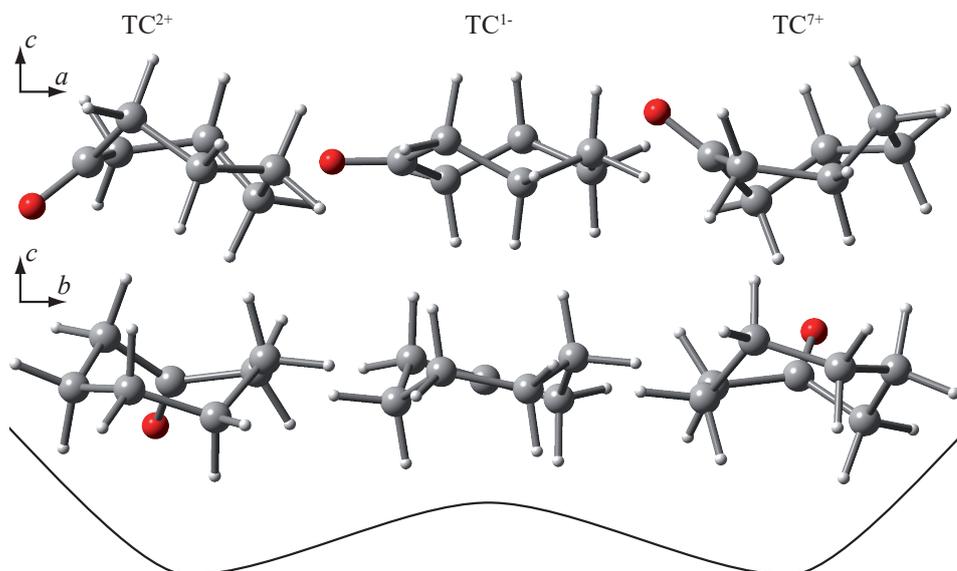


Abbildung 9.4: Tunnelbewegung des Cycloheptanons zwischen den  $TC^{2+}$ - und  $TC^{7+}$ -Konformationen über das  $TC^{1-}$ -Konformer als Übergangszustand. Zur besseren Anschaulichkeit sind die Konformationen jeweils entlang der  $b$ - und der  $a$ -Achse gezeigt.

Diese großamplitudige Bewegung zwischen äquivalenten Strukturen verläuft nicht über ein einzelnes Sessel-Konformer, sondern über die als Maximum vorliegende  $TC^{1\mp}$ -Konformation. Die beiden Minima stellen also keine Enantiomere dar, wie es beispielsweise in der Tunnelbewegung des Cyanocycloheptans (siehe Kapitel 8) der Fall ist, sondern entsprechen identischen atomaren Anordnungen nach Drehung um die  $C_2$ -Symmetrieachse der  $TC^{1-}$ -Anordnung. Hierdurch ändern zwei Dipolvektorkomponenten ihre Vorzeichen, woraus eine andere Situation als im Fall des Cyanocycloheptans entsteht. Wie in Abbildung 9.5 zu sehen ist, sind Rotationsübergänge innerhalb einer Symmetriespezies im Cycloheptanon nur für die  $a$ -Typ-Übergänge erlaubt, da sich für diese die Orientierung des Dipolmoments nicht verändert. Dagegen sind sowohl Übergänge des  $b$ - als auch des  $c$ -Typs nur unter Wechsel der Symmetriespezies erlaubt, wodurch es zu der beobachteten Aufspaltung mit einer Weite von  $2\Delta E$  kommt. Diese Situation ist eher ungewöhnlich für Moleküle, die keine Symmetrieele-

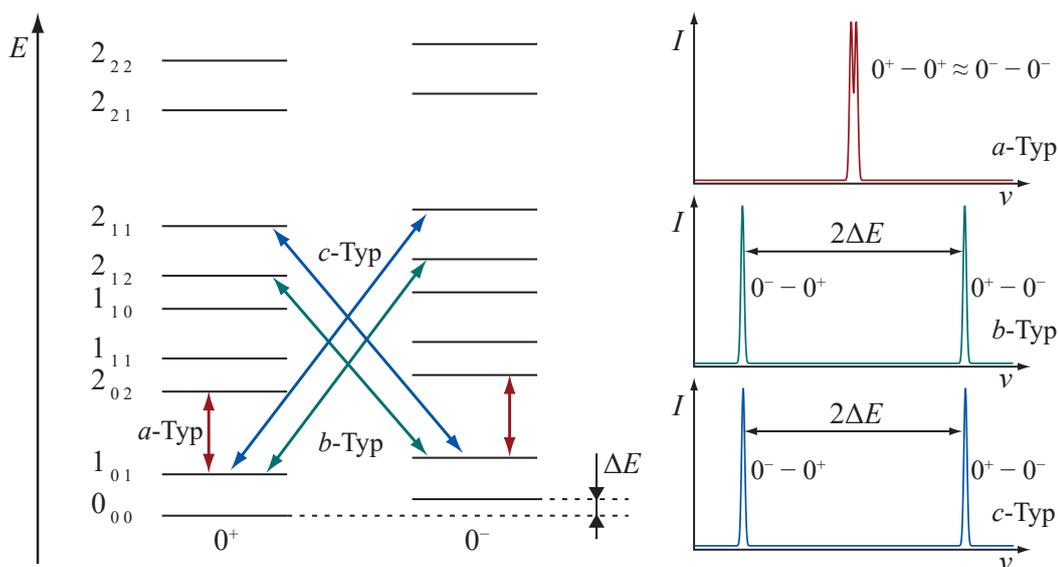


Abbildung 9.5: Termschema der Rotationsniveaus der ersten beiden Tunnelniveaus  $0^+$  und  $0^-$  im Cycloheptanon. Während die  $a$ -Typ-Übergänge nur innerhalb einer Symmetriespezies stattfinden, wechselt die Symmetrie bei  $b$ - und  $c$ -Typ-Übergängen und die Rotationsübergänge sind mit ca.  $2\Delta E$  aufgespalten.

mente wie Spiegelebenen besitzen, in der die Bewegung stattfindet. Eine Umwandlung der Enantiomere  $\text{TC}^{2/7\pm}$  in  $\text{TC}^{2/7\mp}$  würde nur über den gesamten übrigen Twist-Sessel/Sessel-Pseudorotationskreis erfolgen, der energetisch sehr hoch liegt und mit einer großen Auslenkung der Atome verbunden wäre. Eine quantenmechanische Beschreibung ist in Übereinstimmung mit dem Hamiltonian aus Kapitel 6.3 möglich, indem die Energiedifferenz  $\Delta E$  analog verwendet wird. Weil im vorliegenden Fall jedoch keine Aufspaltung der  $a$ -Typ-Übergänge vorliegt und die übrigen Übergänge mit 498 bis 507 kHz eine nahezu konstante Aufspaltung zeigen, ist eine Bestimmung der Coriolis-Kopplungskonstanten  $F_{ij}$  aus den experimentellen Daten nicht möglich. Dies entspricht einem diagonalen Hamilton-Operator im RAS (Gleichung 6.20), welcher der des starren Rotators unter Einbeziehung quartischer Zentrifugalverzerrungskonstanten (hier in der  $S$ -Reduktion nach Watson [79]) und den Energieniveaus der Vibration  $E_v$  ist. In Tabelle 9.2 sind die Ergebnisse der Anpassungsrechnung in der  $I^r$ -Repräsentation an die gemessenen Übergänge aufgeführt, die mit Hilfe des Programms SPFIT gewonnen wurden. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte aus den quantenchemischen Rechnungen, sowie die experimentellen Daten von Akavipat [93] angegeben (zum besseren Vergleich wurden die Werte aus der  $A$ -Reduktion in die  $S$ -Reduktion gemäß [17, S. 335] überführt).

Hinweise auf weitere Konformere im Molekularstrahl konnten nicht gefunden werden, was angesichts der Temperatur von zwei bis vier Kelvin im Molekularstrahl und einer Energiedifferenz von 7 bis  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber dem energetisch günstigsten Konformer zu erwarten war.

#### 9.1.4 Diskussion

Aus dem erhaltenen hochauflösenden Rotationsspektrum geht eindeutig hervor, dass die  $\text{TC}^2$ -Struktur das energetisch günstigste Konformer darstellt. Während bei Dillen und Geise [95] zur Erklärung des Gaselektronenbeugungsmusters ein Potential mit einem globalen Minimum in der  $\text{TC}^1$ -Konformation ( $\theta = 90^\circ$ ) herangezogen wurde, muss nach den gewonnenen Daten davon ausgegangen werden, dass diese Struktur unter den experimentellen Bedingungen nicht vorliegt. Auch ein energetisch höher liegendes Minimum mit  $\text{TC}^1$ -Struktur lässt sich ausschließen, wenn die quantenchemischen Daten berücksichtigt werden. Ein solches Minimum würde bei ca.  $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegen und wäre im Molekularstrahl populiert. Das zugehörige Spektrum wäre aufgrund der hohen Auflösung eindeutig von den Signalen des  $\text{TC}^2$ -Konformers zu unterscheiden. Damit stellt das  $\text{TC}^2$ -Konformer eindeutig das globale Minimum dar und die  $\text{TC}^1$ -Struktur ist ein Übergangszustand zwischen den korrespondierenden  $\text{TC}^{2\pm}$  und  $\text{TC}^{7\pm}$  dar.

Der Nachweis der Pseudorotationsbewegung zwischen den genannten Konformeren ist aufgrund der Tunnelaufspaltung eindeutig. Die Energiedifferenz der beiden Wellenfunktionen unterschiedlicher Parität ist aus dem Spektrum sehr genau bestimmt. Dass Akavipat [93] diese Aufspaltung nicht auflösen konnte liegt an der mit  $0,249 \text{ MHz}$  sehr geringen Weite.  $c$ -Typ-Übergänge sind mit  $2\Delta E$  aufgespalten, was unterhalb der Auflösungsgrenze des Stark-Spektrometers lag. Zudem erlaubte die geringe Empfindlichkeit nur die Erfassung von  $a$ -Typ-Übergängen.

Mit Hilfe der bereits bekannten Rotationskonstanten war eine Zuordnung des Spektrums sehr einfach. Die veröffentlichten Werte für  $A$ ,  $B$  und  $C$  liegen sehr dicht an den in dieser Studie ermittelten Werten (vgl. Tabelle 9.2), wenngleich mit einer um zwei bis drei Größenordnungen geringeren Genauigkeit.

Die quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten waren bislang nur sehr unzureichend bestimmt, insbesondere da der Wert der Zentrifugalverzerrungskon-

Tabelle 9.2: Ergebnis der Anpassungsrechnung für das TC<sup>2</sup>-Konformer des Cycloheptanons im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten und den experimentellen Werten von Akavipat [93].

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP <sup>1</sup>	Akavipat [93] <sup>2</sup>
$A^a$ / MHz	2821,620 503(221)	2757,2	2866,5	2821,67(6)
$B^a$ / MHz	1941,445 647(82)	1996,8	1884,6	1941,46(1)
$C^a$ / MHz	1342,508 125(73)	1381,8	1302,5	1342,52(1)
$D_J^b$ / kHz	1,183 94(58)	0,9781	0,9256	1,109(23)
$D_K^b$ / kHz	7,3677(98)	4,7766	6,3715	8,749(1156)
$D_{JK}^b$ / kHz	-5,405 31(232)	-3,7921	-4,3589	-5,166(133)
$d_1^b$ / kHz	-0,250 17(43)	-0,1956	-0,1933	-0,247(13)
$d_2^b$ / kHz	0,013 179(203)	0,003 263	0,009 000	k. A.
$\Delta E^c$ / MHz	0,251 031(278)			
$\kappa^d$	-0,190	-0,106	-0,256	-0,190
$N^e$	82			73
rms <sup>f</sup> / kHz	1,29			k. A.

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>2</sup> umgerechnet gemäß [17, S.335]

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson  $S$ -Reduktion [79]

<sup>c</sup> Energiedifferenz der Pseudorotationsniveaus  $0^+$  und  $0^-$

<sup>d</sup> Rays Asymmetrieparameter  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$

<sup>e</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

Tabelle 9.3: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplitude  $Q$  des betrachteten TC<sup>1</sup>-Konformers des Cycloheptanons.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{\AA}$
TC <sup>1</sup>	109.0	66.7	144.3	33.3	0.801

stanten  $\delta_k$  nicht angegeben bzw. auf Null festgehalten wurde. Dank der hochpräzisen Daten aus dem IMPACT-Spektrometer konnten diese mit Fehlern von unter zwei Prozent in der Anpassungsrechnung berücksichtigt werden. Die Abweichungen zu den von Akavipat ermittelten Werten sind jedoch enorm. Ein möglicher Grund liegt in der Korrelation der Zentrifugalverzerrungskonstanten. Das Vernachlässigen eines Wertes setzt diesen in der Anpassungsrechnung Null, die übrigen Werte kompensieren die Abweichung vom realen Wert. Aus diesem Grund ist bei zu geringer Bestimmtheit ein Fixieren auf einem quantenchemisch ermittelten Wert in der Regel besser.

## Kapitel 10

# Erhöhte Versteifung durch Elektronen-Delokalisierung

In den vorangegangenen Kapiteln haben Substitutionen der Ringatome durch Heteroatome und der exozyklischen Protonen durch funktionelle Gruppen zu einer unterschiedlich starken Favorisierung von TC-Konformationen geführt, die auch für das Cycloheptanmolekül Minima auf der potentiellen Energie-Hyperfläche darstellen. Im Folgenden werden die Effekte beschrieben, die durch Veränderungen der interatomaren Bindungscharakteristika zwischen den Ringatomen bewirkt werden. Zunächst wird in Form des Cycloheptens eine Doppelbindung eingeführt, wodurch eine Versteifung des betroffenen Ringabschnitts erzwungen wird. Eine ähnliche Situation wird für das zweite System,  $\epsilon$ -Caprolactam, erwartet, in dem die üblicherweise planare Amidgruppe vorliegt. Jedoch besteht eine größere Flexibilität, da formal eine Einfachbindung zwischen Keto- und Aminofunktionalität vorliegt. Dies lässt sich mit dem bereits ausführlich untersuchten  $\epsilon$ -Caprolacton [97] vergleichen, dessen Ester-Gruppe ebenfalls bevorzugt planar ist. Formell lassen sich das Caprolactam und das Caprolacton als Kombination der Motive aus dem Cycloheptanon und den Heterozyklen Azepan und Oxepan beschreiben, jedoch treten starke intramolekulare Wechselwirkungen auf, die zu gänzlich anderen Energie-Minimums-Strukturen führen. Quantenchemische Rechnungen zu allen drei Molekülen von Groenewald und Dillen [98] zeigen, dass für beide Konformationen Sessel-Konformationen die globalen Minima darstellen. Mikrowellenspektroskopische Messungen bei der Systeme sollen Unterschiede und Gemeinsamkeiten in Bezug auf die kon-

formatorischen Gegebenheiten offenbaren.

## 10.1 Cyclohepten

Die Einführung einer Doppelbindung in einem Ringmolekül führt zu einer Reduzierung der Konformere und TB- und C-Formen werden bevorzugt eingenommen [81, 99]. Dies ist auch für andere Ringgrößen bekannt [17, S. 636], in denen eine Doppelbindung den Ring so versteift, dass sich Fünfringe wie Vierringe verhalten, weshalb sie „quasi-Vierringe“ genannt werden. Entsprechendes gilt für Sechsringe, also „Quasi-Fünfringe“. Die Ethylen-Gruppe ist so starr, dass sie sich wie ein einziges Atom verhält. Dies entspräche in Gleichung 6.2 einem  $N$  von nur noch sechs und die resultierenden erlaubten Strukturen sind durch Gleichung 6.2b definiert. Für Cyclohepten sind dies mit  $m = 2$  die Boot- und Twist-Boot Strukturen, zusätzlich kommt eine Sesselkonformation ( $q_2 = 0$ ) hinzu.

Studien mittels NMR-Spektroskopie an Dimethylcycloheptenen [99], 5,5-Difluorcyclohepten [6] und einer Vielzahl von Benzocyclohepten-Derivaten [100] legen ebenso wie theoretische Arbeiten an Cyclohepten [101] nahe, dass die Sessel-Konformation das energetische Minimum darstellt und ziehen einen direkten Vergleich zu den analogen Formen des Cyclohexans. Aus einer neueren quantenchemischen Arbeit von Groenewald und Dillen [98] geht hervor, dass alle weiteren Konformere mit mehr als  $4,26 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch wesentlich ungünstiger sind (siehe hierzu auch Abbildung 10.1). Auf Basis quantenchemischer Rechnungen werden breitbandige Spektren mit dem modifizierten IMPACT-FT-MW-Spektrometer erfasst, wobei insbesondere von der erhöhten Anregungsleistung profitiert wird, welche auch die Anregung der nur schwach polaren Spezies erlaubt.

### 10.1.1 Quantenchemische Rechnungen

Um hinreichend verlässliche Startwerte für die mikrowellenspektroskopische Untersuchung des Cycloheptens zu bestimmen, wurden erneut mit B3LYP und MP2 in der 6-311++G(d,p)-Basis Geometrieoptimierungen und Frequenzberechnungen mit dem Gaussian09-Programmpaket [75] durchgeführt. Es zeigt sich, dass die so erhaltenen Rotationskonstanten der C<sup>5</sup>-Sesselkonformation

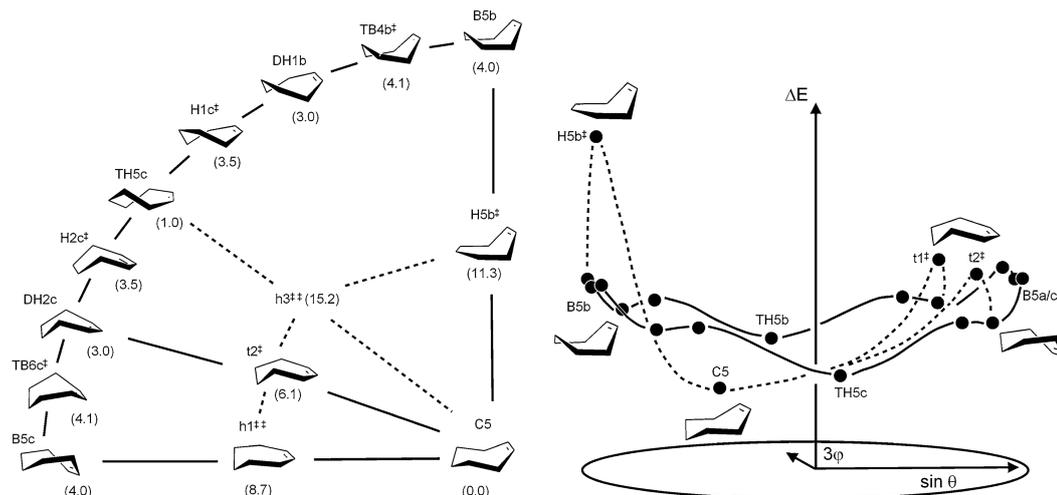


Abbildung 10.1: Stabile Konformere des Cycloheptens und Wege der Umwandlung aus [98]. *Structural Chemistry, Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone*, J. Dillen (© Springer Science+Business Media, LLC 2011) with permission of Springer („The rigid chair conformation C5 and the boat conformations for cycloheptene. Relative zero-point CCSD(T) energies (kcal/mol) in parentheses. Paths between stable conformations and transition states are indicated as solid lines, those involving hill-tops as dotted lines. See text for notation“ und „The relative zero-point CCSD(T) energies of the pseudorotation of the boat conformations relative to the rigid chair for cycloheptene as a function of  $3\varphi$ . Possible conversion paths between the two families are indicated as dotted lines. Solid line represents pseudorotation of the boat family. To limit clutter, only the most symmetrical conformations are identified“).

kaum voneinander abweichen. Der Asymmetrieparameter nach Ray [78]  $\kappa$  ist mit 0,935 sehr dicht am oblaten symmetrischen Grenzfall. Mit einem Dipolmoment von nur 0,38 D (MP2) ist die zu erwartende Intensität der Rotationsübergänge gering und eine hohe Anregungsleistung ist von Vorteil. Zudem gibt es symmetriebedingt kein Dipolmoment in *b*-Richtung und durch die Orientierung der Trägheitsachsen ist das Dipolmoment in *c*-Richtung mit gerechneten 0,05 D bei üblichen Integrationstiefen unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Spektrometers. Aus diesem Grund wird ein reines *a*-Typ-Spektrum erwartet.

### 10.1.2 Experimentelle Durchführung

Die Substanz wurde in einer Reinheit von 96 % mit 0,1 % Butylhydroxytoluol als Stabilisator von Thermo Fisher GmbH bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Da der Siedepunkt der Flüssigkeit bei 114 °C liegt, wurde die Heizdüse auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Als Trägergas wurde Neon in einer Reinheit von 99,999 % bei einem Druck von 2,5 bar eingesetzt.

Die Messung selbst erfolgte im gemäß Kapitel 4 modifizierten IMPACT-FT-MW-Spektrometer mit dem 2kW-Wanderwellen-Röhrenverstärker bei einer Abschwächung von 18 dB, um das geringe Dipolmoment zu kompensieren.

### 10.1.3 Ergebnisse

Das Spektrum von Cyclohepten weist als fast oblater Kreisel mit einer Rotationskonstante  $A$  von 3,1 GHz nur wenige starke Übergänge auf, die den Quantenzahlen  $J' = 2 \dots 8$ ,  $K'_{-1} = 0 \dots 4$  und  $K'_{+1} = 0 \dots 5$  zugeordnet werden können (siehe Linienliste im Anhang F.1). Trotz der geringen Intensität sind dabei auch  $c$ -Typ-Übergänge messbar. In Abbildung 10.2 ist das experimentelle Spektrum von Cyclohepten im Bereich von 15 GHz bis 16 GHz zu sehen. Darin sind zwei intensive Übergänge sichtbar, die zu den Übergängen  $4_{14} - 3_{13}$  und  $4_{04} - 3_{03}$  gehören. In der 15-fachen Vergrößerung ist zudem zu erkennen, dass auch sehr schwache Übergänge detektiert werden können. Es handelt sich hierbei um Übergänge mit  $\Delta J = 0$ .

Mit nur 14 zugeordneten Übergängen ist die Anpassungsrechnung mit dem SPFIT-Programm [77] nur unter Festlegung der quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten  $d1$  und  $d2$  auf quantenchemisch erhaltene Werte bestimmt. Aufgrund der besseren Übereinstimmung der übrigen Werte mit der MP2-Rechnung wurden besagte Werte hieraus entnommen. Das Ergebnis der Anpassungsrechnung ist in Tabelle 10.1 gegeben.

### 10.1.4 Diskussion

Wie bereits aus den zahlreichen Studien zu Cyclohepten hervorgeht, liegt unter den Bedingungen des Molekularstrahls nur das  $C^5$ -Konformer vor. Diese Struktur ist durch die erzwungene Planarität der Ethylen-Gruppe sehr ähnlich zu einer Sessel-Konformation des Cyclohexan-Moleküls, wobei aufgrund der räumlichen Ausdehnung eine Beschreibung mit Pseudorotationswinkeln in der Basis der Cycloheptan-Konformationen einen Anteil von 24,7 % der  $B^{5\pm}$  zu dem Hauptanteil des  $C^{5\mp}$ -Konformers erfordert (vgl. hierzu Tabelle 10.2). Die äußerst geringen Zentrifugalverzerrungskonstanten weisen ebenfalls auf eine sehr rigide Struktur hin und sind in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch vorhergesagten Werten.

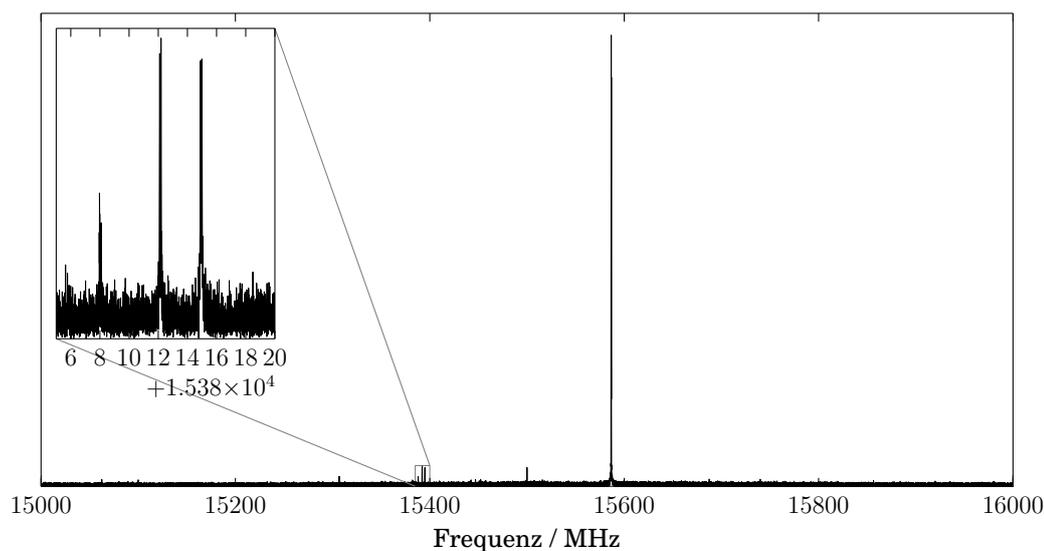


Abbildung 10.2: Spektrum des Cycloheptens im Bereich von 15 bis 16 GHz mit starken *R*-Zweig ( $\Delta J = 1$ ) und (in 15-facher Vergrößerung) schwachen *Q*-Zweig ( $\Delta J = 0$ ) *a*-Typ Übergängen.

Dass der unsubstituierte Ringteil keine Dynamik aufweist, liegt an der vollständig gestaffelten Anordnung aller Wasserstoffatome. Jede Abweichung aus der Sessel-Konformation wäre zunächst mit großem energetischen Aufwand durch rein sterische Hinderungen verbunden, wie auch Abbildung 10.1 deutlich zeigt. Als Vergleichsmolekül für Cycloheptan ist das Cyclohepten folglich nicht geeignet, allerdings kann eindeutig bestätigt werden, dass die Einführung einer Doppelbindung in Ringmoleküle zu einer Reduzierung der „effektiven“ Ringatome um Eins führt.

Die Detektion der Rotationsübergänge des Cycloheptens mit dem IMPACT-FT-MW-Spektrometer demonstriert, dass mit der getätigten Modifikation des apparativen Aufbaus eine große Verbesserung der Anregungsleistung und der Empfindlichkeit erreicht wurde. Dass zudem ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden kann, erlaubt auch die Erfassung sehr schwacher Rotationsübergänge. Dass bei einem quantenchemisch bestimmten Dipolmoment von nur 0,05 D in *c*-Richtung überhaupt Signale des entsprechenden Typs gefunden werden konnten, beweist die Fortschritte eindrucksvoll. Auf diesen Ergebnissen lassen sich weitere Messungen an unpolaren Molekülen aufbauen.

Tabelle 10.1: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer C<sup>5</sup> des Cycloheptens im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3214,2101(42)	3223,6	3175,0
$B^a$ / MHz	3133,1224(46)	3145,1	3128,5
$C^a$ / MHz	1773,362 89(35)	1787,9	1746,9
$D_J^b$ / kHz	0,6187(147)	0,671 96	0,688 55
$D_K^b$ / kHz	0,474(34)	0,498 15	0,503 735
$D_{JK}^b$ / kHz	-1,0292(261)	-1,031 80	-1,021 198
$d_1^{b,c}$ / Hz	-49,587	-49,587	-73,232
$d_2^{b,c}$ / Hz	-9,486	-9,486	-32,178
$\kappa^d$	0,887	0,891	0,935
$N^e$	14		
rms <sup>f</sup> / kHz	3,19		

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> fixiert auf quantenchemischem Wert

<sup>d</sup> Rays Asymmetrieparameter  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$

<sup>e</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

Tabelle 10.2: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplituden  $Q$  des experimentell gefundenen C-Konformers des Cycloheptens.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{\AA}$
C	282.9	75.3	308.6	24.7	0.743

## 10.2 $\epsilon$ -Caprolactam

Nach der Versteifung des Ringskeletts durch eine Doppelbindung soll im Folgenden der Einfluss einer Amid-Gruppe im Ring auf die Konformationslandschaft untersucht werden. Eine wesentliche Eigenschaft der Amidbindung ist die Stabilisierung der formalen N-C-Einfachbindung durch eine Resonanzstruktur (vgl. Abbildung 10.3).

Zudem kann das  $\epsilon$ -Caprolactam als Modell-System für *cis*-Peptide betrachtet werden [102], weil die Ringspannung eine *trans*-Amidbindung erst bei Ringgrößen von acht oder mehr Atomen erlaubt [103, 104]. Dies wurde anhand von UV/VIS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösungen ermittelt. In kleineren Lactamen dominiert durch die stark ausgeprägte Ringspannung

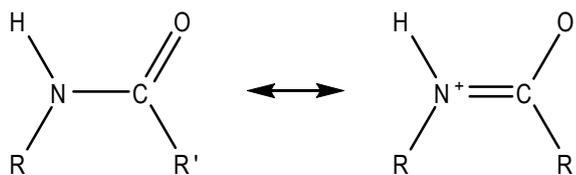


Abbildung 10.3: Stabilisierung der *cis*-Amidbindung durch Resonanz.

ein sehr kovalenter Charakter der Amidbindung. Aus diesem Grund geht das Studium des  $\epsilon$ -Caprolactams über reine Aussagen zu dem Ringsystem hinaus. Nachteilig an der IR-Spektroskopie in Lösung ist, dass nicht über den Unterschied zwischen *trans*- und *cis*-Konformationen hinaus unterschieden werden kann [105]. Zudem werden verstärkt Dimere gebildet, in denen sich die Moleküle gegenseitig beeinflussen und die energetische Lage von Konformationen und dynamische Eigenschaften gegenüber dem isolierten Monomer verändert sind. Eine Differenzierung der tatsächlichen Konformation wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in Lösungen und KBr-Presslingen bei tiefen Temperaturen bis zu  $-155\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt [106]. Es konnte gezeigt werden, dass nur ein einziges Konformer vorliegt, das auch keine Ringinversion vornimmt. Die Gestalt der Konformation konnte jedoch mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Aus Röntgendiffraktometrie-Daten wurden die Atompositionen im festen  $\epsilon$ -Caprolactam ermittelt, die in einer monoklinen Kristallstruktur angeordnet sind [107]. In dieser Phase liegen die einzelnen Moleküle in einer leicht verzerrten  $\text{C}^5$ -Sessel-Konformation mit einer nahezu planaren Amidbindung vor; Hinweise auf Vibrationen im Ring werden nicht gefunden. Problematisch bei der Übertragung der Struktur auf isolierte Moleküle ist auch hier, dass wie in Lösung Dimere gebildet werden und der Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen nicht ignoriert werden kann. Dementsprechend wird eine Abweichung von quantenchemisch berechneten Strukturparametern [108, 109] berichtet [110]. Eine Erklärung wird in [111] anhand weiterer  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Messungen vorgeschlagen, die eine Mischung der berechneten Sessel-Konformation mit 70% Boot-Anteilen zur Deutung der Spektren heranziehen.

Eine experimentelle Bestimmung der Konformationen dieses Moleküls, das einen wichtigen Grundstoff für die Kunststoffchemie darstellt, konnte also bislang nicht mit zufriedenstellender Aussagekraft gegeben werden. Die Ergebnisse der mikrowellenspektroskopischen Untersuchung sollen helfen, die Konforma-

tion aufzuklären und den Einfluss der Amid-Bindung auf die Gesamtstruktur des Rings zu bestimmen.

### 10.2.1 Experimentelle Durchführung

$\epsilon$ -Caprolactam wurde von Alfa Aesar in einer Reinheit von 99 % bezogen. Aufgrund des sehr hohen Schmelzpunkts von 68–72 °C und einem Siedepunkt von 270 °C ist der Dampfdruck bei Raumtemperatur sehr gering. Aus diesem Grund wurde bei der Messung die Reservoirdüse auf 150 °C erhitzt. Als Trägergas wurde zunächst Neon bei einem Druck von 2,5 bar angelegt. Die ersten Spektren wurden über Nacht in der alten IMPACT-FT-MW-Konfiguration aufgenommen. Wegen der geringen Empfindlichkeit konnten jedoch nur sehr wenige, schlecht aufgelöste Signale nahezu auf Rauschniveau aufgenommen werden. Aus den dennoch gewonnenen Daten konnte mit einer groben Anpassungsrechnung die Lage weiterer Übergänge vorausgesagt werden, die im Anschluss mit dem COBRA-FT-MW-Spektrometer gemessen wurden. Der geringe Dampfdruck begründete allerdings auch hierbei einen geringen Signal-Rausch-Abstand. Nach Modifikation des IMPACT-FT-MW-Spektrometers konnten einige Messungen wiederholt werden. Hierbei zeigte sich der Gewinn in der Empfindlichkeit, sodass sogar mit Argon als Trägergas gut aufgelöste Spektren erhalten werden.

### 10.2.2 Quantenchemische Rechnungen

Ergänzend zu den mikrowellenspektroskopischen Messungen wurden quantenchemische Rechnungen mit dem Gaussian09-Programmpaket [75] durchgeführt. Ausgehend von molekularmechanisch erhaltenen Startstrukturen wurden erneut Geometrieoptimierungen mit den Methoden B3LYP und MP2 durchgeführt. Die in der Gaussian09 Revision D.01 enthaltene empirische Grimme-D3-Dispersionskorrektur wurde ebenfalls angewendet. Als Basis für alle Rechnungen diente die „triple-zeta“ 6-311++G(d,p)-Basis.

### 10.2.3 Ergebnisse

Wie aus den quantenchemischen Rechnungen hervorgeht, liegt die C<sup>5</sup>-Konformation im globalen Minimum der Potentialhyperfläche. Das Mikrowellenspek-

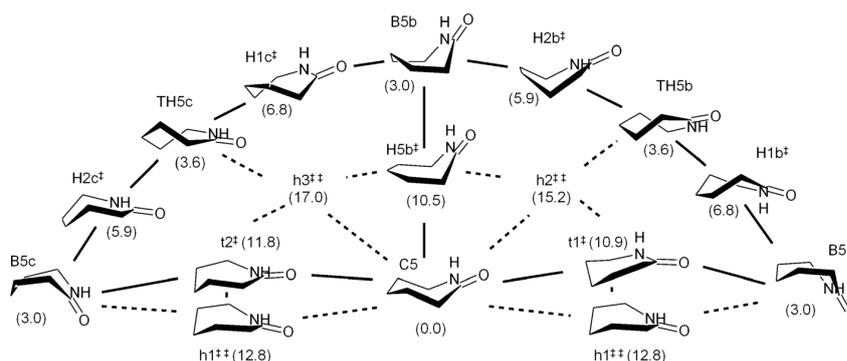


Abbildung 10.4: Pfade der Umwandlung zwischen den unterschiedlichen Konformationen des  $\epsilon$ -Caprolactams mit Angabe der relativen Energien aus [98].

*Structural Chemistry*, Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone, J. Dillen (© Springer Science+Business Media, LLC 2011) with permission of Springer („Relation between the rigid chair conformation C5 and the boat conformations of caprolactam. Relative zero-point CCSD(T) energies (kcal/mol) in parentheses. Paths between stable conformations and transition states are indicated as solid lines, those involving hill-tops as dotted lines.“).

trum zeigt keinerlei Anzeichen für ein weiteres Konformer, was in Anbetracht einer vorhergesagten potentiellen Energie von ca.  $4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  des nächst höher gelegenen TB<sup>6</sup>-Konformers möglich gewesen wäre. Aus den Ergebnissen der Anpassungsrechnung in Tabelle 10.3 ist gut zu erkennen, dass die quantenchemischen Rechnungen mit der B3LYP-Methode mit empirischer D3 Korrektur [86] und Becke-Johnson-Dämpfung (GD3BJ) [87] mit Abstand die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Struktur-Parameter geben. Insbesondere die quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten sind nahezu identisch mit dem Experiment. Aus diesem Grund wurde der Wert für  $d_2$  nachträglich auf dem quantenchemischen Wert dieser Methode festgehalten, wodurch die übrigen Werte, insbesondere  $D_K$ , mit einer größeren Bestimmtheit angegeben werden können. Auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass die MP2-Rechnung sogar ein anderes Vorzeichen für  $d_2$  ergibt. In Bezug auf die Quadrupol-Kopplungskonstanten sind die Werte aus den Dichtefunktional-Rechnungen erwartungsgemäß deutlich schlechter als die Ergebnisse der MP2-Rechnungen. Zwar sind die Werte ausreichend nah an den experimentellen Werten, dass Aufspaltungsmuster korrekt vorhergesagt werden, jedoch nicht mit der gleichen Präzision wie mit den Werten der MP2-Rechnung. Die zum allgemeinen Vergleich hinzugefügten Ergebnisse mit der B3LYP-Methode zeigen die größte Abweichung von den experimentellen Werten. Nach Grim-

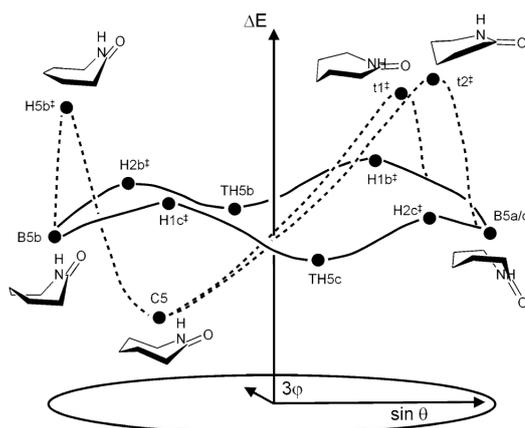


Abbildung 10.5: Theoretische Pseudorotationspfade des  $\epsilon$ -Caprolactams. Die relativen Energien der Konformationen sind entlang der vertikalen Achse aufgetragen (aus [98]).

*Structural Chemistry*, Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone, J. Dillen (© Springer Science+Business Media, LLC 2011) with permission of Springer („Alternative view of the pseudorotation of the boat conformations relative to the rigid chair for caprolactam as a function of  $3\phi$ . Solid lines connect the various boat-like conformations and represent pseudorotation. Dotted lines represent conversions between chair and boat-family.“).

me sollten Dichtefunktionale aber auch generell nicht ohne Dispersionskorrektur verwendet werden, da eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Werten nur aufgrund der zufälligen Kompensation von Fehlern beruhen würde. Nach [112] sind DFT-D Methoden häufig bei deutlich geringeren Kosten sehr dicht an den Ergebnissen des so bezeichneten „Gold-Standards“ CCSD(T), solange keine elektronischen Effekte benötigt werden.

## 10.2.4 Diskussion

Die energetisch günstigste und experimentell erhaltene Struktur ist eine Mischung aus 68,8 %  $C^{5\pm}$  mit 31,2 %  $B^{5\mp}$ . Dies widerspricht der Interpretation der NMR-Experimente [111] als von Boot-Strukturen dominierte Konformation. Die Gesamtpuckeringamplitude ist mit 0,782 Å etwas geringer als im Cycloheptan, was insbesondere an den veränderten Bindungswinkeln innerhalb des Ringgerüsts liegt. Der Winkel am Stickstoffatom  $\alpha_{712}$  beträgt  $127^\circ$  und ist damit deutlich größer als die sonst bestimmten  $\alpha_{CCC}$ -Winkel von typischerweise  $113$  bis  $117^\circ$ . Dagegen liegt der Bindungswinkel am Keto-Kohlenstoffatom mit  $116^\circ$  sehr ähnlich an sonst üblichen Bindungswinkeln. Der Einfluss der *cis*-Amidbindung wird zusätzlich am Diederwinkel der Bindung  $\tau_{7123}$  von  $2,6^\circ$

Tabelle 10.3: Ergebnis der Anpassungsrechnung für Konformer C<sup>5</sup> des  $\epsilon$ -Caprolactams im Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Parameter	Experiment	MP2 <sup>1</sup>	B3LYP <sup>1</sup>	B3LYP-GD3BJ <sup>1</sup>
$A^a$ / MHz	3164,939 77(67)	3156,0	3155,3	3158,7
$B^a$ / MHz	1865,345 943(64)	1871,4	1845,7	1858,5
$C^a$ / MHz	1310,574 391(40)	1317,9	1291,7	1303,7
$D_J^b$ / kHz	0,247 21(109)	0,4104	0,2125	0,2457
$D_K^b$ / kHz	2,000(73)	4,0143	1,7089	2,0399
$D_{JK}^b$ / kHz	-0,8534(64)	-1,9646	-0,6303	-0,8401
$d_1^b$ / kHz	-0,059 01(63)	-0,0969	0,0490	-0,0561
$d_2^{b,c}$ / Hz	-3,5016	1,0838	-4,1176	-3,5016
$\chi_{aa}^d$ / MHz	1,568 51(135)	1,6289	1,7711	1,7321
$\chi_{bb-cc}^d$ / MHz	4,6546(24)	4,7665	5,4313	5,2933
$N^e$	61			
rms <sup>f</sup> / kHz	2,56			

<sup>1</sup> mit der 6-311++G(d,p) Basis

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des starren asymmetrischen Rotators.

<sup>b</sup> quartische Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson S-Reduktion [79]

<sup>c</sup> fixiert auf quantenchemischem Wert

<sup>d</sup> Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{ij} = eQq_{ij}/\hbar$

<sup>e</sup> Zahl der verwendeten Linien in der Anpassungsrechnung

<sup>f</sup> mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung

Tabelle 10.4: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil der Basiskonformationen  $x_m$  und Gesamtpuckeringamplituden  $Q$  des experimentell gefundenen C<sup>5</sup>-Konformers des Caprolactams.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{\AA}$
C <sup>5</sup>	99.1	68.8	126.7	31.2	0.782

deutlich. Diese geringe Abweichung von einer vollständig planaren Anordnung wird durch die Ringspannung bewirkt. Kompensiert wird die geringe Verzerrung der Amidgruppe durch die höheren Diederwinkel im Ringskelett auf der gegenüberliegenden Seite mit  $\tau_{2345} = -82,5^\circ$  und  $\tau_{5671} = 77,0^\circ$ .

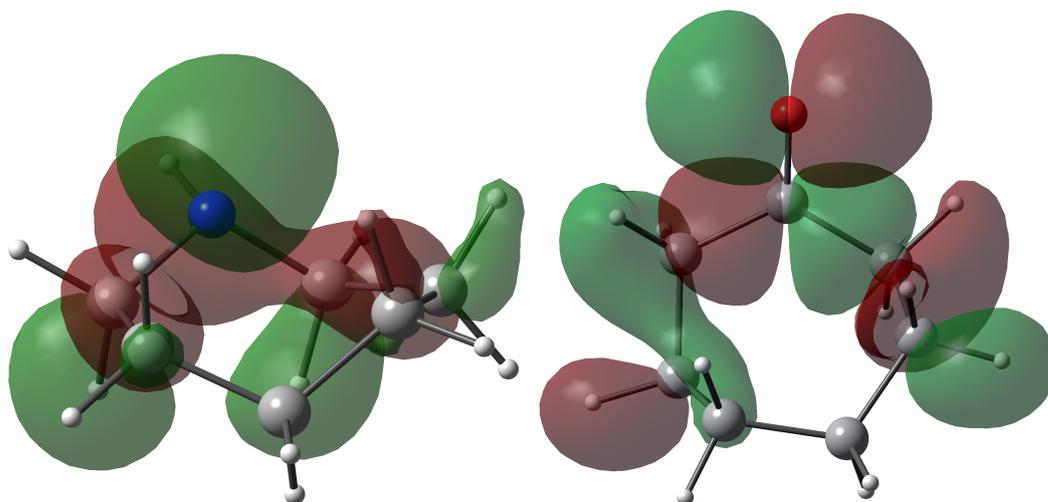


Abbildung 10.6: Höchste besetzte Molekülorbitale (HOMO) des Azepans und des Cycloheptanons nach MP2/6-311++G(d,p)-Rechnungen.

Aus dem Bild des HOMO des Azepans (Abbildung 10.6a) ist ersichtlich, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms vollständig in einem  $sp^3$ -Orbital lokalisiert ist. Die Bindungen zu den benachbarten Atomen haben vollständigen  $\sigma$ -Charakter und ermöglichen eine sehr leichte Torsion. Dies bedeutet auch, dass das Stickstoff-Wasserstoffatom nicht planar in der C-N-C-Ebene liegt, sondern wie in Kapitel 7.1 dargelegt eine äquatoriale oder axiale Position am Ring einnimmt.

Dem gegenüber steht die Carbonylgruppe im Cycloheptanon, deren Bindungssituation sehr deutlich vom  $\pi$ -Charakter der C-O-Bindung dominiert ist. Die freien Elektronen des Sauerstoffs befinden sich in  $sp^2$ -Orbitalen im HOMO (Abbildung 10.6) und wechselwirken mit den  $\sigma$ -Bindungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen. Es besteht also auch hier eine große Freiheit zur Rotation um die C-C-Achsen.

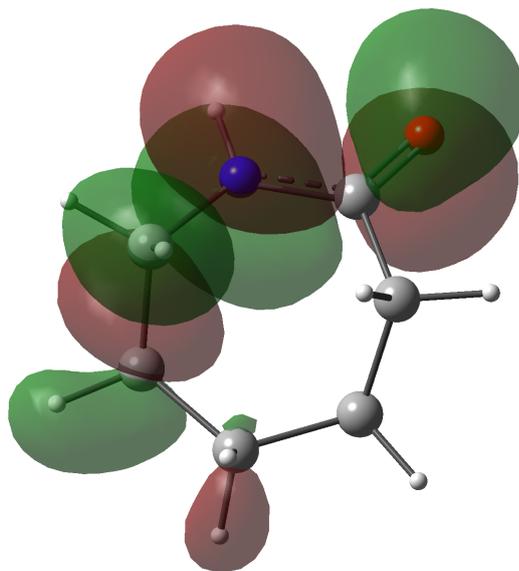


Abbildung 10.7: Höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) des  $\epsilon$ -Caprolactams nach MP2/6-311++G(d,p)-Rechnungen.

Eine gänzlich andere Situation liegt bei der Kombination beider Motive als *cis*-Amidbindung vor. Das HOMO von  $\epsilon$ -Caprolactam (Abbildung 10.7) zeigt, dass die *cis*-Amidbindung einen starken  $\pi$ -Charakter aufweist. Dieser stammt von der Resonanzstabilisierung des  $p_N$ - mit dem  $\pi_{CO}^*$ -Orbital, die die Energie des HOMO-Orbitals absenkt und die C-N-Bindung festigt. Gleichzeitig wird die C-O-Bindung durch den  $\pi_{CO}^*$ -Anteil geschwächt. Neben der Stärkung der C-N-Bindung führt der  $\pi$ -Charakter zu einer massiven Reduzierung der Drehbarkeit um die C-N-Bindung. Der C-N-C-C-Diederwinkel zeigt mit  $0,6^\circ$  eine nahezu planare Anordnung der Atome an, welche in guter Übereinstimmung mit den für  $\epsilon$ -Caprolacton bestimmten Werten [97] ist. Hierin liegt der Grund für die starke Bevorzugung der Sessel-Konformation. Die Amid-Bindung verhält sich de facto wie eine Doppelbindung. Der Bindungswinkel  $\alpha_{123}$  ist mit  $117^\circ$  etwas kleiner als in Caprolacton ( $\alpha_{123} = 119^\circ$ ), die Bindungslängen  $r_{12} = 1,36 \text{ \AA}$  und  $r_{12} = 1,22 \text{ \AA}$  sind jedoch nahezu identisch in beiden Molekülen. Dennoch ist  $\epsilon$ -Caprolactam weniger stark aus der planaren Struktur ausgelenkt als das Caprolacton, das eine Gesamtpuckering-Amplitude von  $0,811 \text{ \AA}$  in der Sessel-Konformation hat.

## 10.3 Vergleich

Der Grad der Versteifung des Ringsystems lässt sich anhand der Diederwinkel beider Moleküle vergleichen. Beide Moleküle nehmen nahezu planare Anordnungen der vier beteiligten Atome (7,1,2,3) an, in  $\varepsilon$ -Caprolactam kommt es mit  $0,6^\circ$  jedoch zu einer geringen aber signifikanten Abweichung. Dem gegenüber steht die Tatsache, dass die Ringinversion in Cyclohepten leichter stattfindet als in  $\varepsilon$ -Caprolactam [98]. Allerdings gibt es keine einheitliche Aussage über die Gestalt des Übergangszustands der Ringinversion [99]. Laut [98] ist dies im wesentlichen in einer geringeren Ringspannung bei Verbiegen des Cycloheptens begründet, weniger in der  $n_{\text{O}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$  Stabilisierung der planaren Amidbindung des Caprolactams [98]. Die notwendige Energie zum Verbiegen eines Diederwinkels im Caprolactam ist in etwa doppelt so groß wie in Cyclohepten [98]. Die Analyse der Ringpuckering-Parameter beider Moleküle zeigt, dass das Cyclohepten zudem weniger stark von der planaren Form abweicht ( $Q = 0.743$ ) als das Caprolactam ( $Q = 0.782$ ) und dabei eine geringere Störung der Sessel-Konformation durch Boot-Anteile erfährt. Der Ring des Caprolactams ist also insgesamt steifer, die eigentliche Bindung zwischen Atom 1 und 2 jedoch weniger starr als in Cyclohepten.

# Kapitel 11

## Vergleichende Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden unterschiedliche Einflüsse auf die Konformationsvariabilität und Dynamik des Cycloheptanrings anhand ausgewählter Derivate untersucht. Dabei konnten sehr unterschiedliche Effekte gefunden werden, die eine Kategorisierung der vorliegenden Ringstrukturen ermöglichen. Die Einführung einer Doppelbindung führt in gleicher Weise wie eine *cis*-Amidfunktion oder eine Estergruppe zu einer vollständigen Ausschaltung der Dynamik und Konformationsvariabilität. Es werden ausschließlich Sessel-Konformationen eingenommen, deren Puckering-Amplituden sich nicht von den übrigen studierten Molekülen unterscheiden. Als Vertreter der „Quasi-Sechsringe“ verhalten sie sich nicht wie ein substituierter Siebenring.

Dass die Erhöhung der Steifheit des Ringsystems zu einer Abnahme der konformatorischen Freiheit führt ist am Beispiel des Cycloheptanons gut zu erkennen. Es wird lediglich eine einzige Konformation eingenommen, die allerdings eine erstaunlich hohe Dynamik aufweist. Offensichtlich führt die veränderte Bindungssituation an einem Ringatom zur Bevorzugung ausgewählter Konformationen, wie es auch bei den Heterozyklen Azepan und Oxepan der Fall ist. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Moleküle zum Cycloheptanon ist, dass das Ringgerüst zwar unterschiedliche Konformationen einnehmen kann, diese sich aber nicht dynamisch ineinander umwandeln. Hierbei wirkt der Platzbedarf der freien Elektronenpaare strukturbestimmend und entscheidet über die relativen Energien der potentiellen Strukturen. Zudem erhöht die Substitution mit nicht symmetrischen Gruppen wie dem sekundären Amin die Zahl der potentiellen Konformationen durch die relative Position des Substituenten.

Hierbei ist die Einbeziehung der Quadrupol-Hyperfeinstruktur bei der Zuordnung der Signale aus den Spektren von großem Wert und ermöglicht trotz sehr ähnlicher Rotationskonstanten eine eindeutige Lokalisierung des Wasserstoffatoms am Ring.

Unter den untersuchten Molekülen ist das Cyanocycloheptan dem unsubstituierten Cycloheptan am ähnlichsten. Aufgrund der sehr flachen Potentialhyperfläche mit vielen lokalen Minima kann es sechs unterschiedliche Konformationen einnehmen, von denen zwei auf dem Pseudorotationskreis benachbarte enantiomere Strukturen zusätzlich Pseudorotationsbewegungen ausführen können. Diese Situation ähnelt den sieben entarteten Minima auf der Potentialhyperfläche des Cycloheptans, dessen Barrieren zur Umwandlung in einer ähnlichen Größe liegen. Dadurch, dass das Cycloheptan aber in sieben äquivalenten Strukturen vorliegen kann, muss von einer dynamischen Umwandlung über alle Minima ausgegangen werden. Dies erklärt auch die komplexen und schwer zu interpretierenden experimentellen Daten zu Cycloheptan. Durch die Einführung der Cyanofunktion reduziert sich die Komplexität weniger durch einen starken Eingriff in die Potentiallandschaft als durch die Aufhebung der Entartung durch Störung der Symmetriebeziehungen. Dies stellt allerdings nur deshalb eine Vereinfachung des Systems dar, da die hohe spektrale Auflösung der Mikrowellenspektroskopie eine zweifelsfreie Trennung der Signale aus nur wenig unterschiedlichen Konformationen zulässt. In Kombination mit einer großen Bandbreite können sowohl sehr schwache Effekte wie der Kernquadrupol hochpräzise untersucht werden und dennoch auch eventuell auftretende weitreichende Aufspaltungsmuster, wie sie von großamplitudigen Bewegungen herrühren können, identifiziert werden. Vorteilhaft ist auch die gute Wiedergabe der relativen Intensitäten der gleichzeitig erfassten Rotationsübergänge. Aus Intensitätsmustern lassen sich schnell mit grafischen Oberflächen von Programmen wie JB95 [90] quantenchemisch vorausgesagte Signalgruppen finden und zuordnen, auch wenn diese wie im Fall des Oxepans weit von der berechneten spektralen Position abweichen.

Die Wahl der Cremer-Pople-Ringfaltungskordinaten zur Beschreibung der Konformationen hat sich insbesondere bei der Beschreibung der Dynamiken bewährt. Dadurch, dass die Pseudorotationskreise für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle den Weg der geringsten Energie zur Umwandlung beschrei-

ben, konnten die Pfade der Pseudorotationsbewegungen leichter verstanden und in den Anpassungsrechnungen als Tunnelbewegungen in Doppelmuldenpotentialen beschrieben werden. Zudem erlauben Sie einen Vergleich der Ringfaltungsamplituden als Maß für eine Abweichung von der planaren Referenzstruktur.

Tabelle 11.1: Pseudorotationswinkel  $\phi_m$ , Anteil an Konformation  $x_m$  und Gesamtpuckeramplituden  $Q$  der betrachteten TC-Konformere aller untersuchter Konformere.

Konformer	$\phi_3/^\circ$	$x_3/\%$	$\phi_2/^\circ$	$x_2/\%$	$Q/\text{Å}$
Azepan					
TC <sub>eq</sub> <sup>3</sup>	322.0	59.8	62.1	40.3	0.857
TC <sub>eq</sub> <sup>2</sup>	117.6	54.9	170.7	45.1	0.869
TC <sub>ax</sub> <sup>2</sup>	113.8	59.1	167.2	40.9	0.824
Oxepan					
TC <sup>2</sup>	116.9	55.9	169.0	44.1	0.860
TC <sup>3</sup>	322.3	59.5	64.2	40.5	0.841
Cyanocycloheptan					
TC <sup>1-</sup>	89.6	59.0	88.5	41.0	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>2-</sup>	294.7	61.2	347.6	38.8	0.818
TC <sub>eq</sub> <sup>2-</sup>	296.4	59.3	346.3	40.7	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>3-</sup>	142.5	62.5	249.4	37.5	0.815
TC <sub>eq</sub> <sup>3-</sup>	142.7	60.2	244.5	39.8	0.843
TC <sub>ax</sub> <sup>4-</sup>	347.1	61.0	143.4	39.0	0.825
TC <sub>eq</sub> <sup>4-</sup>	347.6	60.6	141.8	39.4	0.838
Cycloheptanon					
TC <sup>1</sup>	109.0	66.7	144.3	33.3	0.801
Cyclohepten					
C	180.0	75.3	360.0	24.7	0.743
$\epsilon$ -Caprolactam					
C <sup>5</sup>	99.1	68.8	126.7	31.2	0.782
Cycloheptan (Vergleich)					
TC	90.0	61.2	90.0	38.8	0.819

Wie aus Tabelle 11.1 hervorgeht, bestehen nach Analyse mit dem „RING“-Programm [80] alle untersuchten Spezies aus einer Kombination von  $m = 3$  und  $m = 2$ -Konformationen. Selbst die zum Vergleich angestellte quantenchemische Rechnung für das Cycloheptan-Molekül in der TC-Konformation zeigt einen Anteil von 38,8% der TB/B-Konformationen. Der Grad der Auslenkung aus

der Ebene weicht lediglich bei den Sessel-Strukturen des Cycloheptens und des  $\epsilon$ -Caprolactams zu einer kleineren Amplitude von den übrigen Molekülen ab. Eine systematische Unterscheidung lässt sich anhand dieser Daten nicht treffen.

Für die ungeklärte Pseudorotation des Cycloheptans lässt sich aus der vorliegenden Arbeit schließen, dass ein Vergleich mit einfach exozyklisch substituierten Molekülen am besten gelingt. Heterosubstitutionen reduzieren die Dynamik zu stark durch Deformation der Potentialhyperfläche. Die große Dynamik des Cyanocycloheptans übertragend, muss davon ausgegangen werden, dass auch Cycloheptan selbst ein sehr flexibles und hochdynamisches Molekül ist. In Anbetracht der Situation im Cyanocycloheptan ist allerdings zu bezweifeln, dass es sich bei einer Pseudorotationsbewegung des Cycloheptans um eine ungehinderte, freie Bewegung handelt. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass die Höhe der Barriere zur Pseudorotation ebenfalls in der Größe der Nullpunktsschwingungsenergie liegt. Wie in Kapitel 6.3 gezeigt, führt dies zu sehr komplexen Kopplungen der Schwingungsmoden an die Rotationsbewegung, was eine Interpretation experimenteller Daten weiter verkompliziert.

# Kapitel 12

## Zusammenfassung

In der Arbeit wurde das breitbandige IMPACT-FT-Mikrowellenspektrometer unter Ausnutzung der Feldvektororientierung der linear polarisierten Mikrowellenstrahlung so verbessert, dass eine erhöhte Empfindlichkeit und damit verbunden ein verbessertes Auflösungsvermögen ( $<10$  kHz FWHM) erreicht werden konnte. Zudem ist der zugängliche Leistungsbereich von weniger als 1 W auf bis zu 2 kW erweitert worden. Wie anhand des Cycloheptens gezeigt, kann hiermit auch eine Untersuchung nur schwach polarer Moleküle erfolgen. Die Mikrowellenspektren der Cycloheptan-Derivate Azepan und Oxepan zeigen, dass die Heterosubstitution eine Pseudorotationsbewegung unterdrückt und ausgewählte Konformationen mit definierter Struktur populiert sind. Wird dagegen ein exozyklisches Wasserstoffatom substituiert, verhält sich das übrige Ringsystem nahezu ungestört und durchläuft sogar Pseudorotationsbewegungen. Aus den entsprechenden Mikrowellenspektren, die eine Tunnelaufspaltung zeigen, lassen sich die Energiedifferenzen der unteren beiden Schwingungsniveaus hochgenau bestimmen. Wird das Ringsystem einseitig durch eine Ketofunktion versteift, reduziert sich die Konformationslandschaft auf eine bevorzugte Struktur. Auch dieses Molekül durchläuft eine großamplitudige Bewegung, allerdings ist diese anders als im Fall des Cyanocycloheptans mit dem Wechsel zweier Dipolmomentkomponenten verbunden, sodass es zu veränderten Auswahlregeln kommt. Abschließend wurde eine vollständig ausgeschaltete Flexibilität im Ring anhand des Cycloheptens mit der Situation im  $\epsilon$ -Caprolactam verglichen. Obwohl die Amidbindung formal weniger steif ist, bevorzugen beide Moleküle die gleiche Sessel-Konformation.

Die Untersuchung dieser Moleküle unter Auflösung der (Hyper-)Feinstrukturen wäre ohne die erfolgreiche Modifikation des Breitbandspektrometers nicht möglich oder nur mit Einschränkungen oder sehr viel mühsamer und damit erheblich langsamer möglich gewesen.



# Anhang A

## Netzwerkanalyse

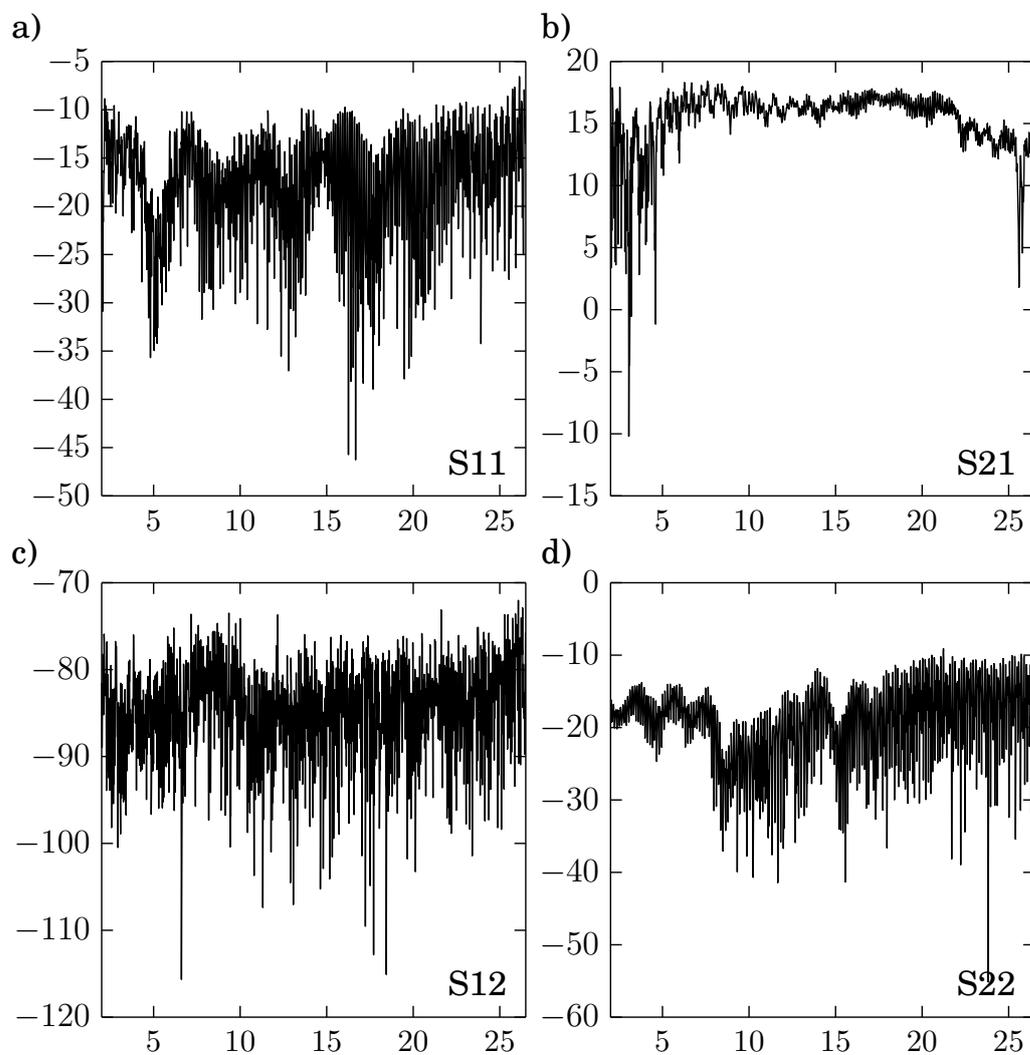


Abbildung A.1: Netzwerkanalyse des instrumentellen Aufbaus ohne Leistungsbegrenzer-Diode und mit rauscharmen Verstärker; a) S11 (Reflektierte Leistung an Tor 1); b) S21 (Transmittierte Leistung von Tor 1 nach Tor 2); c) S12 (Transmittierte Leistung von Tor 2 nach Tor 1); d) S22 (Reflektierte Leistung an Tor 2). Alle Ordinaten in dB, alle Abszissen in GHz.

# Anhang B

## Linienlisten des Azepans

Tabelle B.1: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ -Konformer des Azepanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	0	5	6	4	1	4	5	19 010,962 59	19 010,962 50	0,000 09
5	1	5	6	4	1	4	5	19 010,989 65	19 010,987 33	0,002 32
5	0	5	4	4	1	4	3	19 011,019 82	19 011,020 70	-0,000 88
5	1	5	4	4	1	4	3	19 011,044 61	19 011,045 52	-0,000 91
5	0	5	5	4	1	4	4	19 011,103 33	19 011,103 11	0,000 22
5	0	5	6	4	0	4	5	19 011,300 50	19 011,301 33	-0,000 83
5	1	5	6	4	0	4	5	19 011,326 95	19 011,326 15	0,000 80
5	1	5	4	4	0	4	3	19 011,384 67	19 011,384 38	0,000 29
5	0	5	5	4	0	4	4	19 011,442 01	19 011,441 80	0,000 21
5	1	5	5	4	0	4	4	19 011,467 06	19 011,466 62	0,000 44
3	1	3	2	2	1	2	2	11 915,256 76	11 915,255 47	0,001 29
3	1	3	4	2	1	2	3	11 916,842 46	11 916,841 61	0,000 85
3	1	3	2	2	1	2	1	11 916,949 81	11 916,948 91	0,000 90
3	0	3	4	2	1	2	3	11 912,660 95	11 912,663 23	-0,002 28
3	0	3	2	2	1	2	1	11 912,770 58	11 912,769 77	0,000 81
4	0	4	5	3	0	3	4	15 475,224 77	15 475,224 52	0,000 25
4	0	4	3	3	0	3	2	15 475,304 80	15 475,304 86	-0,000 06
4	0	4	4	3	0	3	3	15 475,426 01	15 475,426 12	-0,000 11
4	1	4	5	3	0	3	4	15 475,564 07	15 475,563 34	0,000 73
4	1	4	3	3	0	3	2	15 475,643 89	15 475,643 72	0,000 17
4	1	4	4	3	0	3	3	15 475,765 24	15 475,764 82	0,000 42
4	0	4	4	3	0	3	4	15 476,852 66	15 476,849 73	0,002 93
4	1	4	4	3	0	3	4	15 477,186 18	15 477,188 42	-0,002 24
3	3	1	3	2	2	1	3	19 016,102 62	19 016,105 71	-0,003 09

Tabelle B.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
3	3	1	3	2	2	1	2	19 016,899 38	19 016,901 11	-0,001 73
3	3	1	2	2	2	1	1	19 017,174 54	19 017,172 09	0,002 45
3	3	1	4	2	2	1	3	19 017,221 94	19 017,222 98	-0,001 04
3	1	3	4	2	0	2	3	11 959,476 73	11 959,476 72	0,000 01
3	1	3	2	2	0	2	1	11 959,605 89	11 959,602 99	0,002 90
2	1	1	2	1	0	1	1	12 109,148 13	12 109,147 74	0,000 39
2	1	1	1	1	0	1	1	12 109,603 21	12 109,604 15	-0,000 94
2	1	1	3	1	0	1	2	12 110,181 12	12 110,183 33	-0,002 21
3	1	2	2	2	1	1	1	14 803,115 91	14 803,117 62	-0,001 71
4	0	4	5	3	1	3	4	15 471,046 34	15 471,046 14	0,000 20
4	0	4	3	3	1	3	2	15 471,124 12	15 471,125 73	-0,001 61
4	0	4	4	3	1	3	3	15 471,249 26	15 471,249 91	-0,000 65
4	1	4	5	3	1	3	4	15 471,385 12	15 471,384 96	0,000 16
4	1	4	3	3	1	3	2	15 471,462 94	15 471,464 58	-0,001 64
4	1	4	4	3	1	3	3	15 471,588 89	15 471,588 60	0,000 29
4	1	3	3	3	2	2	2	18 006,575 84	18 006,575 53	0,000 31
4	1	3	5	3	2	2	4	18 006,689 18	18 006,688 14	0,001 04
4	1	3	4	3	2	2	3	18 007,125 61	18 007,125 92	-0,000 31
3	2	1	3	2	1	1	2	18 193,774 96	18 193,775 95	-0,000 99
3	2	1	4	2	1	1	3	18 194,081 30	18 194,081 42	-0,000 12
3	2	1	2	2	1	1	1	18 194,130 10	18 194,127 93	0,002 17
4	1	3	3	3	1	2	2	18 213,417 69	18 213,418 35	-0,000 66
4	1	3	5	3	1	2	4	18 213,502 70	18 213,501 34	0,001 36
4	1	3	4	3	1	2	3	18 213,854 75	18 213,854 46	0,000 29
3	1	2	3	2	0	2	2	18 413,650 90	18 413,651 14	-0,000 24
3	1	2	4	2	0	2	3	18 414,697 53	18 414,689 26	0,008 27
3	1	2	2	2	0	2	1	18 415,286 44	18 415,283 49	0,002 95
5	1	4	4	4	1	3	3	21 669,608 97	21 669,608 66	0,000 31
5	1	4	6	4	1	3	5	21 669,643 87	21 669,644 06	-0,000 19
5	1	4	5	4	1	3	4	21 669,932 01	21 669,932 57	-0,000 56
6	1	5	6	5	1	4	5	25 193,622 73	25 193,621 54	0,001 19
6	2	5	5	5	1	4	4	25 193,657 12	25 193,656 42	0,000 70
6	2	5	7	5	1	4	6	25 193,667 44	25 193,668 87	-0,001 43
6	2	5	6	5	1	4	5	25 193,892 77	25 193,892 54	0,000 23
6	1	5	7	5	1	4	6	25 193,396 32	25 193,397 81	-0,001 49
4	2	3	3	3	2	2	2	18 035,420 82	18 035,420 90	-0,000 08
4	2	3	5	3	2	2	4	18 035,531 59	18 035,531 17	0,000 42
4	2	3	4	3	2	2	3	18 035,959 80	18 035,959 82	-0,000 02
4	3	2	4	3	2	2	3	24 804,433 13	24 804,431 18	0,001 95
4	3	2	5	3	2	2	4	24 804,906 10	24 804,901 57	0,004 53

Tabelle B.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
4	3	2	3	3	2	2	2	24 805,025 49	24 805,022 50	0,002 99

Tabelle B.2: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$ -Konformer des Azepanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
3	0	3	4	2	0	2	3	12 000,606 42	12 000,606 83	-0,000 41
3	0	3	2	2	0	2	1	12 000,704 76	12 000,696 10	0,008 66
3	0	3	3	2	0	2	2	12 000,935 37	12 000,933 98	0,001 398
3	1	3	4	2	0	2	3	12 009,310 61	12 009,310 41	0,000 201
3	1	3	2	2	0	2	1	12 009,403 36	12 009,398 07	0,005 29
3	1	3	3	2	0	2	2	12 009,641 04	12 009,642 16	-0,001 123
3	1	2	3	2	1	1	2	14 835,698 74	14 835,697 23	0,001 51
4	0	4	5	3	1	3	4	15 514,766 16	15 514,765 47	0,000 69
4	0	4	4	3	1	3	3	15 514,966 27	15 514,959 95	0,006 32
4	1	4	5	3	1	3	4	15 515,671 36	15 515,669 23	0,002 13
4	1	4	4	3	1	3	3	15 515,864 82	15 515,864 14	0,000 68
4	0	4	5	3	0	3	4	15 523,471 02	15 523,469 04	0,001 98
4	0	4	4	3	0	3	3	15 523,667 23	15 523,668 12	-0,000 89
4	1	4	5	3	0	3	4	15 524,374 09	15 524,372 81	0,001 288
4	1	4	4	3	0	3	3	15 524,573 49	15 524,572 31	0,001 18
4	1	3	3	3	1	2	2	18 301,768 44	18 301,768 71	-0,000 27
4	1	3	5	3	1	2	4	18 301,885 87	18 301,885 96	-0,000 096
4	1	3	4	3	1	2	3	18 302,309 28	18 302,310 94	-0,001 661
3	3	0	2	2	2	0	1	18 882,983 30	18 882,983 46	-0,000 16
3	3	0	4	2	2	0	3	18 883,190 76	18 883,190 80	-0,000 04
5	0	5	6	4	0	4	5	19 069,952 95	19 069,953 31	-0,000 36
5	0	5	4	4	0	4	3	19 070,005 43	19 070,006 65	-0,001 22
5	1	5	6	4	0	4	5	19 070,039 05	19 070,038 06	0,000 994
5	1	5	4	4	0	4	3	19 070,088 74	19 070,091 39	-0,002 659
5	1	5	5	4	0	4	4	19 070,175 13	19 070,174 37	0,000 763
4	2	3	3	3	1	2	2	18 361,295 02	18 361,292 56	0,002 46
4	2	3	5	3	1	2	4	18 361,416 47	18 361,414 65	0,001 824
4	2	3	4	3	1	2	3	18 361,861 09	18 361,858 49	0,002 60
6	0	6	7	5	1	5	6	22 619,765 09	22 619,761 59	0,003 50
5	1	4	4	4	1	3	3	21 737,351 43	21 737,348 40	0,003 03
5	1	4	6	4	1	3	5	21 737,399 01	21 737,391 09	0,007 924
6	0	6	5	5	1	5	4	22 619,806 48	22 619,802 44	0,004 041
6	0	6	7	5	0	5	6	22 619,840 03	22 619,846 34	-0,006 311

Tabelle B.2 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	0	6	6	5	0	5	5	22 619,940 38	22 619,946 04	-0,005 66
6	0	6	6	5	1	5	5	22 619,864 62	22 619,861 26	0,003 361
6	1	6	6	5	1	5	5	22 619,864 62	22 619,868 72	-0,004 105
6	0	6	5	5	0	5	4	22 619,880 47	22 619,887 18	-0,006 71
4	1	3	3	3	2	2	2	17 971,555 75	17 971,555 61	0,000 144
4	1	3	5	3	2	2	4	17 971,642 47	17 971,642 92	-0,000 45
4	1	3	4	3	2	2	3	17 971,980 49	17 971,982 36	-0,001 87

Tabelle B.3: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$ -Konformer des Azepanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	0	5	5	4	1	4	4	18 990,519 05	18 990,519 35	-0,000 30
5	1	5	5	4	1	4	4	18 990,555 87	18 990,556 51	-0,000 64
5	0	5	4	4	1	4	3	18 990,579 04	18 990,576 24	0,002 80
5	0	5	6	4	1	4	5	18 990,614 03	18 990,614 00	0,000 03
5	1	5	6	4	1	4	5	18 990,652 29	18 990,651 16	0,001 13
5	0	5	5	4	0	4	4	18 990,987 30	18 990,985 79	0,001 51
5	1	5	5	4	0	4	4	18 991,022 08	18 991,022 95	-0,000 87
5	0	5	4	4	0	4	3	18 991,046 38	18 991,042 83	0,003 55
5	0	5	6	4	0	4	5	18 991,081 16	18 991,080 55	0,000 61
5	1	5	6	4	0	4	5	18 991,117 60	18 991,117 72	-0,000 12
4	0	4	4	3	1	3	3	15 451,062 77	15 451,062 06	0,000 71
4	0	4	3	3	1	3	2	15 451,153 83	15 451,146 80	0,007 03
4	0	4	5	3	1	3	4	15 451,197 71	15 451,198 23	-0,000 52
4	1	4	4	3	1	3	3	15 451,529 84	15 451,528 50	0,001 34
4	1	4	5	3	1	3	4	15 451,663 10	15 451,664 79	-0,001 69
4	1	4	4	3	0	3	4	15 455,927 02	15 455,889 69	0,037 33
4	0	4	4	3	0	3	3	15 456,351 60	15 456,352 76	-0,001 16
4	0	4	5	3	0	3	4	15 456,493 41	15 456,490 38	0,003 03
4	1	4	4	3	0	3	3	15 456,817 41	15 456,819 20	-0,001 79
4	1	4	5	3	0	3	4	15 456,958 49	15 456,956 93	0,001 56
3	1	3	3	2	1	2	2	11 895,576 05	11 895,558 76	0,017 29
3	1	3	2	2	1	2	1	11 895,691 56	11 895,694 10	-0,002 54
3	1	3	4	2	1	2	3	11 895,768 49	11 895,768 79	-0,000 30
3	0	3	3	2	0	2	2	11 939,921 43	11 939,912 01	0,009 42
3	0	3	2	2	0	2	1	11 940,063 76	11 940,065 21	-0,001 45
3	0	3	4	2	0	2	3	11 940,158 46	11 940,133 32	0,025 14

# Anhang C

## Freiheit-Kofreiheit-Matrizen des Cyanocycloheptans

Tabelle C.1: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des TC<sup>1</sup>-Konformers des Cyanocycloheptans.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D<sub>J</sub></i>	<i>D<sub>JK</sub></i>	<i>D<sub>K</sub></i>	<i>d<sub>1</sub></i>	<i>d<sub>2</sub></i>	$\chi_{aa}$	$\chi_{bb-cc}$	$\chi_{ac}$
<i>A</i>	0,252	0,987	0,994	0,985	0,917	0,300	0,998	0,991	1,000	1,000	0,999
<i>B</i>	0,987	0,278	0,862	0,749	0,825	0,983	0,716	0,935	0,998	0,983	0,998
<i>C</i>	0,994	0,862	0,275	0,645	0,925	0,994	0,729	0,934	0,998	0,991	1,000
<i>D<sub>J</sub></i>	0,985	0,749	0,645	0,287	0,883	0,989	0,897	0,985	1,000	0,999	0,999
<i>D<sub>JK</sub></i>	0,917	0,825	0,925	0,883	0,504	0,891	1,000	0,997	0,998	0,999	0,988
<i>D<sub>K</sub></i>	0,300	0,983	0,994	0,989	0,891	0,245	0,998	0,995	0,999	1,000	0,997
<i>d<sub>1</sub></i>	0,998	0,716	0,729	0,897	1,000	0,998	0,277	0,827	0,998	0,988	1,000
<i>d<sub>2</sub></i>	0,991	0,935	0,934	0,985	0,997	0,995	0,827	0,716	0,999	0,995	1,000
$\chi_{aa}$	1,000	0,998	0,998	1,000	0,998	0,999	0,998	0,999	0,950	0,956	0,999
$\chi_{bb-cc}$	1,000	0,983	0,991	0,999	0,999	1,000	0,988	0,995	0,956	0,924	1,000
$\chi_{ac}$	0,999	0,998	1,000	0,999	0,988	0,997	1,000	1,000	0,999	1,000	0,974

Tabelle C.2: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des  $\text{TC}_{\text{eq}}^2$ -Konformers des Cyanocycloheptans.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$D_J$	$D_{JK}$	$D_K$	$d_1$	$d_2$	$\chi_{aa}$
<i>A</i>	0,405	0,966	0,796	0,933	0,920	1,000	0,902	0,836	1,000
<i>B</i>	0,966	0,237	0,800	0,744	0,738	1,000	0,695	0,995	0,998
<i>C</i>	0,796	0,800	0,209	0,637	0,862	1,000	0,734	0,992	1,000
$D_J$	0,933	0,744	0,637	0,231	0,728	1,000	0,844	0,996	0,999
$D_{JK}$	0,920	0,738	0,862	0,728	0,371	1,000	0,992	0,925	0,998
$D_K$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$d_1$	0,902	0,695	0,734	0,844	0,992	1,000	0,243	0,935	1,000
$d_2$	0,836	0,995	0,992	0,996	0,925	1,000	0,935	0,544	1,000
$\chi_{aa}$	1,000	0,998	1,000	0,999	0,998	1,000	1,000	1,000	0,995

Tabelle C.3: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ -Konformers des Cyanocycloheptans.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$D_J$	$D_{JK}$	$D_K$	$d_1$	$d_2$	$\chi_{aa}$
<i>A</i>	0,390	0,972	0,801	0,906	0,905	1,000	0,906	0,802	1,000
<i>B</i>	0,972	0,232	0,825	0,752	0,745	1,000	0,679	0,993	0,999
<i>C</i>	0,801	0,825	0,211	0,623	0,839	1,000	0,724	0,994	1,000
$D_J$	0,906	0,752	0,623	0,189	0,657	1,000	0,818	0,989	1,000
$D_{JK}$	0,905	0,745	0,839	0,657	0,297	1,000	0,985	0,883	0,999
$D_K$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$d_1$	0,906	0,679	0,724	0,818	0,985	1,000	0,222	0,948	1,000
$d_2$	0,802	0,993	0,994	0,989	0,883	1,000	0,948	0,472	1,000
$\chi_{aa}$	1,000	0,999	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	0,997

Tabelle C.4: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des  $\text{TC}_{\text{ax}}^3$ -Konformers des Cyanocycloheptans.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$D_J$	$D_K$	$D_{JK}$	$d_1$	$d_2$	$\chi_{aa}$	$\chi_{bb-cc}$
<i>A</i>	0,391	0,961	0,993	0,954	0,627	0,711	0,973	0,998	1,000	0,999
<i>B</i>	0,961	0,335	0,963	0,718	0,958	0,934	0,766	0,994	1,000	1,000
<i>C</i>	0,993	0,963	0,390	0,695	0,995	0,963	0,875	0,970	1,000	1,000
$D_J$	0,954	0,718	0,695	0,266	0,969	0,831	0,987	0,966	1,000	1,000
$D_K$	0,627	0,958	0,995	0,969	0,311	0,613	0,988	0,999	1,000	1,000
$D_{JK}$	0,711	0,934	0,963	0,831	0,613	0,272	0,996	0,996	1,000	1,000
$d_1$	0,973	0,766	0,875	0,987	0,988	0,996	0,447	0,981	1,000	1,000
$d_2$	0,998	0,994	0,970	0,966	0,999	0,996	0,981	0,906	1,000	0,998
$\chi_{aa}$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,992	0,994
$\chi_{bb-cc}$	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998	0,994	0,989

Tabelle C.5: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des  $\text{TC}_{\text{eq}}^{\text{d}}$ -Konformers des Cyanocycloheptans.

	A	B	C	$D_J$	$D_K$	$D_{JK}$	$d_1$	$d_2$	$\chi_{aa}$	$\chi_{bb-cc}$	$F_{bc}$	$F_{ab}$	$\Delta E$
A	0,347	0,915	0,886	0,957	1,000	0,950	0,903	0,866	0,999	1,000	0,909	0,836	0,948
B	0,915	0,014	0,863	0,752	1,000	0,705	0,991	0,992	0,995	0,998	0,050	0,984	0,833
C	0,886	0,863	0,141	0,674	1,000	0,882	0,857	0,993	0,999	0,999	0,874	0,712	0,998
$D_J$	0,957	0,752	0,674	0,253	1,000	0,702	0,922	0,992	0,998	0,999	0,760	0,969	1,000
$D_K$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$D_{JK}$	0,950	0,705	0,882	0,702	1,000	0,364	0,989	0,954	0,997	0,999	0,705	0,985	0,999
$d_1$	0,903	0,991	0,857	0,922	1,000	0,989	0,313	0,986	0,999	1,000	0,990	0,676	0,998
$d_2$	0,866	0,992	0,993	0,992	1,000	0,954	0,986	0,657	0,999	0,997	0,993	0,999	1,000
$\chi_{aa}$	0,999	0,995	0,999	0,998	1,000	0,997	0,999	0,999	0,943	0,955	0,995	0,999	1,000
$\chi_{bb-cc}$	1,000	0,998	0,999	0,999	1,000	0,999	1,000	0,997	0,955	0,943	0,998	1,000	1,000
$F_{bc}$	0,909	0,050	0,874	0,760	1,000	0,705	0,990	0,993	0,995	0,998	0,014	0,988	0,830
$F_{ab}$	0,836	0,984	0,712	0,969	1,000	0,985	0,676	0,999	0,999	1,000	0,988	0,231	0,998
$\Delta E$	0,948	0,833	0,998	1,000	1,000	0,999	0,998	1,000	1,000	1,000	0,830	0,998	0,684

Tabella C.6: Freedom-Cofreedom-Matrix der Anpassungsrechnung des TC<sub>ax</sub><sup>4</sup>-Konformers des Cyanocycloheptans.

	A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>J</sub>	D <sub>K</sub>	D <sub>JK</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	χ <sub>aa</sub>	χ <sub>bb-cc</sub>	F <sub>bc</sub>	F <sub>ab</sub>	ΔE
A <sub>0</sub>	0,480	0,925	0,965	0,751	0,992	0,989	0,989	1,000	0,974	0,999	0,999	0,974	0,992	0,991	0,944	0,835
B <sub>0</sub>	0,925	0,039	0,371	0,960	0,280	0,434	0,926	1,000	0,888	0,996	0,998	0,999	0,995	0,461	0,839	0,948
C <sub>0</sub>	0,965	0,371	0,027	0,984	0,404	0,240	0,902	1,000	0,928	0,957	0,994	0,999	1,000	0,330	0,959	0,905
A <sub>1</sub>	0,751	0,960	0,984	0,520	0,956	0,967	0,995	1,000	0,993	0,996	0,992	0,987	0,986	0,981	0,999	0,875
B <sub>1</sub>	0,992	0,280	0,404	0,956	0,044	0,383	0,924	1,000	0,905	0,999	0,991	0,994	0,998	0,457	0,871	0,960
C <sub>1</sub>	0,989	0,434	0,240	0,967	0,383	0,025	0,897	1,000	0,942	0,941	0,994	0,998	0,999	0,302	0,955	0,888
D <sub>J</sub>	0,989	0,926	0,902	0,995	0,924	0,897	0,229	1,000	0,655	0,919	0,979	0,995	1,000	0,930	0,876	1,000
D <sub>K</sub>	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
D <sub>JK</sub>	0,974	0,888	0,928	0,993	0,905	0,942	0,655	1,000	0,283	0,961	0,868	0,993	0,999	0,988	0,787	0,997
d <sub>1</sub>	0,999	0,996	0,957	0,996	0,999	0,941	0,919	1,000	0,961	0,244	0,865	1,000	0,993	0,583	0,983	0,997
d <sub>2</sub>	0,999	0,998	0,994	0,992	0,991	0,994	0,979	1,000	0,868	0,865	0,584	1,000	0,998	0,992	0,974	0,991
χ <sub>aa</sub>	0,974	0,999	0,999	0,987	0,994	0,998	0,995	1,000	0,993	1,000	1,000	0,913	0,979	1,000	0,993	0,998
χ <sub>bb-cc</sub>	0,992	0,995	1,000	0,986	0,998	0,999	1,000	1,000	0,999	0,993	0,998	0,979	0,918	0,989	0,994	0,999
F <sub>bc</sub>	0,991	0,461	0,330	0,981	0,457	0,302	0,930	1,000	0,988	0,583	0,992	1,000	0,989	0,025	0,956	0,956
F <sub>ab</sub>	0,944	0,839	0,959	0,999	0,871	0,955	0,876	1,000	0,787	0,983	0,974	0,993	0,994	0,956	0,199	0,872
ΔE	0,835	0,948	0,905	0,875	0,960	0,888	1,000	1,000	0,997	0,997	0,991	0,998	0,999	0,956	0,872	0,414

# Anhang D

## Linienlisten des Cyanocycloheptans

Tabelle D.1: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das TC<sup>1</sup>-Konformer des Cyanocycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
4	1	4	4	3	1	3	3	8093,315 82	8093,315 69	0,000 13
4	1	4	5	3	1	3	4	8093,386 78	8093,386 93	-0,000 15
4	0	4	3	3	0	3	2	8364,998 47	8364,998 29	0,000 18
4	0	4	5	3	0	3	4	8365,075 67	8365,075 02	0,000 65
4	0	4	4	3	0	3	3	8365,124 92	8365,125 38	-0,000 46
4	2	3	4	3	2	2	3	8538,784 29	8538,784 80	-0,000 51
4	2	3	5	3	2	2	4	8539,092 87	8539,093 24	-0,000 37
4	2	3	3	3	2	2	2	8539,179 43	8539,175 65	0,003 78
4	2	2	4	3	2	1	3	8728,111 17	8728,112 95	-0,001 78
4	2	2	5	3	2	1	4	8728,491 57	8728,490 40	0,001 17
4	2	2	3	3	2	1	2	8728,578 30	8728,579 48	-0,001 18
4	1	3	4	3	1	2	3	8935,529 48	8935,528 75	0,000 73
4	1	3	5	3	1	2	4	8935,606 39	8935,606 28	0,000 11
5	1	5	5	4	1	4	4	10 086,615 06	10 086,614 39	0,000 67
5	1	5	6	4	1	4	5	10 086,643 13	10 086,642 57	0,000 56
5	0	5	4	4	0	4	3	10 338,581 12	10 338,582 21	-0,001 09
5	0	5	6	4	0	4	5	10 338,628 45	10 338,628 29	0,000 16
5	0	5	5	4	0	4	4	10 338,687 27	10 338,686 79	0,000 48
5	2	4	5	4	2	3	4	10 648,803 75	10 648,804 13	-0,000 38
5	2	4	6	4	2	3	5	10 648,957 65	10 648,957 77	-0,000 12

Tabelle D.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	2	4	4	4	2	3	3	10 648,970 09	10 648,969 49	0,000 60
5	2	3	5	4	2	2	4	11 002,770 14	11 002,769 79	0,000 35
5	2	3	6	4	2	2	5	11 002,994 05	11 002,992 80	0,001 25
5	2	3	4	4	2	2	3	11 003,011 94	11 003,012 66	-0,000 72
5	1	4	4	4	1	3	3	11 123,901 73	11 123,901 45	0,000 28
5	1	4	5	4	1	3	4	11 123,921 56	11 123,921 06	0,000 50
5	1	4	6	4	1	3	5	11 123,945 45	11 123,945 33	0,000 12
3	2	1	2	2	1	1	1	11 272,285 89	11 272,286 74	-0,000 85
3	2	1	4	2	1	1	3	11 272,610 34	11 272,604 44	0,005 90
3	2	1	3	2	1	1	2	11 273,141 80	11 273,142 42	-0,000 62
6	1	6	5	5	1	5	4	12 065,102 14	12 065,099 37	0,002 77
6	1	6	6	5	1	5	5	12 065,102 14	12 065,103 58	-0,001 44
6	1	6	7	5	1	5	6	12 065,113 47	12 065,112 26	0,001 21
6	0	6	5	5	0	5	4	12 270,546 42	12 270,546 00	0,000 42
6	0	6	7	5	0	5	6	12 270,575 81	12 270,575 44	0,000 37
6	0	6	6	5	0	5	5	12 270,629 40	12 270,629 92	-0,000 52
6	2	5	6	5	2	4	5	12 742,589 45	12 742,592 07	-0,002 62
6	2	5	5	5	2	4	4	12 742,671 46	12 742,669 95	0,001 51
6	2	5	7	5	2	4	6	12 742,671 46	12 742,672 56	-0,001 10
6	3	4	6	5	3	3	5	12 911,306 10	12 911,305 14	0,000 96
6	3	4	7	5	3	3	6	12 911,525 35	12 911,523 90	0,001 45
6	3	4	5	5	3	3	4	12 911,558 33	12 911,556 96	0,001 37
6	3	3	6	5	3	2	5	12 974,376 26	12 974,377 88	-0,001 62
6	3	3	7	5	3	2	6	12 974,616 72	12 974,618 16	-0,001 44
6	3	3	5	5	3	2	4	12 974,651 39	12 974,654 16	-0,002 77
6	1	5	5	5	1	4	4	13 275,772 32	13 275,772 44	-0,000 12
6	1	5	7	5	1	4	6	13 275,804 22	13 275,806 19	-0,001 97
6	1	5	6	5	1	4	5	13 275,815 81	13 275,813 00	0,002 81
4	2	2	3	3	1	2	2	13 279,581 67	13 279,584 08	-0,002 41
4	2	2	5	3	1	2	4	13 279,756 41	13 279,755 30	0,001 11
4	2	2	4	3	1	2	3	13 280,120 93	13 280,121 22	-0,000 29
6	2	4	6	5	2	3	5	13 301,603 95	13 301,603 29	0,000 66
6	2	4	5	5	2	3	4	13 301,746 54	13 301,746 08	0,000 46
6	2	4	7	5	2	3	6	13 301,746 54	13 301,746 15	0,000 39
7	1	7	6	6	1	6	5	14 029,949 61	14 029,954 35	-0,004 74
7	1	7	7	6	1	6	6	14 029,966 34	14 029,965 74	0,000 60
7	1	7	8	6	1	6	7	14 029,966 34	14 029,964 81	0,001 53
5	1	4	5	4	0	4	4	14 108,772 72	14 108,771 51	0,001 21
7	0	7	6	6	0	6	5	14 180,697 65	14 180,698 41	-0,000 76
7	0	7	8	6	0	6	7	14 180,717 27	14 180,717 69	-0,000 42

Tabelle D.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
7	0	7	7	6	0	6	6	14 180,769 52	14 180,761 65	0,007 87
4	2	3	5	3	1	3	4	14 264,674 39	14 264,669 32	0,005 07
7	2	6	7	6	2	5	6	14 817,653 93	14 817,654 90	-0,000 97
7	2	6	6	6	2	5	5	14 817,685 47	14 817,689 65	-0,004 18
7	2	6	8	6	2	5	7	14 817,697 92	14 817,696 98	0,000 94
7	4	4	7	6	4	3	6	15 066,825 99	15 066,825 83	0,000 16
7	4	4	8	6	4	3	7	15 067,073 31	15 067,072 77	0,000 54
7	3	5	7	6	3	4	6	15 071,252 30	15 071,252 15	0,000 15
7	3	5	8	6	3	4	7	15 071,391 88	15 071,391 14	0,000 74
7	3	5	6	6	3	4	5	15 071,407 01	15 071,402 74	0,004 27
7	4	3	8	6	4	2	7	15 073,808 44	15 073,808 48	-0,000 04
7	3	4	7	6	3	3	6	15 207,666 21	15 207,665 98	0,000 23
7	3	4	8	6	3	3	7	15 207,838 21	15 207,837 63	0,000 58
7	3	4	6	6	3	3	5	15 207,847 43	15 207,852 94	-0,005 51
5	2	3	4	4	1	3	3	15 347,047 48	15 347,048 17	-0,000 69
5	2	3	6	4	1	3	5	15 347,143 15	15 347,141 82	0,001 33
5	2	3	5	4	1	3	4	15 347,361 08	15 347,362 26	-0,001 18
7	1	6	6	6	1	5	5	15 379,457 89	15 379,457 67	0,000 22
7	1	6	8	6	1	5	7	15 379,485 18	15 379,484 80	0,000 38
7	1	6	7	6	1	5	6	15 379,513 94	15 379,513 80	0,000 14
7	2	5	7	6	2	4	6	15 600,394 00	15 600,392 99	0,001 01
7	2	5	6	6	2	4	5	15 600,471 46	15 600,475 72	-0,004 26
7	2	5	8	6	2	4	7	15 600,483 16	15 600,483 27	-0,000 11
8	1	8	7	7	1	7	6	15 983,304 22	15 983,308 99	-0,004 77
8	1	8	9	7	1	7	8	15 983,314 86	15 983,317 36	-0,002 50
8	1	8	8	7	1	7	7	15 983,325 14	15 983,322 93	0,002 21
8	0	8	7	7	0	7	6	16 085,346 34	16 085,348 56	-0,002 22
8	0	8	9	7	0	7	8	16 085,363 99	16 085,361 51	0,002 48
8	0	8	8	7	0	7	7	16 085,392 74	16 085,394 22	-0,001 48
8	2	7	8	7	2	6	7	16 872,175 66	16 872,179 40	-0,003 74
8	2	7	7	7	2	6	6	16 872,185 51	16 872,190 49	-0,004 98
8	2	7	9	7	2	6	8	16 872,200 93	16 872,198 78	0,002 15
4	3	1	5	3	2	1	4	16 973,953 97	16 973,953 30	0,000 67
4	3	1	4	3	2	1	3	16 974,289 73	16 974,289 24	0,000 49
4	3	2	3	3	2	2	2	17 064,174 93	17 064,178 94	-0,004 01
4	3	2	5	3	2	2	4	17 064,245 03	17 064,243 88	0,001 15
4	3	2	4	3	2	2	3	17 064,493 52	17 064,496 05	-0,002 53
8	3	6	8	7	3	5	7	17 225,181 34	17 225,180 42	0,000 92
8	3	6	9	7	3	5	8	17 225,272 44	17 225,271 92	0,000 52
8	3	6	7	7	3	5	6	17 225,272 44	17 225,274 65	-0,002 21

Tabelle D.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	4	5	8	7	4	4	7	17 241,441 60	17 241,438 88	0,002 72
8	4	5	9	7	4	4	8	17 241,610 38	17 241,607 46	0,002 92
8	4	5	7	7	4	4	6	17 241,629 08	17 241,627 34	0,001 74
8	4	4	8	7	4	3	7	17 259,633 71	17 259,634 28	-0,000 57
8	4	4	9	7	4	3	8	17 259,807 38	17 259,808 17	-0,000 79
8	4	4	7	7	4	3	6	17 259,826 50	17 259,828 77	-0,002 27
8	1	7	7	7	1	6	6	17 425,013 29	17 425,012 98	0,000 31
8	1	7	9	7	1	6	8	17 425,035 58	17 425,035 22	0,000 36
8	1	7	8	7	1	6	7	17 425,080 58	17 425,080 79	-0,000 21
8	3	5	8	7	3	4	7	17 481,263 93	17 481,262 56	0,001 37
8	3	5	9	7	3	4	8	17 481,396 34	17 481,397 50	-0,001 16
8	3	5	7	7	3	4	6	17 481,407 13	17 481,404 37	0,002 76
6	2	4	5	5	1	4	4	17 524,891 05	17 524,892 79	-0,001 74
6	2	4	7	5	1	4	6	17 524,940 03	17 524,942 64	-0,002 61
6	2	4	6	5	1	4	5	17 525,042 04	17 525,044 49	-0,002 45
8	2	6	8	7	2	5	7	17 877,337 55	17 877,336 73	0,000 82
8	2	6	7	7	2	5	6	17 877,375 83	17 877,378 45	-0,002 62
8	2	6	9	7	2	5	8	17 877,390 92	17 877,388 86	0,002 06
9	1	9	8	8	1	8	7	17 927,670 13	17 927,672 66	-0,002 53
9	1	9	10	8	1	8	9	17 927,679 74	17 927,679 36	0,000 38
9	1	9	9	8	1	8	8	17 927,690 35	17 927,686 92	0,003 43
9	0	9	8	8	0	8	7	17 992,808 70	17 992,808 31	0,000 39
9	0	9	10	8	0	8	9	17 992,817 94	17 992,817 33	0,000 61
9	0	9	9	8	0	8	8	17 992,840 49	17 992,840 96	-0,000 47
11	2	9	12	10	3	7	11	18 033,986 25	18 033,985 38	0,000 87
9	2	8	8	8	2	7	7	18 905,297 90	18 905,300 21	-0,002 31
9	2	8	9	8	2	7	8	18 905,297 90	18 905,303 05	-0,005 15
9	2	8	10	8	2	7	9	18 905,311 12	18 905,308 21	0,002 91
5	3	2	4	4	2	2	3	19 019,849 86	19 019,843 26	0,006 60
5	3	2	6	4	2	2	5	19 019,937 49	19 019,936 29	0,001 20
5	3	2	5	4	2	2	4	19 020,266 73	19 020,266 40	0,000 33
5	3	3	4	4	2	3	3	19 275,347 97	19 275,351 28	-0,003 31
5	3	3	6	4	2	3	5	19 275,411 15	19 275,409 70	0,001 45
5	3	3	5	4	2	3	4	19 275,597 43	19 275,599 21	-0,001 78
9	3	7	9	8	3	6	8	19 368,221 83	19 368,221 47	0,000 36
9	3	7	8	8	3	6	7	19 368,282 04	19 368,280 63	0,001 41
9	3	7	10	8	3	6	9	19 368,282 04	19 368,282 03	0,000 01
9	1	8	8	8	1	7	7	19 409,439 46	19 409,438 37	0,001 09
9	1	8	10	8	1	7	9	19 409,456 66	19 409,456 72	-0,000 06
9	1	8	9	8	1	7	8	19 409,512 40	19 409,512 43	-0,000 03

Tabelle D.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
9	4	6	9	8	4	5	8	19 421,321 37	19 421,322 52	-0,001 15
9	4	6	10	8	4	5	9	19 421,445 22	19 421,444 98	0,000 24
9	4	6	8	8	4	5	7	19 421,459 41	19 421,453 86	0,005 55
9	3	6	9	8	3	5	8	19 795,304 34	19 795,303 64	0,000 70
9	3	6	10	8	3	5	9	19 795,416 85	19 795,414 80	0,002 05
9	3	6	8	8	3	5	7	19 795,416 85	19 795,417 49	-0,000 64
7	2	5	6	6	1	5	5	19 849,595 89	19 849,596 07	-0,000 18
7	2	5	8	6	1	5	7	19 849,620 70	19 849,619 71	0,000 99
7	2	5	7	6	1	5	6	19 849,620 70	19 849,624 47	-0,003 77
10	1	10	9	9	1	9	8	19 865,467 87	19 865,469 48	-0,001 61
10	1	10	11	9	1	9	10	19 865,478 39	19 865,474 87	0,003 52
10	1	10	10	9	1	9	9	19 865,486 32	19 865,482 95	0,003 37
10	0	10	9	9	0	9	8	19 905,326 67	19 905,330 16	-0,003 49
10	0	10	11	9	0	9	10	19 905,340 02	19 905,336 83	0,003 19
10	0	10	10	9	0	9	9	19 905,353 29	19 905,353 95	-0,000 66
9	2	7	9	8	2	6	8	20 117,129 00	20 117,127 21	0,001 79
9	2	7	8	8	2	6	7	20 117,139 30	20 117,139 35	-0,000 05
9	2	7	10	8	2	6	9	20 117,150 90	20 117,150 55	0,000 35
10	2	9	9	9	2	8	8	20 917,281 91	20 917,284 71	-0,002 80
10	2	9	10	9	2	8	9	20 917,293 69	20 917,295 93	-0,002 24
10	2	9	11	9	2	8	10	20 917,293 69	20 917,292 01	0,001 68
6	3	3	5	5	2	3	4	20 991,486 38	20 991,484 76	0,001 62
6	3	3	7	5	2	3	6	20 991,560 52	20 991,561 65	-0,001 13
6	3	3	6	5	2	3	5	20 991,875 35	20 991,874 49	0,000 86
10	1	9	9	9	1	8	8	21 341,209 57	21 341,209 24	0,000 33
10	1	9	11	9	1	8	10	21 341,223 78	21 341,224 13	-0,000 35
10	1	9	10	9	1	8	9	21 341,281 91	21 341,282 37	-0,000 46
10	3	8	10	9	3	7	9	21 495,778 83	21 495,777 50	0,001 33
10	3	8	9	9	3	7	8	21 495,816 09	21 495,813 60	0,002 49
10	3	8	11	9	3	7	10	21 495,816 09	21 495,816 60	-0,000 51
6	3	4	5	5	2	4	4	21 537,936 94	21 537,938 74	-0,001 80
6	3	4	7	5	2	4	6	21 537,975 04	21 537,975 83	-0,000 79
6	3	4	6	5	2	4	5	21 538,099 12	21 538,100 22	-0,001 10
10	4	7	10	9	4	6	9	21 604,185 00	21 604,185 62	-0,000 62
10	4	7	11	9	4	6	10	21 604,277 04	21 604,276 71	0,000 33
10	4	7	9	9	4	6	8	21 604,277 04	21 604,280 58	-0,003 54
10	4	6	10	9	4	5	9	21 692,897 34	21 692,900 37	-0,003 03
10	4	6	11	9	4	5	10	21 693,006 33	21 693,007 63	-0,001 30
11	1	11	10	10	1	10	9	21 798,743 14	21 798,743 13	0,000 01
11	1	11	12	10	1	10	11	21 798,749 67	21 798,747 51	0,002 16

Tabelle D.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
11	1	11	11	10	1	10	10	21 798,757 07	21 798,755 38	0,001 69
11	0	11	10	10	0	10	9	21 822,394 60	21 822,395 54	-0,000 94
11	0	11	12	10	0	10	11	21 822,398 36	21 822,400 23	-0,001 87
11	0	11	11	10	0	10	10	21 822,411 64	21 822,413 31	-0,001 67
10	2	8	9	9	2	7	8	22 308,765 09	22 308,767 68	-0,002 59
10	2	8	10	9	2	7	9	22 308,779 81	22 308,778 15	0,001 66
10	2	8	11	9	2	7	10	22 308,779 81	22 308,778 91	0,000 90
8	2	6	8	7	1	6	7	22 347,449 94	22 347,447 40	0,002 54
8	2	6	7	7	1	6	6	22 347,516 29	22 347,516 85	-0,000 56
8	2	6	9	7	1	6	8	22 347,526 98	22 347,523 77	0,003 21

Tabelle D.2: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das TC<sub>eq</sub><sup>2</sup>-Konformer des Cyanocycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
4	2	2	4	3	2	2	4	7992,573 87	7992,571 48	0,002 39
4	1	2	3	3	1	2	3	8449,431 53	8449,430 40	0,001 13
4	1	2	4	3	1	2	4	8449,590 49	8449,589 17	0,001 32
5	2	2	5	4	2	2	5	10 374,798 10	10 374,797 81	0,000 29
5	1	3	4	4	1	3	4	10 508,435 96	10 508,437 08	-0,001 12
5	1	3	5	4	1	3	5	10 508,519 41	10 508,519 44	-0,000 03
6	1	5	5	5	1	5	5	11 129,489 75	11 129,488 23	0,001 52
6	1	5	4	5	1	5	4	11 129,508 27	11 129,504 16	0,004 11
6	1	5	6	5	1	5	6	11 129,539 48	11 129,539 88	-0,000 40
6	0	5	4	5	0	5	4	11 362,181 33	11 362,182 25	-0,000 92
6	0	5	5	5	0	5	5	11 362,219 64	11 362,222 89	-0,003 25
6	0	5	6	5	0	5	6	11 362,231 00	11 362,229 27	0,001 73
6	2	4	5	5	2	4	5	11 911,492 08	11 911,491 94	0,000 14
6	2	4	4	5	2	4	4	11 911,657 78	11 911,661 07	-0,003 29
6	2	4	6	5	2	4	6	11 911,664 54	11 911,662 05	0,002 49
6	3	3	5	5	3	3	5	12 108,472 40	12 108,471 93	0,000 47
6	3	3	6	5	3	3	6	12 108,848 73	12 108,845 06	0,003 67
6	3	3	4	5	3	3	4	12 108,900 54	12 108,902 78	-0,002 24
6	3	2	5	5	3	2	5	12 183,333 63	12 183,334 94	-0,001 31
6	3	2	6	5	3	2	6	12 183,715 11	12 183,714 14	0,000 97
6	3	2	4	5	3	2	4	12 183,772 03	12 183,772 67	-0,000 64
6	1	4	5	5	1	4	5	12 524,542 79	12 524,543 60	-0,000 81
6	1	4	4	5	1	4	4	12 524,554 01	12 524,552 60	0,001 41

Tabelle D.2 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	1	4	6	5	1	4	6	12 524,589 02	12 524,589 15	-0,000 13
6	2	3	5	5	2	3	5	12 562,691 07	12 562,691 91	-0,000 84
6	2	3	4	5	2	3	4	12 562,869 56	12 562,870 07	-0,000 51
6	2	3	6	5	2	3	6	12 562,869 56	12 562,871 13	-0,001 57
7	1	6	6	6	1	6	6	12 931,008 34	12 931,010 47	-0,002 13
7	1	6	5	6	1	6	5	12 931,016 54	12 931,016 44	0,000 10
7	1	6	7	6	1	6	7	12 931,043 73	12 931,044 19	-0,000 46
7	0	6	5	6	0	6	5	13 100,600 80	13 100,600 82	-0,000 02
7	0	6	6	6	0	6	6	13 100,627 32	13 100,626 73	0,000 59
7	0	6	7	6	0	6	7	13 100,637 15	13 100,633 87	0,003 28
7	2	5	6	6	2	5	6	13 839,852 63	13 839,849 42	0,003 21
7	2	5	5	6	2	5	5	13 839,942 13	13 839,947 53	-0,005 40
7	2	5	7	6	2	5	7	13 839,958 85	13 839,957 12	0,001 73
7	3	4	6	6	3	4	6	14 135,700 43	14 135,700 79	-0,000 36
7	3	4	7	6	3	4	7	14 135,938 08	14 135,938 56	-0,000 48
7	3	4	5	6	3	4	5	14 135,959 10	14 135,959 92	-0,000 82
7	1	5	5	6	1	5	5	14 484,066 54	14 484,066 78	-0,000 24
7	1	5	6	6	1	5	6	14 484,075 42	14 484,070 92	0,004 50
7	1	5	7	6	1	5	7	14 484,097 19	14 484,095 50	0,001 69
8	1	7	7	7	1	7	7	14 719,320 83	14 719,320 60	0,000 23
8	1	7	6	7	1	7	6	14 719,320 83	14 719,322 15	-0,001 32
8	1	7	8	7	1	7	8	14 719,343 39	14 719,344 08	-0,000 69
7	2	4	6	6	2	4	6	14 749,621 95	14 749,622 76	-0,000 81
7	2	4	5	6	2	4	5	14 749,718 82	14 749,724 20	-0,005 38
7	2	4	7	6	2	4	7	14 749,736 40	14 749,734 58	0,001 82
8	0	7	6	7	0	7	6	14 833,350 78	14 833,350 84	-0,000 06
8	0	7	7	7	0	7	7	14 833,364 45	14 833,366 97	-0,002 52
8	0	7	8	7	0	7	8	14 833,377 50	14 833,375 28	0,002 22
8	2	6	7	7	2	6	7	15 744,264 34	15 744,264 25	0,000 09
8	2	6	6	7	2	6	6	15 744,325 10	15 744,324 59	0,000 51
8	2	6	8	7	2	6	8	15 744,334 05	15 744,336 20	-0,002 15
8	3	5	7	7	3	5	7	16 155,660 79	16 155,660 79	0,000 00
8	3	5	8	7	3	5	8	16 155,820 28	16 155,821 18	-0,000 90
8	3	5	6	7	3	5	6	16 155,820 28	16 155,827 40	-0,007 12
8	4	4	7	7	4	4	7	16 175,956 53	16 175,957 25	-0,000 72
8	4	4	8	7	4	4	8	16 176,244 95	16 176,239 28	0,005 67
8	1	6	6	7	1	6	6	16 375,608 11	16 375,610 22	-0,002 11
8	1	6	7	7	1	6	7	16 375,623 25	16 375,621 49	0,001 76
8	1	6	8	7	1	6	8	16 375,637 30	16 375,633 26	0,004 04
8	3	4	7	7	3	4	7	16 458,602 09	16 458,601 73	0,000 36

Tabelle D.2 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	3	4	8	7	3	4	8	16 458,772 96	16 458,773 76	-0,000 80
8	3	4	6	7	3	4	6	16 458,786 13	16 458,781 08	0,005 05
9	0	8	7	8	0	8	7	16 569,689 50	16 569,692 97	-0,003 47
9	0	8	8	8	0	8	8	16 569,700 05	16 569,702 93	-0,002 88
9	0	8	9	8	0	8	9	16 569,714 66	16 569,711 82	0,002 84
8	2	5	7	7	2	5	7	16 910,107 96	16 910,109 73	-0,001 77
8	2	5	6	7	2	5	6	16 910,166 91	16 910,168 42	-0,001 51
8	2	5	8	7	2	5	8	16 910,183 03	16 910,181 19	0,001 84
9	2	7	8	8	2	7	8	17 623,800 79	17 623,800 26	0,000 53
9	2	7	7	8	2	7	7	17 623,838 80	17 623,838 84	-0,000 04
9	2	7	9	8	2	7	9	17 623,848 49	17 623,850 26	-0,001 77
9	3	6	8	8	3	6	8	18 162,660 81	18 162,662 09	-0,001 28
9	3	6	7	8	3	6	7	18 162,774 68	18 162,774 23	0,000 45
9	3	6	9	8	3	6	9	18 162,774 68	18 162,774 72	-0,000 04
9	1	7	7	8	1	7	7	18 196,307 63	18 196,306 86	0,000 77
9	1	7	8	8	1	7	8	18 196,324 46	18 196,321 12	0,003 34
9	1	7	9	8	1	7	9	18 196,324 46	18 196,325 49	-0,001 03
9	4	5	8	8	4	5	8	18 226,729 71	18 226,727 76	0,001 95
9	4	5	9	8	4	5	9	18 226,927 90	18 226,928 11	-0,000 21
9	4	5	7	8	4	5	7	18 226,941 35	18 226,943 42	-0,002 07
10	1	9	8	9	1	9	8	18 267,989 35	18 267,988 13	0,001 22
10	1	9	9	9	1	9	9	18 267,989 35	18 267,989 26	0,000 09
10	1	9	10	9	1	9	10	18 268,000 56	18 268,002 59	-0,002 03
9	4	4	8	8	4	4	8	18 277,924 60	18 277,924 82	-0,000 22
9	4	4	9	8	4	4	9	18 278,128 00	18 278,128 29	-0,000 29
9	4	4	7	8	4	4	7	18 278,146 29	18 278,143 88	0,002 41
10	0	9	8	9	0	9	8	18 311,971 06	18 311,973 08	-0,002 02
10	0	9	9	9	0	9	9	18 311,978 98	18 311,979 30	-0,000 32
10	0	9	10	9	0	9	10	18 311,991 22	18 311,988 10	0,003 12
9	3	5	8	8	3	5	8	18 666,441 88	18 666,443 63	-0,001 75
9	3	5	9	8	3	5	9	18 666,569 95	18 666,568 96	0,000 99
9	3	5	7	8	3	5	7	18 666,569 95	18 666,569 43	0,000 52
9	2	6	8	8	2	6	8	19 026,608 19	19 026,606 76	0,001 43
9	2	6	7	8	2	6	7	19 026,635 54	19 026,639 74	-0,004 20
9	2	6	9	8	2	6	9	19 026,654 39	19 026,652 49	0,001 90
10	2	8	9	9	2	8	9	19 478,863 60	19 478,862 35	0,001 25
10	2	8	8	9	2	8	8	19 478,883 97	19 478,887 70	-0,003 73
10	2	8	10	9	2	8	10	19 478,901 08	19 478,898 21	0,002 87
10	1	8	8	9	1	8	8	19 956,943 41	19 956,945 74	-0,002 33
10	1	8	9	9	1	8	9	19 956,959 96	19 956,959 55	0,000 41

Tabelle D.2 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
10	1	8	10	9	1	8	10	19 956,959 96	19 956,960 89	-0,000 93
11	1	10	9	10	1	10	9	20 033,531 05	20 033,531 82	-0,000 77
11	1	10	10	10	1	10	10	20 033,531 05	20 033,533 16	-0,002 11
11	1	10	11	10	1	10	11	20 033,547 95	20 033,543 86	0,004 09
11	0	10	9	10	0	10	9	20 059,475 34	20 059,474 90	0,000 44
11	0	10	10	10	0	10	10	20 059,475 34	20 059,478 90	-0,003 56
11	0	10	11	10	0	10	11	20 059,488 17	20 059,487 21	0,000 96
10	3	7	9	9	3	7	9	20 151,365 11	20 151,365 19	-0,000 08
10	3	7	8	9	3	7	8	20 151,444 60	20 151,443 05	0,001 55
10	3	7	10	9	3	7	10	20 151,444 60	20 151,446 57	-0,001 97
10	4	6	9	9	4	6	9	20 280,773 51	20 280,771 93	0,001 58
10	4	6	10	9	4	6	10	20 280,919 88	20 280,919 26	0,000 62
10	4	6	8	9	4	6	8	20 280,925 09	20 280,926 13	-0,001 04
10	4	5	9	9	4	5	9	20 387,407 58	20 387,407 45	0,000 13
10	4	5	10	9	4	5	10	20 387,557 10	20 387,559 86	-0,002 76
10	4	5	8	9	4	5	8	20 387,557 10	20 387,567 19	-0,010 09
10	3	6	9	9	3	6	9	20 906,303 95	20 906,302 23	0,001 72
10	3	6	8	9	3	6	8	20 906,396 78	20 906,392 30	0,004 48
10	3	6	10	9	3	6	10	20 906,396 78	20 906,395 16	0,001 62
10	2	7	9	9	2	7	9	21 086,430 83	21 086,430 43	0,000 40
10	2	7	8	9	2	7	8	21 086,443 38	21 086,446 91	-0,003 53
10	2	7	10	9	2	7	10	21 086,457 91	21 086,458 77	-0,000 86
11	2	9	10	10	2	9	10	21 311,199 74	21 311,197 88	0,001 86
11	2	9	9	10	2	9	9	21 311,214 18	21 311,214 94	-0,000 76
11	2	9	11	10	2	9	11	21 311,225 33	21 311,224 37	0,000 96
11	1	9	9	10	1	9	9	21 679,728 01	21 679,733 70	-0,005 69
11	1	9	10	10	1	9	10	21 679,746 40	21 679,744 63	0,001 77
11	1	9	11	10	1	9	11	21 679,746 40	21 679,746 06	0,000 34
12	1	11	10	11	1	11	10	21 795,785 36	21 795,787 07	-0,001 71
12	1	11	11	11	1	11	11	21 795,785 36	21 795,788 37	-0,003 01
12	1	11	12	11	1	11	12	21 795,799 17	21 795,797 23	0,001 94
12	0	11	10	11	0	11	10	21 810,738 64	21 810,738 64	0,000 00
12	0	11	11	11	0	11	11	21 810,738 64	21 810,741 32	-0,002 68
12	0	11	12	11	0	11	12	21 810,750 36	21 810,748 93	0,001 43
11	3	8	10	10	3	8	10	22 117,307 69	22 117,307 33	0,000 36
11	3	8	9	10	3	8	9	22 117,365 06	22 117,362 53	0,002 53
11	3	8	11	10	3	8	11	22 117,365 06	22 117,367 34	-0,002 28
11	4	7	10	10	4	7	10	22 333,973 26	22 333,973 81	-0,000 55
11	4	7	11	10	4	7	11	22 334,087 09	22 334,085 01	0,002 08
11	4	7	9	10	4	7	9	22 334,087 09	22 334,087 33	-0,000 24

Tabelle D.3: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{ax}}^3$ -Konformer des Cyanocycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
3	1	3	4	2	1	2	3	8169,912 91	8169,911 80	0,001 11
3	1	3	3	2	1	2	2	8170,027 31	8170,027 52	-0,000 21
3	0	3	4	2	0	2	3	8311,387 63	8311,387 57	0,000 06
3	0	3	3	2	0	2	2	8311,689 02	8311,686 85	0,002 17
3	1	2	2	2	1	1	1	8853,433 22	8853,434 64	-0,001 42
3	1	2	4	2	1	1	3	8853,601 97	8853,602 48	-0,000 51
3	1	2	3	2	1	1	2	8853,708 38	8853,708 76	-0,000 38
3	1	2	3	2	0	2	2	9834,585 54	9834,587 16	-0,001 62
3	1	2	4	2	0	2	3	9835,446 95	9835,446 25	0,000 70
3	1	2	2	2	0	2	1	9835,811 25	9835,814 97	-0,003 72
3	2	1	2	2	1	1	1	10 213,360 81	10 213,362 97	-0,002 16
3	2	1	4	2	1	1	3	10 213,524 90	10 213,522 19	0,002 71
3	2	1	3	2	1	1	2	10 213,604 44	10 213,604 11	0,000 33
4	1	4	5	3	1	3	4	10 837,005 45	10 837,005 18	0,000 27
4	1	4	3	3	1	3	2	10 837,051 23	10 837,053 49	-0,002 26
4	1	4	4	3	1	3	3	10 837,115 02	10 837,114 92	0,000 10
4	0	4	3	3	0	3	2	10 919,841 32	10 919,842 75	-0,001 43
4	0	4	5	3	0	3	4	10 919,841 32	10 919,842 73	-0,001 41
4	0	4	4	3	0	3	3	10 920,068 82	10 920,070 08	-0,001 26
4	2	3	3	3	2	2	2	11 354,231 48	11 354,229 06	0,002 42
4	2	3	5	3	2	2	4	11 354,253 70	11 354,254 16	-0,000 46
4	2	3	4	3	2	2	3	11 354,350 64	11 354,351 63	-0,000 99
3	3	0	2	2	2	0	1	11 355,150 97	11 355,147 89	0,003 08
3	3	0	4	2	2	0	3	11 355,262 80	11 355,259 42	0,003 38
3	3	0	3	2	2	0	2	11 355,382 86	11 355,383 77	-0,000 91
3	3	1	3	2	2	1	2	11 411,209 16	11 411,210 48	-0,001 32
3	3	1	4	2	2	1	3	11 411,301 72	11 411,302 67	-0,000 95
4	1	3	3	3	1	2	2	11 689,357 66	11 689,358 56	-0,000 90
4	1	3	5	3	1	2	4	11 689,457 42	11 689,457 69	-0,000 27
4	1	3	4	3	1	2	3	11 689,651 19	11 689,652 07	-0,000 88
4	2	2	4	3	2	1	3	11 841,835 32	11 841,837 67	-0,002 35
4	2	2	5	3	2	1	4	11 841,958 42	11 841,960 41	-0,001 99
4	2	2	3	3	2	1	2	11 841,939 90	11 841,940 51	-0,000 61
4	2	2	4	3	1	2	3	13 201,733 10	13 201,733 02	0,000 08
4	2	2	3	3	1	2	2	13 201,864 84	13 201,868 84	-0,004 00
4	2	2	5	3	1	2	4	13 201,880 43	13 201,880 11	0,000 32
4	1	3	4	3	0	3	3	13 212,552 26	13 212,552 38	-0,000 12

Tabelle D.3 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
4	1	3	5	3	0	3	4	13 213,517 20	13 213,516 36	0,000 84
4	1	3	3	3	0	3	2	13 213,823 95	13 213,822 73	0,001 22
5	1	5	6	4	1	4	5	13 481,061 01	13 481,058 58	0,002 43
5	1	5	4	4	1	4	3	13 481,092 24	13 481,089 01	0,003 23
5	1	5	5	4	1	4	4	13 481,155 83	13 481,154 18	0,001 65
5	0	5	4	4	0	4	3	13 518,465 15	13 518,467 32	-0,002 17
5	0	5	6	4	0	4	5	13 518,450 86	13 518,451 37	-0,000 51
5	0	5	5	4	0	4	4	13 518,595 45	13 518,597 85	-0,002 40
4	2	3	4	3	1	3	3	13 779,040 95	13 779,040 60	0,000 35
4	2	3	5	3	1	3	4	13 779,771 25	13 779,767 34	0,003 91
5	2	4	4	4	2	3	3	14 108,206 76	14 108,206 14	0,000 62
5	2	4	6	4	2	3	5	14 108,224 45	14 108,224 55	-0,000 10
5	2	4	5	4	2	3	4	14 108,340 10	14 108,340 42	-0,000 32
4	3	1	3	3	2	1	2	14 146,973 14	14 146,971 97	0,001 17
4	3	1	5	3	2	1	4	14 147,079 39	14 147,078 49	0,000 90
4	3	1	4	3	2	1	3	14 147,294 19	14 147,292 76	0,001 43
4	3	1	3	3	2	1	3	14 147,718 04	14 147,719 19	-0,001 15
4	3	2	4	3	2	2	3	14 371,364 74	14 371,364 72	0,000 02
4	3	2	5	3	2	2	4	14 371,548 15	14 371,547 23	0,000 92
4	3	2	3	3	2	2	2	14 371,594 07	14 371,594 13	-0,000 06
5	3	3	4	4	3	2	3	14 393,996 25	14 393,998 97	-0,002 72
5	3	3	6	4	3	2	5	14 394,010 85	14 394,011 07	-0,000 22
5	3	3	5	4	3	2	4	14 394,026 76	14 394,022 45	0,004 31
5	1	4	4	4	1	3	3	14 410,031 00	14 410,029 68	0,001 32
5	1	4	6	4	1	3	5	14 410,101 18	14 410,101 10	0,000 08
5	1	4	5	4	1	3	4	14 410,364 19	14 410,363 89	0,000 30
5	3	2	5	4	3	1	4	14 626,964 45	14 626,966 02	-0,001 57
5	3	2	6	4	3	1	5	14 627,142 85	14 627,143 08	-0,000 23
5	3	2	4	4	3	1	3	14 627,158 42	14 627,161 00	-0,002 58
5	2	3	4	4	2	2	3	14 834,627 80	14 834,628 60	-0,000 80
5	2	3	5	4	2	2	4	14 834,663 00	14 834,660 32	0,002 68
5	2	3	6	4	2	2	5	14 834,663 00	14 834,664 01	-0,001 01
4	4	1	3	3	3	1	2	15 367,959 41	15 367,970 40	-0,010 99
4	4	1	4	3	3	1	3	15 367,968 09	15 367,973 55	-0,005 46
4	4	1	5	3	3	1	4	15 367,980 92	15 367,983 29	-0,002 37
6	2	4	6	5	3	2	5	15 637,390 10	15 637,396 58	-0,006 48
6	2	4	5	5	3	2	4	15 637,457 85	15 637,455 23	0,002 62
6	2	4	7	5	3	2	6	15 637,466 70	15 637,462 19	0,004 51
6	1	6	7	5	1	5	6	16 111,515 43	16 111,514 32	0,001 11
6	1	6	5	5	1	5	4	16 111,538 20	16 111,536 93	0,001 27

Tabelle D.3 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	1	6	6	5	1	5	5	16 111,595 64	16 111,593 03	0,002 61
6	0	6	7	5	0	5	6	16 126,067 92	16 126,067 67	0,000 25
6	0	6	5	5	0	5	4	16 126,087 79	16 126,086 31	0,001 48
6	0	6	6	5	0	5	5	16 126,161 80	16 126,164 45	-0,002 65
5	2	3	5	4	1	3	4	16 346,741 70	16 346,741 27	0,000 43
5	2	3	6	4	1	3	5	16 347,086 92	16 347,086 44	0,000 48
5	2	3	4	4	1	3	3	16 347,138 36	16 347,138 88	-0,000 52
5	1	4	5	4	0	4	4	16 702,845 30	16 702,846 19	-0,000 89
5	1	4	6	4	0	4	5	16 703,776 79	16 703,774 73	0,002 06
5	1	4	4	4	0	4	3	16 704,015 13	16 704,009 67	0,005 46
6	2	5	5	5	2	4	4	16 818,279 64	16 818,282 28	-0,002 64
6	2	5	7	5	2	4	6	16 818,297 59	16 818,295 82	0,001 77
6	2	5	6	5	2	4	5	16 818,419 11	16 818,420 05	-0,000 94
5	3	2	4	4	2	2	3	16 932,191 48	16 932,192 46	-0,000 98
5	3	2	6	4	2	2	5	16 932,261 78	16 932,261 17	0,000 61
5	3	2	5	4	2	2	4	16 932,421 52	16 932,421 10	0,000 42
6	1	5	5	5	1	4	4	17 027,029 40	17 027,030 21	-0,000 81
6	1	5	7	5	1	4	6	17 027,076 68	17 027,076 88	-0,000 20
6	1	5	6	5	1	4	5	17 027,338 35	17 027,338 50	-0,000 15
5	2	4	5	4	1	4	4	17 050,266 68	17 050,266 09	0,000 59
5	2	4	6	4	1	4	5	17 050,990 74	17 050,986 72	0,004 02
5	2	4	4	4	1	4	3	17 051,186 15	17 051,183 44	0,002 71
6	3	4	7	5	3	3	6	17 239,315 21	17 239,313 02	0,002 19
6	3	4	6	5	3	3	5	17 239,357 10	17 239,357 06	0,000 04
6	3	4	5	5	3	3	4	17 239,297 03	17 239,299 60	-0,002 57
6	4	3	6	5	4	2	5	17 330,824 53	17 330,818 97	0,005 56
6	4	3	7	5	4	2	6	17 330,851 06	17 330,849 97	0,001 09
6	4	3	5	5	4	2	4	17 330,851 06	17 330,847 75	0,003 31
6	4	2	6	5	4	1	5	17 402,426 89	17 402,427 95	-0,001 06
6	4	2	7	5	4	1	6	17 402,523 96	17 402,528 55	-0,004 59
6	4	2	5	5	4	1	4	17 402,540 17	17 402,537 00	0,003 17
5	3	3	5	4	2	3	4	17 411,036 02	17 411,035 54	0,000 48
5	3	3	6	4	2	3	5	17 411,304 90	17 411,304 13	0,000 77
5	3	3	4	4	2	3	3	17 411,363 79	17 411,364 04	-0,000 25
6	3	3	6	5	3	2	5	17 715,377 61	17 715,378 61	-0,001 00
6	3	3	7	5	3	2	6	17 715,526 77	17 715,529 08	-0,002 31
6	3	3	5	5	3	2	4	17 715,538 92	17 715,536 46	0,002 46
6	2	4	5	5	2	3	4	17 735,018 66	17 735,019 09	-0,000 43
6	2	4	7	5	2	3	6	17 735,058 48	17 735,059 36	-0,000 88
6	2	4	6	5	2	3	5	17 735,158 04	17 735,157 36	0,000 68

Tabelle D.3 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	4	1	4	4	3	1	3	18 194,736 17	18 194,734 31	0,001 86
5	4	1	6	4	3	1	5	18 194,774 94	18 194,771 75	0,003 19
5	4	1	5	4	3	1	4	18 194,866 47	18 194,866 42	0,000 05
5	4	2	5	4	3	2	4	18 266,592 57	18 266,593 07	-0,000 50
5	4	2	6	4	3	2	5	18 266,620 98	18 266,623 91	-0,002 93
5	4	2	4	4	3	2	3	18 266,620 98	18 266,620 42	0,000 56
7	2	5	6	6	3	3	5	18 433,441 54	18 433,442 02	-0,000 48
7	2	5	8	6	3	3	7	18 433,497 97	18 433,497 02	0,000 95
7	2	5	7	6	3	3	6	18 433,764 65	18 433,764 48	0,000 17
7	1	6	6	6	1	5	5	19 604,197 67	19 604,198 28	-0,000 61
7	1	6	8	6	1	5	7	19 604,220 65	19 604,223 35	-0,002 70
7	1	6	7	6	1	5	6	19 604,426 71	19 604,429 59	-0,002 88
6	2	4	6	5	1	4	5	19 671,535 49	19 671,534 75	0,000 74
6	2	4	7	5	1	4	6	19 672,045 48	19 672,044 70	0,000 78
6	2	4	5	5	1	4	4	19 672,129 07	19 672,128 29	0,000 78
6	3	3	5	5	2	3	4	19 813,100 12	19 813,100 31	-0,000 19
6	3	3	7	5	2	3	6	19 813,128 08	19 813,126 24	0,001 84
6	3	3	6	5	2	3	5	19 813,136 77	19 813,139 39	-0,002 62
7	3	5	6	6	3	4	5	20 040,254 52	20 040,250 45	0,004 07
7	3	5	8	6	3	4	7	20 040,263 36	20 040,264 16	-0,000 80
7	3	5	7	6	3	4	6	20 040,337 46	20 040,337 47	-0,000 01
6	1	5	6	5	0	5	5	20 211,588 66	20 211,586 84	0,001 82
6	1	5	7	5	0	5	6	20 212,407 01	20 212,400 24	0,006 77
6	1	5	5	5	0	5	4	20 212,564 40	20 212,572 56	-0,008 16
7	5	3	7	6	5	2	6	20 219,376 83	20 219,377 51	-0,000 68
7	5	3	8	6	5	2	7	20 219,409 60	20 219,415 99	-0,006 39
7	5	3	6	6	5	2	5	20 219,419 65	20 219,416 37	0,003 28
7	5	2	8	6	5	1	7	20 236,151 03	20 236,151 56	-0,000 53
7	5	2	6	6	5	1	5	20 236,151 03	20 236,154 21	-0,003 18
7	4	4	7	6	4	3	6	20 238,979 72	20 238,981 77	-0,002 05
7	4	4	8	6	4	3	7	20 238,997 30	20 238,994 28	0,003 02
7	4	4	6	6	4	3	5	20 238,997 30	20 238,990 06	0,007 24
6	2	5	7	5	1	5	6	20 388,223 53	20 388,223 96	-0,000 43
6	2	5	5	5	1	5	4	20 388,372 13	20 388,376 71	-0,004 58
7	4	3	7	6	4	2	6	20 444,054 19	20 444,053 25	0,000 94
7	4	3	8	6	4	2	7	20 444,191 79	20 444,194 47	-0,002 68
7	4	3	6	6	4	2	5	20 444,208 14	20 444,206 34	0,001 80
7	2	5	6	6	2	4	5	20 511,522 44	20 511,523 24	-0,000 80
7	2	5	8	6	2	4	7	20 511,564 12	20 511,563 90	0,000 22
7	2	5	7	6	2	4	6	20 511,746 48	20 511,746 51	-0,000 03

Tabelle D.3 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	3	4	6	5	2	4	5	20 542,050 92	20 542,052 17	-0,001 25
6	3	4	7	5	2	4	6	20 542,392 06	20 542,392 59	-0,000 53
6	3	4	5	5	2	4	4	20 542,457 47	20 542,457 50	-0,000 03
7	3	4	7	6	3	3	6	20 782,106 09	20 782,105 47	0,000 62
7	3	4	6	6	3	3	5	20 782,161 60	20 782,163 67	-0,002 07
7	3	4	8	6	3	3	7	20 782,173 58	20 782,170 68	0,002 90
8	2	6	9	7	3	4	8	20 809,385 22	20 809,386 18	-0,000 96
8	2	6	8	7	3	4	7	20 809,947 71	20 809,944 86	0,002 85
8	3	5	8	7	4	3	7	20 840,506 61	20 840,504 03	0,002 58
8	3	5	9	7	4	3	8	20 840,716 10	20 840,720 06	-0,003 96
6	4	2	5	5	3	2	4	20 970,109 90	20 970,110 31	-0,000 41
6	4	2	7	5	3	2	6	20 970,157 77	20 970,157 22	0,000 55
6	4	2	6	5	3	2	5	20 970,329 03	20 970,328 36	0,000 67
6	4	3	6	5	3	3	5	21 203,389 55	21 203,389 60	-0,000 05
6	4	3	7	5	3	3	6	21 203,460 56	21 203,462 81	-0,002 25
6	4	3	5	5	3	3	4	21 203,471 50	21 203,469 20	0,002 30
8	1	8	8	7	1	7	7	21 356,573 58	21 356,569 51	0,004 07
8	0	8	9	7	0	7	8	21 358,271 46	21 358,276 69	-0,005 23
8	0	8	7	7	0	7	6	21 358,292 17	21 358,291 44	0,000 73
8	0	8	8	7	0	7	7	21 358,331 99	21 358,329 43	0,002 56
8	2	7	7	7	2	6	6	22 137,577 11	22 137,578 91	-0,001 80
8	2	7	9	7	2	6	8	22 137,587 57	22 137,584 52	0,003 05
8	2	7	8	7	2	6	7	22 137,696 50	22 137,695 78	0,000 72
8	1	7	7	7	1	6	6	22 189,140 13	22 189,143 81	-0,003 68
8	1	7	9	7	1	6	8	22 189,157 77	22 189,155 52	0,002 25
8	1	7	8	7	1	6	7	22 189,304 25	22 189,306 06	-0,001 81
6	5	1	5	5	4	1	4	22 205,408 17	22 205,407 21	0,000 96
6	5	1	7	5	4	1	6	22 205,422 85	22 205,420 75	0,002 10
6	5	1	6	5	4	1	5	22 205,450 19	22 205,450 37	-0,000 18
6	5	2	5	5	4	2	4	22 221,429 64	22 221,434 88	-0,005 24
6	5	2	7	5	4	2	6	22 221,445 19	22 221,442 95	0,002 24
6	5	2	6	5	4	2	5	22 221,445 19	22 221,446 58	-0,001 39

Tabelle D.4: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{eq}}^3$ -Konformer des Cyanocycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	1	4	5	4	1	3	4	10 661,670 44	10 661,667 69	0,002 75

Tabelle D.4 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	1	4	4	4	1	3	3	10 661,700 81	10 661,700 78	0,000 03
5	1	4	6	4	1	3	5	10 661,748 68	10 661,747 88	0,000 80
6	1	6	6	5	1	5	5	11 209,277 31	11 209,276 88	0,000 43
6	1	6	5	5	1	5	4	11 209,295 12	11 209,292 11	0,003 01
6	1	6	7	5	1	5	6	11 209,327 51	11 209,327 96	-0,000 45
6	0	6	5	5	0	5	4	11 418,996 99	11 418,994 18	0,002 81
6	0	6	6	5	0	5	5	11 419,033 04	11 419,034 46	-0,001 42
6	0	6	7	5	0	5	6	11 419,041 55	11 419,040 96	0,000 59
6	2	5	6	5	2	4	5	12 051,740 53	12 051,740 15	0,000 38
6	2	5	5	5	2	4	4	12 051,910 32	12 051,908 50	0,001 82
6	2	5	7	5	2	4	6	12 051,910 32	12 051,909 61	0,000 71
6	1	5	6	5	1	4	5	12 686,572 99	12 686,573 90	-0,000 91
6	1	5	5	5	1	4	4	12 686,580 19	12 686,579 26	0,000 93
6	1	5	7	5	1	4	6	12 686,619 47	12 686,616 38	0,003 09
6	2	4	6	5	2	3	5	12 807,607 65	12 807,607 43	0,000 22
6	2	4	5	5	2	3	4	12 807,784 57	12 807,784 10	0,000 47
6	2	4	7	5	2	3	6	12 807,784 57	12 807,785 71	-0,001 14
7	1	7	7	6	1	6	6	13 016,663 63	13 016,666 25	-0,002 62
7	1	7	6	6	1	6	5	13 016,673 84	13 016,671 72	0,002 12
7	1	7	8	6	1	6	7	13 016,699 39	13 016,699 55	-0,000 16
7	0	7	6	6	0	6	5	13 160,536 85	13 160,536 73	0,000 12
7	0	7	7	6	0	6	6	13 160,560 28	13 160,561 17	-0,000 89
7	0	7	8	6	0	6	7	13 160,571 58	13 160,569 46	0,002 12
7	2	6	7	6	2	5	6	13 991,663 36	13 991,663 14	0,000 22
7	2	6	6	6	2	5	5	13 991,759 15	13 991,760 16	-0,001 01
7	2	6	8	6	2	5	7	13 991,769 40	13 991,769 90	-0,000 50
7	3	5	7	6	3	4	6	14 341,215 22	14 341,216 50	-0,001 28
7	3	5	8	6	3	4	7	14 341,454 72	14 341,454 42	0,000 30
7	3	5	6	6	3	4	5	14 341,474 66	14 341,475 73	-0,001 07
7	3	4	7	6	3	3	6	14 559,542 94	14 559,543 45	-0,000 51
7	3	4	8	6	3	3	7	14 559,794 48	14 559,793 81	0,000 67
7	3	4	6	6	3	3	5	14 559,813 04	14 559,816 50	-0,003 46
7	1	6	6	6	1	5	5	14 641,042 42	14 641,043 38	-0,000 96
7	1	6	7	6	1	5	6	14 641,056 47	14 641,051 72	0,004 75
7	1	6	8	6	1	5	7	14 641,072 38	14 641,072 45	-0,000 07
8	1	8	8	7	1	7	7	14 810,402 99	14 810,404 11	-0,001 12
8	1	8	7	7	1	7	6	14 810,402 99	14 810,405 40	-0,002 41
8	1	8	9	7	1	7	8	14 810,425 92	14 810,427 36	-0,001 44
8	0	8	7	7	0	7	6	14 901,557 84	14 901,553 60	0,004 24
8	0	8	8	7	0	7	7	14 901,564 46	14 901,568 05	-0,003 59

Tabelle D.4 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	0	8	9	7	0	7	8	14 901,579 73	14 901,577 78	0,001 95
7	2	5	7	6	2	4	6	15 026,955 47	15 026,955 16	0,000 31
7	2	5	6	6	2	4	5	15 027,047 91	15 027,053 37	-0,005 46
7	2	5	8	6	2	4	7	15 027,065 40	15 027,064 37	0,001 03
8	2	7	8	7	2	6	7	15 903,434 85	15 903,435 81	-0,000 96
8	2	7	7	7	2	6	6	15 903,493 62	15 903,494 96	-0,001 34
8	2	7	9	7	2	6	8	15 903,508 39	15 903,506 68	0,001 71
8	3	6	8	7	3	5	7	16 384,523 35	16 384,522 68	0,000 67
8	3	6	9	7	3	5	8	16 384,678 21	16 384,682 60	-0,004 39
8	3	6	7	7	3	5	6	16 384,689 98	16 384,688 71	0,001 27
8	1	7	7	7	1	6	6	16 514,643 29	16 514,639 90	0,003 39
8	1	7	8	7	1	6	7	16 514,649 68	16 514,655 13	-0,005 45
8	1	7	9	7	1	6	8	16 514,666 87	16 514,663 23	0,003 64
9	1	9	8	8	1	8	7	16 594,095 05	16 594,095 99	-0,000 94
9	1	9	9	8	1	8	8	16 594,095 05	16 594,096 44	-0,001 39
9	1	9	10	8	1	8	9	16 594,110 39	16 594,113 65	-0,003 26
9	0	9	8	8	0	8	7	16 648,695 09	16 648,699 40	-0,004 31
9	0	9	9	8	0	8	8	16 648,709 06	16 648,707 92	0,001 14
9	0	9	10	8	0	8	9	16 648,719 55	16 648,718 05	0,001 50
8	3	5	8	7	3	4	7	16 785,368 56	16 785,367 27	0,001 29
8	3	5	9	7	3	4	8	16 785,540 62	16 785,542 19	-0,001 57
8	3	5	7	7	3	4	6	16 785,554 25	16 785,549 65	0,004 60
8	2	6	8	7	2	5	7	17 206,084 35	17 206,085 12	-0,000 77
8	2	6	7	7	2	5	6	17 206,141 15	17 206,139 68	0,001 47
8	2	6	9	7	2	5	8	17 206,152 02	17 206,153 04	-0,001 02
9	2	8	9	8	2	7	8	17 786,689 89	17 786,689 03	0,000 86
9	2	8	8	8	2	7	7	17 786,723 41	17 786,726 46	-0,003 05
9	2	8	10	8	2	7	9	17 786,740 41	17 786,737 97	0,002 44
9	1	8	8	8	1	7	7	18 311,574 70	18 311,571 75	0,002 95
9	1	8	9	8	1	7	8	18 311,590 99	18 311,588 52	0,002 47
9	1	8	10	8	1	7	9	18 311,590 99	18 311,590 48	0,000 51
10	1	10	9	9	1	9	8	18 370,915 92	18 370,916 91	-0,000 99
10	1	10	10	9	1	9	9	18 370,915 92	18 370,917 97	-0,002 05
10	1	10	11	9	1	9	10	18 370,933 80	18 370,931 36	0,002 44
10	0	10	9	9	0	9	8	18 402,355 53	18 402,355 30	0,000 23
10	0	10	10	9	0	9	9	18 402,355 53	18 402,360 43	-0,004 90
10	0	10	11	9	0	9	10	18 402,374 14	18 402,370 20	0,003 94
9	3	7	9	8	3	6	8	18 409,712 87	18 409,715 83	-0,002 96
9	3	7	8	8	3	6	7	18 409,826 72	18 409,826 86	-0,000 14
9	3	7	10	8	3	6	9	18 409,826 72	18 409,827 50	-0,000 78

Tabelle D.4 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
9	3	6	9	8	3	5	8	19 057,956 67	19 057,956 89	-0,000 22
9	3	6	10	8	3	5	9	19 058,085 11	19 058,083 44	0,001 67
9	3	6	8	8	3	5	7	19 058,085 11	19 058,083 84	0,001 27
9	2	7	9	8	2	6	8	19 327,049 20	19 327,046 67	0,002 53
9	2	7	8	8	2	6	7	19 327,070 38	19 327,075 01	-0,004 63
9	2	7	10	8	2	6	9	19 327,087 91	19 327,088 14	-0,000 23
10	2	9	10	9	2	8	9	19 642,839 72	19 642,836 09	0,003 63
10	2	9	9	9	2	8	8	19 642,857 21	19 642,860 48	-0,003 27
10	2	9	11	9	2	8	10	19 642,873 37	19 642,871 05	0,002 32
10	1	9	9	9	1	8	8	20 053,545 14	20 053,547 30	-0,002 16
10	1	9	10	9	1	8	9	20 053,564 87	20 053,561 49	0,003 38
10	1	9	11	9	1	8	10	20 053,564 87	20 053,562 34	0,002 53
11	1	11	10	10	1	10	9	20 143,321 76	20 143,323 67	-0,001 91
11	1	11	11	10	1	10	10	20 143,321 76	20 143,324 85	-0,003 09
11	1	11	12	10	1	10	11	20 143,338 48	20 143,335 70	0,002 78
11	0	11	10	10	0	10	9	20 160,906 35	20 160,907 29	-0,000 94
11	0	11	11	10	0	10	10	20 160,906 35	20 160,910 48	-0,004 13
11	0	11	12	10	0	10	11	20 160,922 00	20 160,919 51	0,002 49
10	3	8	10	9	3	7	9	20 410,791 64	20 410,793 87	-0,002 23
10	3	8	9	9	3	7	8	20 410,872 88	20 410,870 29	0,002 59
10	3	8	11	9	3	7	10	20 410,872 88	20 410,873 95	-0,001 07
10	4	7	10	9	4	6	9	20 595,015 16	20 595,017 06	-0,001 90
10	4	7	11	9	4	6	10	20 595,160 96	20 595,164 57	-0,003 61
10	4	7	9	9	4	6	8	20 595,169 99	20 595,171 41	-0,001 42
10	4	6	10	9	4	5	9	20 757,222 26	20 757,218 35	0,003 91
10	4	6	11	9	4	5	10	20 757,375 72	20 757,373 76	0,001 96
10	4	6	9	9	4	5	8	20 757,384 39	20 757,381 28	0,003 11
10	3	7	10	9	3	6	9	21 350,468 59	21 350,467 18	0,001 41
10	3	7	9	9	3	6	8	21 350,559 47	21 350,555 85	0,003 62
10	3	7	11	9	3	6	10	21 350,559 47	21 350,559 00	0,000 47
10	2	8	10	9	2	7	9	21 375,736 32	21 375,741 79	-0,005 47
10	2	8	9	9	2	7	8	21 375,751 04	21 375,753 06	-0,002 02
10	2	8	11	9	2	7	10	21 375,764 93	21 375,765 54	-0,000 61
11	2	10	11	10	2	9	10	21 474,889 58	21 474,887 90	0,001 68
11	2	10	10	10	2	9	9	21 474,905 29	21 474,904 24	0,001 05
11	2	10	12	10	2	9	11	21 474,918 76	21 474,913 70	0,005 06
11	1	10	10	10	1	9	9	21 770,202 04	21 770,204 71	-0,002 67
11	1	10	11	10	1	9	10	21 770,218 52	21 770,214 29	0,004 23
11	1	10	12	10	1	9	11	21 770,218 52	21 770,216 82	0,001 70
12	1	12	11	11	1	11	10	21 913,038 10	21 913,040 06	-0,001 96

Tabelle D.4 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
12	1	12	12	11	1	11	11	21 913,038 10	21 913,041 15	-0,003 05
12	1	12	13	11	1	11	12	21 913,051 95	21 913,050 21	0,001 74
12	0	12	11	11	0	11	10	21 922,658 91	21 922,660 64	-0,001 73
12	0	12	12	11	0	11	11	21 922,658 91	21 922,662 73	-0,003 82
12	0	12	13	11	0	11	12	21 922,673 31	21 922,670 88	0,002 43
11	3	9	11	10	3	8	10	22 383,180 25	22 383,182 48	-0,002 23
11	3	9	10	10	3	8	9	22 383,235 98	22 383,236 03	-0,000 05
11	3	9	12	10	3	8	11	22 383,241 02	22 383,240 99	0,000 03

Tabelle D.5: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das TC<sub>ax</sub><sup>4</sup>-Konformer des Cyano-cycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	2	3	1	5	4	2	2	1	4	12 832,026 08	12 832,026 83	-0,000 75
5	2	3	1	6	4	2	2	1	5	12 832,182 09	12 832,183 43	-0,001 34
5	2	3	1	4	4	2	2	1	3	12 832,191 54	12 832,188 99	0,002 55
5	2	3	0	5	4	2	2	0	4	12 832,574 06	12 832,574 52	-0,000 46
5	2	3	0	6	4	2	2	0	5	12 832,727 86	12 832,727 59	0,000 27
5	2	3	0	4	4	2	2	0	3	12 832,727 86	12 832,731 93	-0,004 07
4	2	2	0	3	3	1	2	0	2	13 073,726 45	13 073,724 75	0,001 70
4	2	2	0	5	3	1	2	0	4	13 073,838 44	13 073,835 56	0,002 88
4	2	2	0	4	3	1	2	0	3	13 074,019 97	13 074,019 33	0,000 64
4	2	2	1	3	3	1	2	1	2	13 079,888 00	13 079,889 58	-0,001 58
4	2	2	1	5	3	1	2	1	4	13 080,003 00	13 080,001 47	0,001 53
4	2	2	1	4	3	1	2	1	3	13 080,192 15	13 080,190 82	0,001 33
6	1	6	0	7	5	1	5	0	6	14 022,090 97	14 022,092 08	-0,001 11
6	1	6	0	5	5	1	5	0	4	14 022,104 30	14 022,101 31	0,002 99
6	1	6	0	6	5	1	5	0	5	14 022,137 05	14 022,137 05	0,000 00
6	1	6	1	7	5	1	5	1	6	14 023,056 03	14 023,057 42	-0,001 39
6	1	6	1	5	5	1	5	1	4	14 023,069 52	14 023,066 86	0,002 66
6	1	6	1	6	5	1	5	1	5	14 023,100 90	14 023,101 42	-0,000 52
6	0	6	0	5	5	0	5	0	4	14 125,150 31	14 125,152 83	-0,002 52
6	0	6	0	7	5	0	5	0	6	14 125,161 76	14 125,159 63	0,002 13
6	0	6	0	6	5	0	5	0	5	14 125,270 51	14 125,271 40	-0,000 89
6	0	6	1	5	5	0	5	1	4	14 126,548 13	14 126,550 52	-0,002 39
6	0	6	1	7	5	0	5	1	6	14 126,559 56	14 126,557 25	0,002 31
6	0	6	1	6	5	0	5	1	5	14 126,668 17	14 126,668 65	-0,000 48
6	2	5	0	5	5	2	4	0	4	14 732,777 61	14 732,781 29	-0,003 68

Tabelle D.5 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	2	5	0	7	5	2	4	0	6	14 732,790 06	14 732,788 22	0,001 84
6	2	5	0	6	5	2	4	0	5	14 732,812 74	14 732,813 73	-0,000 99
6	2	5	1	5	5	2	4	1	4	14 733,243 05	14 733,246 45	-0,003 40
6	2	5	1	7	5	2	4	1	6	14 733,254 58	14 733,252 86	0,001 72
6	2	5	1	6	5	2	4	1	5	14 733,274 32	14 733,276 57	-0,002 25
6	1	5	0	5	5	1	4	0	4	15 200,158 04	15 200,157 19	0,000 85
6	1	5	0	7	5	1	4	0	6	15 200,199 00	15 200,197 23	0,001 77
6	1	5	0	6	5	1	4	0	5	15 200,316 70	15 200,314 96	0,001 74
6	1	5	1	5	5	1	4	1	4	15 201,139 89	15 201,138 57	0,001 32
6	1	5	1	7	5	1	4	1	6	15 201,179 75	15 201,178 47	0,001 28
6	1	5	1	6	5	1	4	1	5	15 201,296 41	15 201,295 68	0,000 73
6	2	4	1	6	5	2	3	1	5	15 475,268 29	15 475,269 07	-0,000 78
6	2	4	1	5	5	2	3	1	4	15 475,342 37	15 475,343 69	-0,001 32
6	2	4	1	7	5	2	3	1	6	15 475,355 35	15 475,352 21	0,003 14
6	2	4	0	6	5	2	3	0	5	15 475,602 36	15 475,600 51	0,001 85
6	2	4	0	5	5	2	3	0	4	15 475,670 55	15 475,672 60	-0,002 05
6	2	4	0	7	5	2	3	0	6	15 475,683 25	15 475,681 66	0,001 59
7	0	7	0	8	6	0	6	0	7	16 357,758 57	16 357,758 59	-0,000 02
7	0	7	0	7	6	0	6	0	6	16 357,850 25	16 357,849 07	0,001 18
7	0	7	1	8	6	0	6	1	7	16 363,148 66	16 363,148 47	0,000 19
7	0	7	1	7	6	0	6	1	6	16 363,227 30	16 363,228 04	-0,000 74
7	2	6	0	6	6	2	5	0	5	17 112,169 93	17 112,172 44	-0,002 51
7	2	6	0	8	6	2	5	0	7	17 112,182 48	17 112,179 90	0,002 58
7	2	6	0	7	6	2	5	0	6	17 112,222 39	17 112,222 87	-0,000 48
7	2	6	1	6	6	2	5	1	5	17 112,858 24	17 112,861 04	-0,002 80
7	2	6	1	8	6	2	5	1	7	17 112,870 66	17 112,868 23	0,002 43
7	2	6	1	7	6	2	5	1	6	17 112,909 84	17 112,910 07	-0,000 23
7	3	5	1	7	6	3	4	1	6	17 477,718 80	17 477,718 43	0,000 37
7	3	5	1	8	6	3	4	1	7	17 477,755 26	17 477,754 86	0,000 40
7	3	5	0	7	6	3	4	0	6	17 478,323 82	17 478,321 93	0,001 89
7	3	5	0	8	6	3	4	0	7	17 478,354 74	17 478,354 73	0,000 01
7	1	6	0	6	6	1	5	0	5	17 544,601 70	17 544,601 07	0,000 63
7	1	6	0	8	6	1	5	0	7	17 544,633 49	17 544,633 51	-0,000 02
7	1	6	0	7	6	1	5	0	6	17 544,779 90	17 544,779 89	0,000 01
7	1	6	1	6	6	1	5	1	5	17 546,143 03	17 546,142 80	0,000 23
7	1	6	1	8	6	1	5	1	7	17 546,175 55	17 546,175 17	0,000 38
7	1	6	1	7	6	1	5	1	6	17 546,320 72	17 546,321 28	-0,000 56
7	3	4	1	7	6	3	3	1	6	17 782,744 10	17 782,743 78	0,000 32
7	3	4	1	8	6	3	3	1	7	17 782,898 03	17 782,896 08	0,001 95
7	3	4	1	6	6	3	3	1	5	17 782,911 56	17 782,909 32	0,002 24

Tabelle D.5 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
7	3	4	0	7	6	3	3	0	6	17 784,382 46	17 784,380 50	0,001 96
7	3	4	0	8	6	3	3	0	7	17 784,530 50	17 784,529 21	0,001 29
7	3	4	0	6	6	3	3	0	5	17 784,544 28	17 784,541 65	0,002 63
6	2	4	0	6	5	1	4	0	5	18 318,776 85	18 318,777 07	-0,000 22
6	2	4	0	5	5	1	4	0	4	18 318,934 71	18 318,940 49	-0,005 78
6	2	4	0	7	5	1	4	0	6	18 318,934 71	18 318,934 13	0,000 58
6	2	4	1	6	5	1	4	1	5	18 323,284 30	18 323,283 74	0,000 56
6	2	4	1	5	5	1	4	1	4	18 323,439 05	18 323,444 30	-0,005 25
6	2	4	1	7	5	1	4	1	6	18 323,439 05	18 323,438 31	0,000 74
8	2	7	0	7	7	2	6	0	6	19 463,445 27	19 463,437 95	0,007 32
8	2	7	0	9	7	2	6	0	8	19 463,451 11	19 463,444 78	0,006 33
8	2	7	0	8	7	2	6	0	7	19 463,499 67	19 463,497 84	0,001 83
8	2	7	1	7	7	2	6	1	6	19 464,364 14	19 464,363 71	0,000 43
8	2	7	1	9	7	2	6	1	8	19 464,373 58	19 464,370 38	0,003 20
8	2	7	1	8	7	2	6	1	7	19 464,424 30	19 464,422 70	0,001 60
8	1	7	0	7	7	1	6	0	6	19 816,200 57	19 816,202 24	-0,001 67
8	1	7	0	9	7	1	6	0	8	19 816,227 08	19 816,227 31	-0,000 23
8	1	7	0	8	7	1	6	0	7	19 816,380 69	19 816,380 76	-0,000 07
8	1	7	1	7	7	1	6	1	6	19 818,248 29	19 818,248 18	0,000 11
8	1	7	1	9	7	1	6	1	8	19 818,273 61	19 818,273 23	0,000 38
8	1	7	1	8	7	1	6	1	7	19 818,426 46	19 818,426 63	-0,000 17
8	3	5	1	8	7	3	4	1	7	20 475,071 84	20 475,069 08	0,002 76
8	3	5	1	9	7	3	4	1	8	20 475,203 77	20 475,200 22	0,003 55
8	3	5	1	7	7	3	4	1	6	20 475,211 75	20 475,207 25	0,004 50
8	3	5	0	8	7	3	4	0	7	20 476,379 71	20 476,374 89	0,004 82
8	3	5	0	9	7	3	4	0	8	20 476,507 61	20 476,504 11	0,003 50
8	3	5	0	7	7	3	4	0	6	20 476,514 87	20 476,510 77	0,004 10
8	2	6	0	7	7	2	5	0	6	20 624,454 13	20 624,454 62	-0,000 49
8	2	6	0	9	7	2	5	0	8	20 624,471 14	20 624,472 07	-0,000 93
8	2	6	0	8	7	2	5	0	7	20 624,499 36	20 624,500 73	-0,001 37
8	2	6	1	7	7	2	5	1	6	20 624,947 29	20 624,946 23	0,001 06
8	2	6	1	9	7	2	5	1	8	20 624,962 05	20 624,963 53	-0,001 48
8	2	6	1	8	7	2	5	1	7	20 624,989 49	20 624,991 31	-0,001 82
9	1	9	0	8	8	1	8	0	7	20 837,380 15	20 837,382 55	-0,002 40
9	1	9	0	10	8	1	8	0	9	20 837,380 15	20 837,377 72	0,002 43
9	1	9	0	9	8	1	8	0	8	20 837,411 82	20 837,411 69	0,000 13
9	1	9	1	8	8	1	8	1	7	20 838,430 32	20 838,433 58	-0,003 26
9	1	9	1	10	8	1	8	1	9	20 838,430 32	20 838,428 84	0,001 48
9	1	9	1	9	8	1	8	1	8	20 838,464 27	20 838,463 59	0,000 68
9	0	9	0	8	8	0	8	0	7	20 853,347 76	20 853,350 38	-0,002 62

Tabelle D.5 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
9	0	9	0	10	8	0	8	0	9	20 853,347 76	20 853,346 63	0,001 13
9	0	9	0	9	8	0	8	0	8	20 853,386 65	20 853,388 42	-0,001 77
9	0	9	1	8	8	0	8	1	7	20 854,529 71	20 854,532 85	-0,003 14
9	0	9	1	10	8	0	8	1	9	20 854,529 71	20 854,529 20	0,000 51
9	0	9	1	9	8	0	8	1	8	20 854,571 02	20 854,571 87	-0,000 85
7	2	5	0	7	6	1	5	0	6	21 198,104 63	21 198,106 18	-0,001 55
7	2	5	0	8	6	1	5	0	7	21 198,403 14	21 198,401 94	0,001 20
7	2	5	0	6	6	1	5	0	5	21 198,429 94	21 198,433 27	-0,003 33
7	2	5	1	7	6	1	5	1	6	21 201,629 51	21 201,630 33	-0,000 82
7	2	5	1	8	6	1	5	1	7	21 201,926 56	21 201,924 34	0,002 22
7	2	5	1	6	6	1	5	1	5	21 201,950 45	21 201,955 44	-0,004 99
9	2	8	0	8	8	2	7	0	7	21 788,634 02	21 788,636 62	-0,002 60
9	2	8	0	10	8	2	7	0	9	21 788,644 80	21 788,642 44	0,002 36
9	2	8	0	9	8	2	7	0	8	21 788,700 29	21 788,700 18	0,000 11
9	2	8	1	8	8	2	7	1	7	21 789,807 79	21 789,809 59	-0,001 80
9	2	8	1	10	8	2	7	1	9	21 789,818 13	21 789,815 31	0,002 82
9	2	8	1	9	8	2	7	1	8	21 789,873 22	21 789,872 53	0,000 69
9	1	8	0	8	8	1	7	0	7	22 042,677 71	22 042,678 01	-0,000 30
9	1	8	0	10	8	1	7	0	9	22 042,695 52	22 042,695 78	-0,000 26
9	1	8	0	9	8	1	7	0	8	22 042,834 65	22 042,834 47	0,000 18
9	1	8	1	8	8	1	7	1	7	22 045,009 71	22 045,008 14	0,001 57
9	1	8	1	10	8	1	7	1	9	22 045,026 05	22 045,025 91	0,000 14
9	1	8	1	9	8	1	7	1	8	22 045,164 45	22 045,164 69	-0,000 24
5	1	5	0	6	4	1	4	0	5	11 728,491 46	11 728,492 16	-0,000 70
5	1	5	0	5	4	1	4	0	4	11 728,534 01	11 728,534 37	-0,000 36
5	1	5	1	6	4	1	4	1	5	11 729,035 98	11 729,036 25	-0,000 27
5	1	5	1	4	4	1	4	1	3	11 729,053 12	11 729,051 57	0,001 55
5	1	5	1	5	4	1	4	1	4	11 729,076 69	11 729,077 61	-0,000 92
5	0	5	0	6	4	0	4	0	5	11 887,842 67	11 887,841 24	0,001 43
5	0	5	0	5	4	0	4	0	4	11 887,987 65	11 887,987 76	-0,000 11
5	0	5	1	6	4	0	4	1	5	11 888,847 88	11 888,847 44	0,000 44
5	0	5	1	5	4	0	4	1	4	11 888,992 29	11 888,994 05	-0,001 76
5	2	4	0	6	4	2	3	0	5	12 325,703 13	12 325,703 92	-0,000 79
5	2	4	1	5	4	2	3	1	4	12 325,898 69	12 325,899 06	-0,000 37
5	2	4	1	6	4	2	3	1	5	12 325,907 89	12 325,906 35	0,001 54
5	1	4	0	4	4	1	3	0	3	12 776,592 53	12 776,593 79	-0,001 26
5	1	4	0	6	4	1	3	0	5	12 776,646 87	12 776,644 52	0,002 35
5	1	4	0	5	4	1	3	0	4	12 776,720 83	12 776,721 67	-0,000 84
5	1	4	1	4	4	1	3	1	3	12 777,128 48	12 777,129 65	-0,001 17
5	1	4	1	6	4	1	3	1	5	12 777,180 63	12 777,180 09	0,000 54

Tabelle D.5 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	1	4	1	5	4	1	3	1	4	12 777,256 28	12 777,256 38	-0,000 10
6	3	4	1	6	5	3	3	1	5	14 986,668 49	14 986,667 63	0,000 86
6	3	4	1	7	5	3	3	1	6	14 986,738 01	14 986,739 32	-0,001 31
6	3	4	1	5	5	3	3	1	4	14 986,748 91	14 986,747 13	0,001 78
6	3	4	0	6	5	3	2	1	5	14 992,904 98	14 992,904 38	0,000 60
6	3	4	0	7	5	3	2	1	6	14 992,961 93	14 992,960 01	0,001 92
6	3	4	0	5	5	3	2	1	4	14 992,961 93	14 992,964 17	-0,002 24
6	3	3	1	6	5	3	3	0	5	15 127,613 74	15 127,614 14	-0,000 40
6	3	3	1	7	5	3	3	0	6	15 127,791 86	15 127,789 81	0,002 05
6	3	3	1	5	5	3	3	0	4	15 127,811 14	15 127,813 04	-0,001 90
6	3	3	0	6	5	3	2	0	5	15 134,430 90	15 134,431 14	-0,000 24
6	3	3	0	7	5	3	2	0	6	15 134,591 41	15 134,590 83	0,000 58
6	3	3	0	5	5	3	2	0	4	15 134,611 53	15 134,610 42	0,001 11
7	1	7	0	8	6	1	6	0	7	16 302,137 80	16 302,137 31	0,000 49
7	1	7	0	6	6	1	6	0	5	16 302,146 10	16 302,144 09	0,002 01
7	1	7	0	7	6	1	6	0	6	16 302,179 82	16 302,180 28	-0,000 46
7	1	7	1	8	6	1	6	1	7	16 307,198 33	16 307,199 87	-0,001 54
7	1	7	1	6	6	1	6	1	5	16 307,209 99	16 307,208 28	0,001 71
7	1	7	1	7	6	1	6	1	6	16 307,230 93	16 307,231 59	-0,000 66
7	2	5	1	7	6	2	4	1	6	18 079,641 36	18 079,642 27	-0,000 91
7	2	5	0	7	6	2	4	0	6	18 079,641 36	18 079,644 08	-0,002 72
7	2	5	1	6	6	2	4	1	5	18 079,652 58	18 079,649 71	0,002 87
7	2	5	0	6	6	2	4	0	5	18 079,652 58	18 079,649 96	0,002 62
7	2	5	1	8	6	2	4	1	7	18 079,665 47	18 079,664 50	0,000 97
7	2	5	0	8	6	2	4	0	7	18 079,665 47	18 079,665 03	0,000 44
8	1	8	0	9	7	1	7	0	8	18 572,751 75	18 572,751 37	0,000 38
8	1	8	0	7	7	1	7	0	6	18 572,759 31	18 572,756 92	0,002 39
8	1	8	0	8	7	1	7	0	7	18 572,791 27	18 572,790 17	0,001 10
8	1	8	1	9	7	0	7	0	8	18 581,445 64	18 581,445 90	-0,000 26
8	0	8	0	9	7	1	7	1	8	18 596,966 50	18 596,965 45	0,001 05
8	0	8	1	9	7	0	7	1	8	18 605,877 88	18 605,876 59	0,001 29
8	0	8	1	8	7	0	7	1	7	18 605,932 53	18 605,933 78	-0,001 25
8	3	6	0	8	7	3	5	0	7	19 950,489 23	19 950,493 24	-0,004 01
8	3	6	0	7	7	3	5	0	6	19 950,499 95	19 950,498 20	0,001 75
8	3	6	0	9	7	3	5	0	8	19 950,499 95	19 950,501 47	-0,001 52
8	3	6	1	8	7	3	5	1	7	19 950,615 25	19 950,620 09	-0,004 84
8	3	6	1	7	7	3	5	1	6	19 950,629 11	19 950,627 20	0,001 91
8	3	6	1	9	7	3	5	1	8	19 950,629 11	19 950,630 11	-0,001 00
8	4	5	1	8	7	4	4	1	7	20 041,654 95	20 041,655 97	-0,001 02
8	4	5	1	9	7	4	4	1	8	20 041,728 79	20 041,724 75	0,004 04

Tabelle D.5 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	4	4	1	9	7	4	3	1	8	20 053,779 72	20 053,778 33	0,001 39
8	4	5	0	8	7	4	4	0	7	20 089,515 04	20 089,512 85	0,002 19
8	4	5	0	9	7	4	4	0	8	20 089,622 86	20 089,622 88	-0,000 02
8	4	5	0	7	7	4	4	0	6	20 089,640 31	20 089,633 45	0,006 86
8	4	4	0	8	7	4	3	0	7	20 101,956 28	20 101,954 11	0,002 17
8	4	4	0	9	7	4	3	0	8	20 102,060 88	20 102,060 67	0,000 21
9	3	7	0	8	8	3	6	0	7	22 398,013 97	22 398,018 90	-0,004 93
9	3	7	0	10	8	3	6	0	9	22 398,021 70	22 398,023 73	-0,002 03
9	3	7	0	9	8	3	6	0	8	22 398,037 28	22 398,035 66	0,001 62
9	3	7	1	8	8	3	6	1	7	22 398,437 60	22 398,443 42	-0,005 82
9	3	7	1	10	8	3	6	1	9	22 398,443 41	22 398,448 04	-0,004 63
9	3	7	1	9	8	3	6	1	8	22 398,459 09	22 398,458 78	0,000 31
4	2	2	1	4	3	2	1	1	3	10 180,468 61	10 180,474 29	-0,005 68
4	2	2	1	5	3	2	1	1	4	10 180,725 33	10 180,721 76	0,003 57
4	2	2	0	4	3	2	1	0	3	10 181,992 37	10 181,990 03	0,002 34
4	2	2	0	5	3	2	1	0	4	10 182,225 71	10 182,225 78	-0,000 07
4	1	3	0	3	3	1	2	0	2	10 286,593 12	10 286,595 01	-0,001 89
4	1	3	0	5	3	1	2	0	4	10 286,666 11	10 286,666 16	-0,000 05
4	1	3	0	4	3	1	2	0	3	10 286,697 84	10 286,695 63	0,002 21
4	1	3	1	3	3	1	2	1	2	10 286,846 67	10 286,848 31	-0,001 64
4	1	3	1	5	3	1	2	1	4	10 286,921 44	10 286,918 70	0,002 74
4	1	3	1	4	3	1	2	1	3	10 286,947 19	10 286,946 60	0,000 59

Tabelle D.6: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das  $\text{TC}_{\text{eq}}^4$ -Konformer des Cyanocycloheptanmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	0	8	1	7	7	0	7	1	6	14 812,481 68	14 812,481 56	0,000 12
8	0	8	1	9	7	0	7	1	8	14 812,499 80	14 812,503 74	-0,003 94
8	0	8	1	8	7	0	7	1	7	14 812,511 87	14 812,510 23	0,001 64
8	0	8	0	7	7	0	7	0	6	14 813,043 28	14 813,042 13	0,001 15
8	0	8	0	9	7	0	7	0	8	14 813,061 49	14 813,064 31	-0,002 82
8	0	8	0	8	7	0	7	0	7	14 813,073 15	14 813,070 79	0,002 36
9	3	7	1	9	8	3	6	1	8	17 897,795 35	17 897,796 38	-0,001 03
9	3	7	1	8	8	3	6	1	7	17 897,896 58	17 897,897 43	-0,000 85
9	3	7	1	10	8	3	6	1	9	17 897,896 58	17 897,897 98	-0,001 40
9	3	7	0	9	8	3	6	0	8	17 898,111 62	17 898,114 36	-0,002 74
9	3	7	0	8	8	3	6	0	7	17 898,212 95	17 898,215 42	-0,002 47

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
9	3	7	0	10	8	3	6	0	9	17 898,212 95	17 898,215 96	-0,003 01
7	0	7	1	6	6	0	6	1	5	13 076,450 83	13 076,451 71	-0,000 88
7	0	7	1	8	6	0	6	1	7	13 076,480 83	13 076,482 09	-0,001 26
7	0	7	1	7	6	0	6	1	6	13 076,492 56	13 076,492 05	0,000 51
7	0	7	0	6	6	0	6	0	5	13 076,922 98	13 076,922 65	0,000 33
7	0	7	0	8	6	0	6	0	7	13 076,953 08	13 076,953 04	0,000 04
7	0	7	0	7	6	0	6	0	6	13 076,964 90	13 076,962 99	0,001 91
8	2	6	1	8	7	2	5	1	7	16 559,013 23	16 559,014 36	-0,001 13
8	2	6	1	7	7	2	5	1	6	16 559,075 71	16 559,075 78	-0,000 07
8	2	6	1	9	7	2	5	1	8	16 559,087 82	16 559,087 37	0,000 45
8	2	6	0	8	7	2	5	0	7	16 559,145 06	16 559,149 33	-0,004 27
8	2	6	0	7	7	2	5	0	6	16 559,217 52	16 559,210 77	0,006 75
8	2	6	0	9	7	2	5	0	8	16 559,217 52	16 559,222 36	-0,004 84
7	2	6	1	7	6	2	5	1	6	13 687,094 42	13 687,094 27	0,000 15
7	2	6	1	6	6	2	5	1	5	13 687,176 35	13 687,177 67	-0,001 32
7	2	6	1	8	6	2	5	1	7	13 687,187 04	13 687,186 68	0,000 36
7	2	6	0	7	6	2	5	0	6	13 687,404 41	13 687,406 05	-0,001 64
7	2	6	0	6	6	2	5	0	5	13 687,488 57	13 687,489 46	-0,000 89
7	2	6	0	8	6	2	5	0	7	13 687,498 97	13 687,498 46	0,000 51
7	1	7	1	7	6	1	6	1	6	12 879,466 07	12 879,467 16	-0,001 09
7	1	7	1	6	6	1	6	1	5	12 879,466 07	12 879,468 81	-0,002 74
7	1	7	1	8	6	1	6	1	7	12 879,488 87	12 879,491 99	-0,003 12
7	1	7	0	7	6	1	6	0	6	12 879,922 98	12 879,923 20	-0,000 22
7	1	7	0	6	6	1	6	0	5	12 879,922 98	12 879,924 85	-0,001 87
7	1	7	0	8	6	1	6	0	7	12 879,946 12	12 879,948 04	-0,001 92
8	1	8	1	7	7	1	7	1	6	14 670,135 67	14 670,136 34	-0,000 67
8	1	8	1	8	7	1	7	1	7	14 670,135 67	14 670,139 02	-0,003 35
8	1	8	1	9	7	1	7	1	8	14 670,151 13	14 670,154 72	-0,003 59
8	1	8	0	7	7	1	7	0	6	14 670,676 60	14 670,676 11	0,000 49
8	1	8	0	8	7	1	7	0	7	14 670,676 60	14 670,678 78	-0,002 18
8	1	8	0	9	7	1	7	0	8	14 670,692 49	14 670,694 49	-0,002 00
8	3	6	1	8	7	3	5	1	7	15 911,922 41	15 911,921 92	0,000 49
8	3	6	1	9	7	3	5	1	8	15 912,065 60	15 912,066 97	-0,001 37
8	3	6	1	7	7	3	5	1	6	15 912,074 07	15 912,072 51	0,001 56
8	3	6	0	8	7	3	5	0	7	15 912,197 96	15 912,199 27	-0,001 31
8	3	6	0	9	7	3	5	0	8	15 912,339 90	15 912,344 33	-0,004 43
8	3	6	0	7	7	3	5	0	6	15 912,347 17	15 912,349 87	-0,002 70
9	1	9	1	8	8	1	8	1	7	16 450,932 01	16 450,932 45	-0,000 44
9	1	9	1	9	8	1	8	1	8	16 450,932 01	16 450,936 93	-0,004 92
9	1	9	1	10	8	1	8	1	9	16 450,948 66	16 450,947 27	0,001 39

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
9	1	9	0	8	8	1	8	0	7	16 451,581 49	16 451,579 32	0,002 17
9	1	9	0	9	8	1	8	0	8	16 451,581 49	16 451,583 79	-0,002 30
9	1	9	0	10	8	1	8	0	9	16 451,597 09	16 451,594 14	0,002 95
9	0	9	1	8	8	0	8	1	7	16 547,630 15	16 547,632 05	-0,001 90
9	0	9	1	9	8	0	8	1	8	16 547,648 31	16 547,652 12	-0,003 81
9	0	9	1	10	8	0	8	1	9	16 547,648 31	16 547,648 85	-0,000 54
9	0	9	0	8	8	0	8	0	7	16 548,299 38	16 548,299 69	-0,000 31
9	0	9	0	9	8	0	8	0	8	16 548,317 56	16 548,319 74	-0,002 18
9	0	9	0	10	8	0	8	0	9	16 548,317 56	16 548,316 49	0,001 07
9	2	8	1	9	8	2	7	1	8	17 466,037 29	17 466,035 10	0,002 19
9	2	8	1	8	8	2	7	1	7	17 466,064 81	17 466,063 94	0,000 87
9	2	8	1	10	8	2	7	1	9	17 466,076 74	17 466,074 54	0,002 20
9	2	8	0	9	8	2	7	0	8	17 466,476 52	17 466,473 66	0,002 86
9	2	8	0	8	8	2	7	0	7	17 466,502 34	17 466,502 50	-0,000 16
9	2	8	0	10	8	2	7	0	9	17 466,515 78	17 466,513 10	0,002 68
9	1	8	1	8	8	1	7	1	7	18 063,144 55	18 063,144 28	0,000 27
9	1	8	1	10	8	1	7	1	9	18 063,162 07	18 063,163 19	-0,001 12
9	1	8	1	9	8	1	7	1	8	18 063,174 13	18 063,172 43	0,001 70
9	1	8	0	8	8	1	7	0	7	18 063,562 97	18 063,562 55	0,000 42
9	1	8	0	10	8	1	7	0	9	18 063,580 30	18 063,581 46	-0,001 16
9	1	8	0	9	8	1	7	0	8	18 063,592 79	18 063,590 69	0,002 10
10	2	8	1	10	9	2	7	1	9	20 724,738 22	20 724,739 98	-0,001 76
10	2	8	1	9	9	2	7	1	8	20 724,752 81	20 724,756 16	-0,003 35
10	2	8	1	11	9	2	7	1	10	20 724,764 22	20 724,767 58	-0,003 36
10	2	8	0	10	9	2	7	0	9	20 724,963 17	20 724,968 55	-0,005 38
10	2	8	0	9	9	2	7	0	8	20 724,975 81	20 724,984 74	-0,008 93
10	2	8	0	11	9	2	7	0	10	20 724,989 83	20 724,996 15	-0,006 32
10	1	10	1	9	9	1	9	1	8	18 224,090 13	18 224,093 25	-0,003 12
10	1	10	1	10	9	1	9	1	9	18 224,090 13	18 224,098 28	-0,008 15
10	1	10	1	11	9	1	9	1	10	18 224,108 21	18 224,105 38	0,002 83
10	1	10	0	9	9	1	9	0	8	18 224,926 89	18 224,927 08	-0,000 19
10	1	10	0	10	9	1	9	0	9	18 224,926 89	18 224,932 07	-0,005 18
10	1	10	0	11	9	1	9	0	10	18 224,944 26	18 224,939 21	0,005 05
12	0	12	1	11	11	0	11	1	10	21 776,846 29	21 776,846 52	-0,000 23
12	0	12	1	12	11	0	11	1	11	21 776,857 31	21 776,854 50	0,002 81
12	0	12	1	13	11	0	11	1	12	21 776,857 31	21 776,855 30	0,002 01
12	0	12	0	11	11	0	11	0	10	21 779,715 26	21 779,720 66	-0,005 40
12	0	12	0	12	11	0	11	0	11	21 779,726 95	21 779,728 21	-0,001 26
12	0	12	0	13	11	0	11	0	12	21 779,726 95	21 779,729 42	-0,002 47
8	2	7	1	8	7	2	6	1	7	15 586,539 43	15 586,539 95	-0,000 52

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
8	2	7	1	7	7	2	6	1	6	15 586,588 72	15 586,588 86	-0,000 14
8	2	7	1	9	7	2	6	1	8	15 586,600 23	15 586,599 65	0,000 58
8	2	7	0	8	7	2	6	0	7	15 586,912 28	15 586,912 70	-0,000 42
8	2	7	0	7	7	2	6	0	6	15 586,962 04	15 586,961 61	0,000 43
8	2	7	0	9	7	2	6	0	8	15 586,971 93	15 586,972 40	-0,000 47
8	1	7	1	7	7	1	6	1	6	16 209,198 47	16 209,196 92	0,001 55
8	1	7	1	9	7	1	6	1	8	16 209,220 37	16 209,218 39	0,001 98
8	1	7	0	7	7	1	6	0	6	16 209,518 19	16 209,517 76	0,000 43
8	1	7	0	9	7	1	6	0	8	16 209,540 15	16 209,539 22	0,000 93
11	1	11	1	10	10	1	10	1	9	19 991,675 46	19 991,677 10	-0,001 64
11	1	11	1	12	10	1	10	1	11	19 991,689 34	19 991,687 19	0,002 15
11	1	11	0	10	10	1	10	0	9	19 992,992 01	19 992,991 94	0,000 07
11	1	11	0	12	10	1	10	0	11	19 993,007 10	19 993,002 01	0,005 09
11	0	11	1	11	10	0	10	1	10	20 030,253 92	20 030,256 56	-0,002 64
11	0	11	1	12	10	0	10	1	11	20 030,253 92	20 030,256 88	-0,002 96
11	0	11	0	10	10	0	10	0	9	20 031,571 69	20 031,574 64	-0,002 95
11	0	11	0	11	10	0	10	0	10	20 031,584 72	20 031,584 79	-0,000 07
11	0	11	0	12	10	0	10	0	11	20 031,584 72	20 031,585 25	-0,000 53
4	0	4	1	4	3	0	3	1	3	7729,178 36	7729,177 76	0,000 60
4	0	4	1	5	3	0	3	1	4	7729,178 36	7729,179 20	-0,000 84
4	0	4	0	4	3	0	3	0	3	7729,388 62	7729,387 15	0,001 47
4	0	4	0	5	3	0	3	0	4	7729,388 62	7729,388 60	0,000 02
5	1	5	1	5	4	1	4	1	4	9260,655 44	9260,657 37	-0,001 93
5	1	5	1	6	4	1	4	1	5	9260,727 29	9260,729 18	-0,001 89
5	1	5	0	5	4	1	4	0	4	9260,966 20	9260,966 14	0,000 06
5	1	5	0	6	4	1	4	0	5	9261,036 17	9261,037 95	-0,001 78
5	2	4	1	5	4	2	3	1	4	9833,951 71	9833,950 27	0,001 44
5	2	4	0	5	4	2	3	0	4	9834,154 85	9834,155 18	-0,000 33
5	2	4	1	6	4	2	3	1	5	9834,208 61	9834,207 99	0,000 62
5	2	4	1	4	4	2	3	1	3	9834,229 46	9834,233 70	-0,004 24
5	2	4	0	6	4	2	3	0	5	9834,412 68	9834,412 91	-0,000 23
5	2	4	0	4	4	2	3	0	3	9834,438 76	9834,438 61	0,000 15
5	2	3	1	5	4	2	2	1	4	10 155,400 35	10 155,400 78	-0,000 43
5	2	3	0	5	4	2	2	0	4	10 155,503 25	10 155,504 32	-0,001 07
5	2	3	1	6	4	2	2	1	5	10 155,686 90	10 155,686 74	0,000 16
5	2	3	1	4	4	2	2	1	3	10 155,715 09	10 155,714 92	0,000 17
5	2	3	0	6	4	2	2	0	5	10 155,786 01	10 155,790 27	-0,004 26
5	1	4	1	5	4	1	3	1	4	10 330,815 36	10 330,814 63	0,000 73
5	1	4	1	4	4	1	3	1	3	10 330,841 30	10 330,837 89	0,003 41
5	1	4	1	6	4	1	3	1	5	10 330,886 27	10 330,884 67	0,001 60

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	1	4	0	5	4	1	3	0	4	10 330,940 81	10 330,941 78	-0,000 97
5	1	4	0	4	4	1	3	0	3	10 330,966 06	10 330,965 05	0,001 01
5	1	4	0	6	4	1	3	0	5	10 331,012 74	10 331,011 83	0,000 91
6	1	6	1	6	5	1	5	1	5	11 076,823 25	11 076,823 30	-0,000 05
6	1	6	1	5	5	1	5	1	4	11 076,837 13	11 076,834 71	0,002 42
6	1	6	1	7	5	1	5	1	6	11 076,863 80	11 076,864 28	-0,000 48
6	1	6	0	6	5	1	5	0	5	11 077,203 71	11 077,203 61	0,000 10
6	1	6	0	5	5	1	5	0	4	11 077,216 51	11 077,215 02	0,001 49
6	1	6	0	7	5	1	5	0	6	11 077,242 84	11 077,244 60	-0,001 76
6	0	6	1	5	5	0	5	1	4	11 328,387 65	11 328,385 60	0,002 05
6	0	6	1	7	5	0	5	1	6	11 328,428 17	11 328,429 05	-0,000 88
6	0	6	1	6	5	0	5	1	5	11 328,440 80	11 328,440 80	0,000 00
6	0	6	0	5	5	0	5	0	4	11 328,770 57	11 328,767 57	0,003 00
6	0	6	0	7	5	0	5	0	6	11 328,810 78	11 328,811 02	-0,000 24
6	0	6	0	6	5	0	5	0	5	11 328,824 28	11 328,822 76	0,001 52
6	3	3	1	6	5	3	2	1	5	11 969,746 54	11 969,746 93	-0,000 39
6	3	3	0	6	5	3	2	0	5	11 969,937 38	11 969,938 39	-0,001 01
6	3	3	1	7	5	3	2	1	6	11 970,089 51	11 970,091 37	-0,001 86
6	3	3	0	7	5	3	2	0	6	11 970,282 45	11 970,282 86	-0,000 41
6	3	3	0	5	5	3	2	0	4	11 970,336 11	11 970,335 75	0,000 36
6	2	4	1	6	5	2	3	1	5	12 286,970 01	12 286,969 42	0,000 59
6	2	4	0	6	5	2	3	0	5	12 287,069 76	12 287,073 31	-0,003 55
6	2	4	1	5	5	2	3	1	4	12 287,144 61	12 287,143 99	0,000 62
6	2	4	1	7	5	2	3	1	6	12 287,144 61	12 287,144 09	0,000 52
6	2	4	0	5	5	2	3	0	4	12 287,245 66	12 287,247 88	-0,002 22
6	2	4	0	7	5	2	3	0	6	12 287,245 66	12 287,247 98	-0,002 32
6	1	5	1	5	5	1	4	1	4	12 334,712 46	12 334,709 69	0,002 77
6	1	5	1	6	5	1	4	1	5	12 334,712 46	12 334,710 95	0,001 51
6	1	5	1	7	5	1	4	1	6	12 334,748 36	12 334,746 05	0,002 31
6	1	5	0	5	5	1	4	0	4	12 334,887 00	12 334,885 32	0,001 68
6	1	5	0	6	5	1	4	0	5	12 334,887 00	12 334,886 57	0,000 43
6	1	5	0	7	5	1	4	0	6	12 334,922 17	12 334,921 68	0,000 49
7	3	5	1	7	6	3	4	1	6	13 918,351 44	13 918,351 40	0,000 04
7	3	5	1	8	6	3	4	1	7	13 918,567 76	13 918,567 00	0,000 76
7	3	5	0	7	6	3	4	0	6	13 918,586 01	13 918,592 27	-0,006 26
7	3	5	0	8	6	3	4	0	7	13 918,807 13	13 918,807 87	-0,000 74
7	3	5	0	6	6	3	4	0	5	13 918,826 35	13 918,828 00	-0,001 65
7	3	4	1	7	6	3	3	1	6	14 024,288 84	14 024,286 42	0,002 42
7	3	4	0	7	6	3	3	0	6	14 024,476 61	14 024,475 43	0,001 18
7	3	4	1	8	6	3	3	1	7	14 024,512 75	14 024,513 42	-0,000 67

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
7	3	4	1	6	6	3	3	1	5	14 024,535 64	14 024,533 99	0,001 65
7	3	4	0	8	6	3	3	0	7	14 024,701 56	14 024,702 35	-0,000 79
7	3	4	0	6	6	3	3	0	5	14 024,722 95	14 024,723 03	-0,000 08
7	1	6	1	6	6	1	5	1	5	14 297,501 78	14 297,501 65	0,000 13
7	1	6	1	7	6	1	5	1	6	14 297,518 56	14 297,516 74	0,001 82
7	1	6	1	8	6	1	5	1	7	14 297,534 41	14 297,531 86	0,002 55
7	1	6	0	6	6	1	5	0	5	14 297,741 08	14 297,741 06	0,000 02
7	1	6	0	7	6	1	5	0	6	14 297,757 89	14 297,756 15	0,001 74
7	1	6	0	8	6	1	5	0	7	14 297,772 65	14 297,771 28	0,001 37
8	3	5	1	8	7	3	4	1	7	16 114,289 56	16 114,289 30	0,000 26
8	3	5	1	9	7	3	4	1	8	16 114,454 07	16 114,450 99	0,003 08
8	3	5	0	8	7	3	4	0	7	16 114,471 97	16 114,471 10	0,000 87
8	3	5	0	9	7	3	4	0	8	16 114,633 93	16 114,632 86	0,001 07
9	4	6	1	9	8	4	5	1	8	17 928,883 31	17 928,883 34	-0,000 03
9	4	6	1	10	8	4	5	1	9	17 929,063 25	17 929,065 29	-0,002 04
9	4	6	1	8	8	4	5	1	7	17 929,078 93	17 929,079 08	-0,000 15
9	4	6	0	9	8	4	5	0	8	17 929,179 51	17 929,180 25	-0,000 74
9	4	6	0	10	8	4	5	0	9	17 929,360 63	17 929,362 20	-0,001 57
9	4	6	0	8	8	4	5	0	7	17 929,374 96	17 929,375 98	-0,001 02
9	4	6	1	9	8	4	5	1	8	17 928,883 31	17 928,883 34	-0,000 03
9	4	6	1	10	8	4	5	1	9	17 929,063 25	17 929,065 29	-0,002 04
9	4	6	1	8	8	4	5	1	7	17 929,078 93	17 929,079 08	-0,000 15
9	4	6	0	9	8	4	5	0	8	17 929,179 51	17 929,180 25	-0,000 74
9	4	6	0	10	8	4	5	0	9	17 929,360 63	17 929,362 20	-0,001 57
9	4	6	0	8	8	4	5	0	7	17 929,374 96	17 929,375 98	-0,001 02
9	4	5	1	9	8	4	4	1	8	17 957,185 65	17 957,185 66	-0,000 01
9	4	5	1	10	8	4	4	1	9	17 957,376 92	17 957,370 82	0,006 10
9	4	5	0	9	8	4	4	0	8	17 957,461 53	17 957,463 78	-0,002 25
9	4	5	0	10	8	4	4	0	9	17 957,646 51	17 957,648 93	-0,002 42
9	4	5	0	8	8	4	4	0	7	17 957,663 22	17 957,663 05	0,000 17
10	0	10	1	11	9	0	9	1	10	18 286,678 01	18 286,679 62	-0,001 61
10	0	10	0	11	9	0	9	0	10	18 287,531 86	18 287,531 06	0,000 80
9	2	7	1	9	8	2	6	1	8	18 661,599 59	18 661,600 39	-0,000 80
9	2	7	1	10	8	2	6	1	9	18 661,644 80	18 661,646 82	-0,002 02
9	2	7	0	9	8	2	6	0	8	18 661,769 19	18 661,773 71	-0,004 52
9	2	7	0	8	8	2	6	0	7	18 661,803 41	18 661,808 22	-0,004 81
9	2	7	0	10	8	2	6	0	9	18 661,813 16	18 661,820 14	-0,006 98
10	2	9	1	10	9	2	8	1	9	19 325,210 14	19 325,204 00	0,006 14
10	2	9	1	9	9	2	8	1	8	19 325,219 19	19 325,220 50	-0,001 31
10	2	9	1	11	9	2	8	1	10	19 325,234 41	19 325,230 27	0,004 14

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
10	2	9	0	10	9	2	8	0	9	19 325,716 08	19 325,712 52	0,003 56
10	2	9	0	11	9	2	8	0	10	19 325,743 14	19 325,738 78	0,004 36
10	1	9	1	9	9	1	8	1	8	19 860,373 02	19 860,371 69	0,001 33
10	1	9	1	11	9	1	8	1	10	19 860,388 59	19 860,387 29	0,001 30
10	1	9	1	10	9	1	8	1	9	19 860,400 24	19 860,401 81	-0,001 57
10	1	9	0	9	9	1	8	0	8	19 860,897 39	19 860,896 12	0,001 27
10	1	9	0	11	9	1	8	0	10	19 860,912 22	19 860,911 71	0,000 51
10	1	9	0	10	9	1	8	0	9	19 860,923 77	19 860,926 22	-0,002 45
10	3	8	1	10	9	3	7	1	9	19 871,724 87	19 871,726 56	-0,001 69
10	3	8	1	11	9	3	7	1	10	19 871,797 16	19 871,799 40	-0,002 24
10	3	8	0	10	9	3	7	0	9	19 872,087 33	19 872,090 66	-0,003 33
10	3	8	0	11	9	3	7	0	10	19 872,159 03	19 872,163 50	-0,004 47
10	4	7	1	10	9	4	6	1	9	19 946,536 29	19 946,536 15	0,000 14
10	4	7	1	11	9	4	6	1	10	19 946,669 70	19 946,670 62	-0,000 92
10	4	7	1	9	9	4	6	1	8	19 946,678 51	19 946,676 92	0,001 59
10	4	7	0	10	9	4	6	0	9	19 946,852 03	19 946,850 46	0,001 57
10	4	7	0	11	9	4	6	0	10	19 946,980 31	19 946,984 94	-0,004 63
10	4	7	0	9	9	4	6	0	8	19 946,990 98	19 946,991 23	-0,000 25
10	4	6	1	10	9	4	5	1	9	20 006,189 32	20 006,186 45	0,002 87
10	4	6	1	11	9	4	5	1	10	20 006,326 53	20 006,326 24	0,000 29
10	4	6	1	9	9	4	5	1	8	20 006,344 55	20 006,332 99	0,011 56
10	4	6	0	10	9	4	5	0	9	20 006,464 39	20 006,461 94	0,002 45
10	4	6	0	11	9	4	5	0	10	20 006,600 69	20 006,601 75	-0,001 06
10	4	6	0	9	9	4	5	0	8	20 006,610 36	20 006,608 48	0,001 88
10	3	7	1	10	9	3	6	1	9	20 409,725 56	20 409,718 57	0,006 99
10	3	7	1	11	9	3	6	1	10	20 409,817 86	20 409,813 43	0,004 43
10	3	7	0	10	9	3	6	0	9	20 409,861 82	20 409,861 81	0,000 01
10	3	7	0	11	9	3	6	0	10	20 409,956 73	20 409,956 66	0,000 07
11	2	10	1	11	10	2	9	1	10	21 164,621 35	21 164,621 08	0,000 27
11	2	10	1	12	10	2	9	1	11	21 164,643 56	21 164,638 53	0,005 03
11	2	10	0	11	10	2	9	0	10	21 165,203 21	21 165,202 70	0,000 51
11	2	10	0	12	10	2	9	0	11	21 165,225 73	21 165,220 15	0,005 58
12	1	12	1	12	11	1	11	1	11	21 755,381 40	21 755,383 64	-0,002 24
12	1	12	1	13	11	1	11	1	12	21 755,390 07	21 755,387 50	0,002 57
12	1	12	0	12	11	1	11	0	11	21 758,245 23	21 758,247 59	-0,002 36
12	1	12	0	13	11	1	11	0	12	21 758,252 61	21 758,251 85	0,000 76
11	3	9	1	11	10	3	8	1	10	21 829,829 03	21 829,831 46	-0,002 43
11	3	9	1	12	10	3	8	1	11	21 829,880 50	21 829,884 32	-0,003 82
11	3	9	0	11	10	3	8	0	10	21 830,243 93	21 830,247 90	-0,003 97
11	3	9	0	12	10	3	8	0	11	21 830,297 43	21 830,300 76	-0,003 33

Tabelle D.6 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
11	4	8	1	11	10	4	7	1	10	21 966,176 45	21 966,176 67	-0,000 22
11	4	8	1	12	10	4	7	1	11	21 966,280 21	21 966,278 70	0,001 51
11	4	8	0	11	10	4	7	0	10	21 966,515 69	21 966,518 66	-0,002 97
11	4	8	0	12	10	4	7	0	11	21 966,618 40	21 966,620 69	-0,002 29
11	4	7	1	11	10	4	6	1	10	22 080,959 50	22 080,954 32	0,005 18
11	4	7	1	12	10	4	6	1	11	22 081,071 72	22 081,064 57	0,007 15
11	4	7	0	11	10	4	6	0	10	22 081,225 11	22 081,223 70	0,001 41
11	4	7	0	12	10	4	6	0	11	22 081,338 16	22 081,333 95	0,004 21

# Anhang E

## Linienlisten des Cycloheptanons

Tabelle E.1: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das TC<sup>2</sup>-Konformer des Cycloheptanonmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$v'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$v''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	1	4	0	4	1	3	0	16 532,777 29	16 532,777 57	-0,000 28
5	3	3	0	4	3	2	0	16 780,247 78	16 780,247 56	0,000 22
5	4	2	0	4	4	1	0	16 898,760 11	16 898,758 91	0,001 20
5	4	1	0	4	4	0	0	16 979,956 66	16 979,956 20	0,000 46
6	1	6	0	5	1	5	0	17 045,273 48	17 045,274 42	-0,000 94
6	0	6	0	5	0	5	0	17 062,095 80	17 062,096 84	-0,001 04
5	3	2	0	4	3	1	0	17 584,795 53	17 584,795 79	-0,000 26
5	2	3	0	4	2	2	0	17 882,142 68	17 882,142 22	0,000 46
6	2	5	0	5	2	4	0	18 801,117 43	18 801,116 80	0,000 63
6	1	5	0	5	1	4	0	19 133,741 94	19 133,742 92	-0,000 98
7	1	7	0	6	1	6	0	19 734,838 06	19 734,837 33	0,000 73
7	0	7	0	6	0	6	0	19 739,898 61	19 739,897 81	0,000 80
6	3	4	0	5	3	3	0	19 991,688 82	19 991,687 79	0,001 03
6	5	2	0	5	5	1	0	20 276,810 74	20 276,810 72	0,000 02
6	5	1	0	5	5	0	0	20 295,600 00	20 295,601 26	-0,001 26
6	4	3	0	5	4	2	0	20 350,558 84	20 350,560 13	-0,001 29
6	4	2	0	5	4	1	0	20 670,025 17	20 670,025 34	-0,000 17
6	2	4	0	5	2	3	0	21 121,939 13	21 121,939 31	-0,000 18
6	3	3	0	5	3	2	0	21 477,621 65	21 477,621 59	0,000 06
7	2	6	0	6	2	5	0	21 573,277 08	21 573,277 54	-0,000 46
7	1	6	0	6	1	5	0	21 718,668 38	21 718,668 40	-0,000 02
8	1	8	0	7	1	7	0	22 420,671 72	22 420,671 19	0,000 53
8	0	8	0	7	0	7	0	22 422,117 20	22 422,117 36	-0,000 16
7	3	5	0	6	3	4	0	23 061,618 94	23 061,619 30	-0,000 36

Tabelle E.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
7	4	4	0	6	4	3	0	23 751,692 81	23 751,693 58	-0,000 77
7	5	3	0	6	5	2	0	23 775,280 00	23 775,281 62	-0,001 62
7	5	2	0	6	5	1	0	23 869,955 48	23 869,955 20	0,000 28
7	2	5	0	6	2	4	0	23 983,753 34	23 983,750 68	0,002 66
8	2	7	0	7	2	6	0	24 294,034 90	24 294,035 55	-0,000 65
8	1	7	0	7	1	6	0	24 348,375 43	24 348,375 87	-0,000 44
7	4	3	0	6	4	2	0	24 583,529 18	24 583,529 57	-0,000 39
4	2	2	0	3	1	2	1	17 193,094 86	17 193,096 96	-0,002 10
4	2	2	1	3	1	2	0	17 193,600 24	17 193,599 02	0,001 22
4	3	1	0	3	2	1	1	18 866,378 72	18 866,377 56	0,001 16
4	3	1	1	3	2	1	0	18 866,881 15	18 866,879 62	0,001 53
4	3	2	0	3	2	2	1	19 472,649 02	19 472,652 52	-0,003 50
4	3	2	1	3	2	2	0	19 473,156 41	19 473,154 58	0,001 83
5	2	3	0	4	1	3	1	21 351,662 25	21 351,660 21	0,002 04
5	2	3	1	4	1	3	0	21 352,159 93	21 352,162 28	-0,002 35
4	4	0	0	3	3	0	1	21 406,509 38	21 406,510 99	-0,001 61
4	4	0	1	3	3	0	0	21 407,015 14	21 407,013 05	0,002 09
4	4	1	0	3	3	1	1	21 449,343 38	21 449,345 63	-0,002 25
4	4	1	1	3	3	1	0	21 449,850 27	21 449,847 69	0,002 58
5	3	2	0	4	2	2	1	22 121,553 32	22 121,551 83	0,001 49
5	3	2	1	4	2	2	0	22 122,053 04	22 122,053 89	-0,000 85
5	1	4	0	4	0	4	1	22 254,192 74	22 254,196 82	-0,004 08
5	4	1	1	4	3	1	0	24 641,277 44	24 641,280 80	-0,003 36
5	4	2	0	4	3	2	1	24 891,760 24	24 891,758 42	0,001 82
5	4	2	1	4	3	2	0	24 892,260 44	24 892,260 48	-0,000 04
5	1	4	1	4	1	3	1	16 532,777 29	16 532,777 57	-0,000 28
5	3	3	1	4	3	2	1	16 780,247 78	16 780,247 56	0,000 22
5	4	2	1	4	4	1	1	16 898,760 11	16 898,758 91	0,001 20
5	4	1	1	4	4	0	1	16 979,956 66	16 979,956 20	0,000 46
6	1	6	1	5	1	5	1	17 045,273 48	17 045,274 42	-0,000 94
6	0	6	1	5	0	5	1	17 062,095 80	17 062,096 84	-0,001 04
5	3	2	1	4	3	1	1	17 584,795 53	17 584,795 79	-0,000 26
5	2	3	1	4	2	2	1	17 882,142 68	17 882,142 22	0,000 46
6	2	5	1	5	2	4	1	18 801,117 43	18 801,116 80	0,000 63
6	1	5	1	5	1	4	1	19 133,741 94	19 133,742 92	-0,000 98
7	1	7	1	6	1	6	1	19 734,838 06	19 734,837 33	0,000 73
7	0	7	1	6	0	6	1	19 739,898 61	19 739,897 81	0,000 80
6	3	4	1	5	3	3	1	19 991,688 82	19 991,687 79	0,001 03
6	5	2	1	5	5	1	1	20 276,810 74	20 276,810 72	0,000 02
6	5	1	1	5	5	0	1	20 295,600 00	20 295,601 26	-0,001 26

Tabelle E.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
6	4	3	1	5	4	2	1	20 350,558 84	20 350,560 13	-0,001 29
6	4	2	1	5	4	1	1	20 670,025 17	20 670,025 34	-0,000 17
6	2	4	1	5	2	3	1	21 121,939 13	21 121,939 31	-0,000 18
6	3	3	1	5	3	2	1	21 477,621 65	21 477,621 59	0,000 06
7	2	6	1	6	2	5	1	21 573,277 08	21 573,277 54	-0,000 46
7	1	6	1	6	1	5	1	21 718,668 38	21 718,668 40	-0,000 02
8	1	8	1	7	1	7	1	22 420,671 72	22 420,671 19	0,000 53
8	0	8	1	7	0	7	1	22 422,117 20	22 422,117 36	-0,000 16
7	3	5	1	6	3	4	1	23 061,618 94	23 061,619 30	-0,000 36
7	4	4	1	6	4	3	1	23 751,692 81	23 751,693 58	-0,000 77
7	5	3	1	6	5	2	1	23 775,280 00	23 775,281 62	-0,001 62
7	5	2	1	6	5	1	1	23 869,955 48	23 869,955 20	0,000 28
7	2	5	1	6	2	4	1	23 983,753 34	23 983,750 68	0,002 66
8	2	7	1	7	2	6	1	24 294,034 90	24 294,035 55	-0,000 65
8	1	7	1	7	1	6	1	24 348,375 43	24 348,375 87	-0,000 44
7	4	3	1	6	4	2	1	24 583,529 18	24 583,529 57	-0,000 39



# Anhang F

## Linienliste des Cycloheptens

Tabelle F.1: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das C<sup>5</sup>-Konformer des Cycloheptenmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
3	1	3	2	1	2	12 038,314 80	12 038,315 28	-0,000 48
3	0	3	2	0	2	12 041,740 40	12 041,739 68	0,000 72
4	1	4	3	1	3	15 586,595 80	15 586,598 30	-0,002 50
4	0	4	3	0	3	15 586,694 20	15 586,691 78	0,002 42
7	2	5	7	2	6	15 392,142 92	15 392,143 54	-0,000 62
7	3	5	7	1	6	15 392,151 14	15 392,146 45	0,004 69
6	1	5	6	1	6	15 394,941 58	15 394,943 56	-0,001 98
6	2	5	6	0	6	15 394,941 58	15 394,944 05	-0,002 47
8	3	5	8	3	6	15 388,013 08	15 388,012 82	0,000 26
8	4	5	8	2	6	15 388,029 26	15 388,025 44	0,003 82
5	1	4	5	1	5	12 595,349 15	12 595,350 66	-0,001 51
5	2	4	5	0	5	12 595,377 00	12 595,370 10	0,006 90
2	2	0	1	1	0	12 698,160 13	12 698,164 75	-0,004 62
2	2	1	1	1	1	12 775,736 02	12 775,738 57	-0,002 55



# Anhang G

## Linienliste des $\epsilon$ -Caprolactams

Tabelle G.1: Experimentelle Linienliste mit zugeordneten Quantenzahlen und mit dem Ergebnis der Anpassungsrechnung simulierte Übergänge für das C<sup>5</sup>-Konformer des Cycloheptanonmoleküls. Die Abweichung vom simulierten Spektrum ist in der letzten Spalte gegeben.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
3	1	2	2	2	1	1	1	10 255,287 08	10 255,287 40	-0,000 32
3	1	2	4	2	1	1	3	10 255,462 31	10 255,461 60	0,000 71
3	1	2	3	2	1	1	2	10 255,667 40	10 255,667 80	-0,000 40
4	1	4	5	3	1	3	4	11 365,625 07	11 365,624 58	0,000 49
4	1	4	3	3	1	3	2	11 365,696 31	11 365,697 54	-0,001 23
4	1	4	4	3	1	3	3	11 365,785 92	11 365,785 77	0,000 15
4	0	4	5	3	0	3	4	11 627,392 46	11 627,392 24	0,000 22
4	0	4	3	3	0	3	2	11 627,420 94	11 627,422 23	-0,001 29
4	0	4	4	3	0	3	3	11 627,651 22	11 627,651 59	-0,000 37
4	2	3	3	3	2	2	2	12 590,334 30	12 590,334 12	0,000 18
4	2	3	5	3	2	2	4	12 590,404 38	12 590,404 25	0,000 13
4	2	3	4	3	2	2	3	12 590,677 79	12 590,676 80	0,000 99
4	1	3	3	3	1	2	2	13 447,345 98	13 447,345 99	-0,000 01
4	1	3	5	3	1	2	4	13 447,428 69	13 447,428 11	0,000 58
4	1	3	4	3	1	2	3	13 447,642 87	13 447,642 74	0,000 13
4	2	2	4	3	2	1	4	13 662,802 79	13 662,802 56	0,000 23
4	2	2	3	3	2	1	2	13 663,237 28	13 663,237 04	0,000 24
4	2	2	5	3	2	1	4	13 663,291 77	13 663,292 52	-0,000 75
4	2	2	4	3	2	1	3	13 663,320 05	13 663,320 91	-0,000 86
5	1	5	6	4	1	4	5	14 060,009 26	14 060,008 67	0,000 59
5	1	5	4	4	1	4	3	14 060,057 46	14 060,057 32	0,000 14
5	1	5	5	4	1	4	4	14 060,135 98	14 060,135 35	0,000 63
5	0	5	6	4	0	4	5	14 194,975 55	14 194,974 74	0,000 81
5	0	5	4	4	0	4	3	14 195,006 28	14 195,007 11	-0,000 83

Tabelle G.1 Fortsetzung

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$F'$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	$F''$	Exp. / MHz	Sim. / MHz	Diff. / MHz
5	0	5	5	4	0	4	4	14 195,157 05	14 195,156 98	0,000 07
5	2	4	4	4	2	3	3	15 563,217 40	15 563,225 44	-0,008 04
5	2	4	6	4	2	3	5	15 563,248 30	15 563,251 99	-0,003 69
5	2	4	5	4	2	3	4	15 563,449 80	15 563,453 71	-0,003 91
5	3	3	4	4	3	2	3	16 173,818 01	16 173,818 95	-0,000 94
5	3	3	6	4	3	2	5	16 173,879 42	16 173,879 55	-0,000 13
5	3	3	5	4	3	2	4	16 174,090 22	16 174,089 67	0,000 55
5	1	4	4	4	1	3	3	16 402,391 18	16 402,391 20	-0,000 02
5	1	4	6	4	1	3	5	16 402,448 85	16 402,448 48	0,000 37
5	1	4	5	4	1	3	4	16 402,710 00	16 402,709 83	0,000 17
5	3	2	4	4	3	1	3	16 604,813 88	16 604,813 38	0,000 50
5	3	2	6	4	3	1	5	16 604,848 05	16 604,847 96	0,000 09
5	3	2	5	4	3	1	4	16 604,899 14	16 604,899 33	-0,000 19
6	1	6	7	5	1	5	6	16 717,279 50	16 717,284 24	-0,004 74
6	1	6	5	5	1	5	4	16 717,317 20	16 717,320 09	-0,002 89
6	1	6	6	5	1	5	5	16 717,381 40	16 717,385 86	-0,004 46
6	0	6	7	5	0	5	6	16 776,858 40	16 776,863 55	-0,005 15
6	0	6	5	5	0	5	4	16 776,888 50	16 776,894 11	-0,005 61
6	0	6	6	5	0	5	5	16 776,985 30	16 776,988 85	-0,003 55
5	2	3	4	4	2	2	3	17 221,912 70	17 221,917 12	-0,004 42
5	2	3	6	4	2	2	5	17 221,946 30	17 221,952 28	-0,005 98
5	2	3	5	4	2	2	4	17 221,988 80	17 221,995 98	-0,007 18
6	2	5	5	5	2	4	4	18 439,192 10	18 439,200 99	-0,008 89
6	2	5	7	5	2	4	6	18 439,208 80	18 439,213 74	-0,004 94
6	2	5	6	5	2	4	5	18 439,381 50	18 439,387 04	-0,005 54
6	1	5	5	5	1	4	4	19 100,686 78	19 100,687 09	-0,000 31
6	1	5	7	5	1	4	6	19 100,728 09	19 100,727 70	0,000 39
6	1	5	6	5	1	4	5	19 101,006 25	19 101,006 64	-0,000 39
7	1	7	8	6	1	6	7	19 354,184 88	19 354,184 73	0,000 15
7	1	7	6	6	1	6	5	19 354,212 77	19 354,212 84	-0,000 07
7	1	7	7	6	1	6	6	19 354,266 47	19 354,266 40	0,000 07
6	3	4	5	5	3	3	4	19 361,622 92	19 361,622 27	0,000 65
6	3	4	7	5	3	3	6	19 361,651 47	19 361,651 95	-0,000 48
6	3	4	6	5	3	3	5	19 361,802 27	19 361,802 31	-0,000 04
7	0	7	8	6	0	6	7	19 378,186 32	19 378,186 11	0,000 21
7	0	7	6	6	0	6	5	19 378,212 40	19 378,212 61	-0,000 21
7	0	7	7	6	0	6	6	19 378,276 41	19 378,276 63	-0,000 22

# Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Douslin and H. M. Huffman. The Heat Capacities, Heats of Transition, Heats of Fusion and Entropies of Cyclopentane, Methylcyclopentane and Methylcyclohexane. *Journal of the American Chemical Society*, 68(2):173–176, February 1946.
- [2] R. Spitzer and K. S. Pitzer. The Heat Capacity of Gaseous Cyclopentane, Cyclohexane and Methylcyclohexane. *Journal of the American Chemical Society*, 68(12):2537–2538, 1946.
- [3] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, and R. Spitzer. The thermodynamics and molecular structure of cyclopentane. *Journal of the American Chemical Society*, 69(10):2483–2488, 1947.
- [4] D. F. Bocian, H. M. Pickett, T. C. Rounds, and H. L. Strauss. Conformations of cycloheptane. *Journal of the American Chemical Society*, 97(4):687–695, February 1975.
- [5] J. D. Roberts. Studies of Conformational Equilibria and Equilibration by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Chemistry in Britain*, 2:529–535, 1966.
- [6] R. Knorr, C. Ganter, and J. D. Roberts. Ring Inversion in Cycloheptane and in Cycloheptene Derivatives. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 6(6):556–557, June 1967.
- [7] J. V. Kainnady and A. Weber. High resolution Raman spectroscopy of gases with laser sources. IX. The rotational spectra of cycloheptane and cyclooctane. *Journal of Raman Spectroscopy*, 4(3):275–284, 1976.

- [8] J. Dillen and H. J. Geise. The molecular structure of cycloheptane: An electron diffraction study. *The Journal of Chemical Physics*, 70(1):425, 1979.
- [9] J. B. Hendrickson. Molecular Geometry. I. Machine Computation of the Common Rings. *Journal of the American Chemical Society*, 83(22):4537–4547, November 1961.
- [10] K. B. Wiberg. The C7-C10 Cycloalkanes Revisited. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(24):9322–9329, November 2003.
- [11] F. Freeman, J. H. Hwang, E. Hae Junge, P. Dinesh Parmar, Z. Renz, and J. Trinh. Conformational analysis of cycloheptane, oxacycloheptane, 1,2-dioxacycloheptane, 1,3-dioxacycloheptane, and 1,4-dioxacycloheptane. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(2):339–350, 2008.
- [12] J. Dillen. Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics. *Structural Chemistry*, 24(3):751–762, June 2013.
- [13] C. Pérez, J. L. Neill, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, I. Peña, J. C. Lopez, J. L. Alonso, and B. H. Pate. Water-Water and Water-Solute Interactions in Microsolvated Organic Complexes. *Angewandte Chemie*, 127(3):993–996, January 2015.
- [14] E. J. Cocinero, A. Lesarri, P. Écija, F. J. Basterretxea, J.-U. Grabow, J. A. Fernández, and F. Castaño. Ribose Found in the Gas Phase. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(13):3119–3124, March 2012.
- [15] P. A. Stockman, G. A. Blake, F. J. Lovas, and R. D. Suenram. Microwave rotation-tunneling spectroscopy of the water-methanol dimer: Direct structural proof for the strongest bound conformation. *The Journal of Chemical Physics*, 107(10):3782, 1997.
- [16] B. C. Dian, G. G. Brown, K. O. Douglass, and B. H. Pate. Measuring picosecond isomerization kinetics via broadband microwave spectroscopy. *Science*, 320(5878):924–928, 2008.

- [17] W. Gordy and R. L. Cook. *Microwave molecular spectra*. Number v. 18 in *Techniques of chemistry*. Wiley, New York, 3rd ed edition, 1984.
- [18] J. M. Hollas. *High resolution spectroscopy*. Butterworths, London ; Boston, 1982.
- [19] J.-U. Grabow. Fourier Transform Microwave Spectroscopy - Measurement and Instrumentation. In M. Quack and F. Merkt, editors, *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, volume 2, pages 723–799. Wiley, Chichester, West Sussex, 2011.
- [20] J.-U. Grabow and W. Caminati. Microwave Spectroscopy: Experimental Techniques. In *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, pages 383–454. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 1st ed edition, 2009.
- [21] M. Hermanns. *Aufbau und Charakterisierung eines Chirped-Pulse Fourier-Transform Mikrowellen Spektrometers*. Diplomarbeit, Universität zu Köln, Köln, 2014.
- [22] B. Reinhold, I. Finneran, and S. Shipman. Room temperature chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy of anisole. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 270(2):89–97, December 2011.
- [23] S. Melandri, G. Maccaferri, A. Maris, A. Millemaggi, W. Caminati, and P. G. Favero. Observation of the rotational spectra of van der Waals complexes by free jet absorption millimeter wave spectroscopy: pyridine-argon. *Chemical Physics Letters*, 261(3):267–271, October 1996.
- [24] S. Melandri, W. Caminati, L. B. Favero, A. Millemaggi, and P. G. Favero. A microwave free jet absorption spectrometer and its first applications. *Journal of Molecular Structure*, 352-353:253–258, June 1995.
- [25] J. Ekkers and W. H. Flygare. Pulsed microwave Fourier transform spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 47(4):448, 1976.
- [26] T. J. Balle and W. H. Flygare. Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source. *Review of Scientific Instruments*, 52(1):33, 1981.

- [27] J.-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler. A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 67(12):4072, 1996.
- [28] J.-U. Grabow. *Chemische Bindung und interne Dynamik in großen isolierten Molekülen: Rotationsspektroskopische Untersuchung*. Habilitationsschrift, Universität Hannover, Hannover, April 2004.
- [29] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, and B. H. Pate. The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 238(2):200–212, August 2006.
- [30] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, and B. H. Pate. A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation. *Review of Scientific Instruments*, 79(5):053103, 2008.
- [31] J. C. McGurk. Fast passage in rotational spectroscopy: Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11):4181, 1974.
- [32] J.-U. Grabow. Fourier Transform Microwave Spectroscopy: Handedness Caught by Rotational Coherence. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(45):11698–11700, November 2013.
- [33] G. B. Park and R. W. Field. Edge effects in chirped-pulse Fourier transform microwave spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 312:54–57, June 2015.
- [34] G. B. Park and R. W. Field. Perspective: The first ten years of broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 144(20):200901, May 2016.
- [35] A. J. Shirar, D. S. Wilcox, K. M. Hotopp, G. L. Storck, I. Kleiner, and B. C. Dian. Impact of Molecular Conformation on Barriers to Internal Methyl Rotation: The Rotational Spectrum of *m*-Methylbenzaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(46):12187–12194, November 2010.

- [36] G. S. Grubbs, C. T. Dewberry, K. C. Etchison, K. E. Kerr, and S. A. Cooke. A search accelerated correct intensity Fourier transform microwave spectrometer with pulsed laser ablation source. *Review of Scientific Instruments*, 78(9):096106, 2007.
- [37] D. A. Obenchain, A. A. Elliott, A. L. Steber, R. A. Peebles, S. A. Peebles, C. J. Wurrey, and G. A. Guirgis. Rotational spectrum of three conformers of 3,3-difluoropentane: Construction of a 480MHz bandwidth chirped-pulse Fourier-transform microwave spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 261(1):35–40, May 2010.
- [38] S. P. Dempster, O. Sukhorukov, Q.-Y. Lei, and W. Jäger. Rotational spectroscopic study of hydrogen cyanide embedded in small 4He clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 137(17):174303, 2012.
- [39] S. L. Stephens and N. R. Walker. Determination of nuclear spin-rotation coupling constants in CF<sub>3</sub>I by chirped-pulse Fourier-transform microwave spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 263(1):27–33, September 2010.
- [40] R. G. Bird, J. L. Neill, V. J. Alstadt, J. W. Young, B. H. Pate, and D. W. Pratt. Ground State <sup>14</sup>N Quadrupole Couplings in the Microwave Spectra of *N,N*-Dimethylaniline and 4,4-Dimethylaminobenzonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(34):9392–9398, September 2011.
- [41] L. Evangelisti, G. Sedo, and J. van Wijngaarden. Rotational Spectrum of 1,1,1-Trifluoro-2-butanone Using Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(5):685–690, February 2011.
- [42] M. D. Marshall, H. O. Leung, B. Q. Scheetz, J. E. Thaler, and J. S. Muentner. A chirped pulse Fourier transform microwave study of the refrigerant alternative 2,3,3,3-tetrafluoropropene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 266(1):37–42, March 2011.
- [43] M. Smith, B. D. Short, A. M. Ruthven, K. M. Thomas, M. J. Hang, and G. G. Brown. Chirped-pulse microwave spectrum and ab initio

- calculations of four distinct conformers of 3-vinylbenzaldehyde. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 307:49–53, January 2015.
- [44] I. A. Finneran, D. B. Holland, P. B. Carroll, and G. A. Blake. A direct digital synthesis chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 84(8):083104, 2013.
- [45] S. Mata, I. Peña, C. Cabezas, J. López, and J. Alonso. A broadband Fourier-transform microwave spectrometer with laser ablation source: The rotational spectrum of nicotinic acid. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 280:91–96, October 2012.
- [46] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, and B. H. Pate. Rotational spectroscopy of iodobenzene and iodobenzene-neon with a direct digital 2-8GHz chirped-pulse Fourier transform microwave spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 269(1):21–29, September 2011.
- [47] D. Schmitz, V. Alvin Shubert, T. Betz, and M. Schnell. Multi-resonance effects within a single chirp in broadband rotational spectroscopy: The rapid adiabatic passage regime for benzonitrile. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 280:77–84, October 2012.
- [48] D. P. Zaleski, J. L. Neill, M. T. Muckle, N. A. Seifert, P. Brandon Carroll, S. L. Widicus Weaver, and B. H. Pate. A Ka-band chirped-pulse Fourier transform microwave spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 280:68–76, October 2012.
- [49] J.-U. Grabow, S. Mata, J. L. Alonso, I. Peña, S. Blanco, J. C. López, and C. Cabezas. Rapid probe of the nicotine spectra by high-resolution rotational spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(47):21063, 2011.
- [50] M. K. Jahn, D. A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow, and S. C. Mehrotra. Rapid capture of large amplitude motions in 2,6-difluorophenol: High-resolution fast-passage FT-MW technique. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 280:54–60, October 2012.

- [51] D. A. Dewald. *Interne Moleküldynamik und Analyse von Gasmischungsspektren (BTEM) mit der Neuentwicklung eines breitbandigen Fouriertransform-Mikrowellen(FT-MW)-Spektrometers*. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2015.
- [52] M. Werner. *Nachrichtentechnik: eine Einführung für alle Studiengänge ; mit 47 Tabellen*. Studium Nachrichtentechnik. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 7., erw. und aktualisierte Auflage edition, 2010.
- [53] M. Werner and O. Mildenerger. *Nachrichten-Übertragungstechnik: analoge und digitale Verfahren mit modernen Anwendungen ; mit 40 Tabellen*. Studium Technik. Vieweg, Wiesbaden, 1. Auflage edition, 2006.
- [54] K.-E. Peiponen, J. A. Zeitler, and M. Kuwata-Gonokami, editors. *Terahertz spectroscopy and imaging*. Number v. 171 in Springer series in optical sciences. Springer, Berlin ; New York, 2013.
- [55] E. Hecht. *Optik*. De Gruyter, Berlin ; Boston, 6. verbesserte Auflage edition, 2014.
- [56] W. Zinth and U. Zinth. *Optik: Lichtstrahlen - Wellen - Photonen*. Oldenbourg, München, 4., aktualisierte Auflage edition, 2013.
- [57] S. Withington, J. A. Murphy, and K. G. Isaak. Representation of mirrors in beam waveguides as inclined phase-transforming surfaces. *Infrared physics & technology*, 36(3):723–734, 1995.
- [58] D. H. Martin and E. Puppelt. Polarised interferometric spectrometry for the millimetre and submillimetre spectrum. *Infrared Physics*, 10(2):105–109, 1970.
- [59] D. K. Lambert and P. L. Richards. Martin-Puppelt interferometer: an analysis. *Applied Optics*, 17(10):1595, May 1978.
- [60] L. M. Ziurys, W. L. Barclay, M. A. Anderson, D. A. Fletcher, and J. W. Lamb. A millimeter/submillimeter spectrometer for high resolution studies of transient molecules. *Review of Scientific Instruments*, 65(5):1517, 1994.

- [61] K. A. Walker and A. McKellar. Millimeter-Wave Spectroscopy of Kr-CO and Xe-CO Using a Coaxial Jet Spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 205(2):331–337, February 2001.
- [62] B. A. McElmurry, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, I. I. Leonov, S. P. Belov, and A. C. Legon. Studies of Ar:HBr using fast scan submillimeter-wave and microwave coaxial pulsed jet spectrometers with sub-kHz precision. *The Journal of Chemical Physics*, 119(20):10687, 2003.
- [63] R. C. Jones. A New Calculus for the Treatment of Optical Systems. *Journal of the Optical Society of America*, 31(7):488, July 1941.
- [64] K. Lange, K. H. Löcherer, H. H. Meinke, and F. W. Gundlach, editors. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik: [Grundlagen, Komponenten, Systeme]*. Springer, Berlin, 4., völlig Neubearb. Auflage edition, 1986. OCLC: 46097111.
- [65] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*. Wiley-VCH, Weinheim, Korr. Nachdr. der 5. Aufl., 2. Nachdruck edition, 2006. OCLC: 255609806.
- [66] C. Puzzarini, L. Dore, L. Cludi, and G. Cazzoli. An improved determination of the molecular dipole moment of HFC-134a: microwave Stark spectra and ab initio calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(8):1519–1523, March 2003.
- [67] D. Cremer and J. A. Pople. General definition of ring puckering coordinates. *Journal of the American Chemical Society*, 97(6):1354–1358, March 1975.
- [68] J. B. Hendrickson. Molecular geometry. V. Evaluation of functions and conformations of medium rings. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26):7036–7043, December 1967.
- [69] O. Bastiansen, L. Fernholt, H. M. Seip, H. Kambara, and K. Kuchitsu. Structure of cyclohexane determined by two independent gas electron-diffraction investigations. *Journal of Molecular Structure*, 18(2):163–168, 1973.

- [70] D. Cremer. Calculation of puckered rings with analytical gradients. *Journal of Physical Chemistry*, 94(14):5502–5509, 1990.
- [71] A. Entrena, J. Campos, J. A. Gómez, M. A. Gallo, and A. Espinosa. A New Systematization of the Conformational Behavior of Seven-Membered Rings. Isoclinal Anomeric and Related Orientations. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(2):337–349, January 1997.
- [72] A. F. Sax. On pseudorotation. *Chemical Physics*, 349(1-3):9–31, June 2008.
- [73] L. A. Carreira, R. C. Lord, and T. B. M. Jr. Low-frequency vibrations in small ring molecules. In *Large amplitude motion in molecules. 2 (1979)*, volume 2 of *Topics in Current Chemistry*, pages 1–95. Springer, Berlin; Heidelberg, 1979.
- [74] H. M. Pickett. Vibration-Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for Polyatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4):1715, 1972.
- [75] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [76] A. Espinosa, M. Gallo, A. Entrena, and J. Gómez. Theoretical conformational analysis of seven-membered rings (VI). Perhydroazepine. *Journal of Molecular Structure*, 326:249–260, September 1994.
- [77] H. M. Pickett. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148(2):371–377, 1991.
- [78] B. S. Ray. Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels. *Zeitschrift für Physik*, 78(1-2):74–91, 1932.
- [79] J. K. G. Watson. Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels. In *Vibrational Spectra and Structure*, volume 6, pages 1–89. Elsevier, Amsterdam; Oxford, 1977.
- [80] D. Itzotov, E. Kraka, and D. Cremer. RING Revision C, 2011.
- [81] A. Espinosa, M. Gallo, A. Entrena, and J. Gómez. Theoretical conformational analysis of seven-membered rings. V. MM2 and MM3 study of oxepane. *Journal of Molecular Structure*, 323:247–256, July 1994.
- [82] J.-H. Borter. *Rotationsspektrum von Oxacycloheptan*. Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, November 2013.
- [83] J. Lin, L. Zu, and W. Fang. Conformation and Spectroscopy Study of Cycloheptoxy Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(3):274–279, January 2011.
- [84] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648, 1993.
- [85] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, November 1994.
- [86] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15):154104, 2010.

- [87] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7):1456–1465, May 2011.
- [88] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review*, 46(7):618–622, October 1934.
- [89] I. N. Levine. *Quantum chemistry*. Pearson, Boston, seventh edition edition, 2014.
- [90] D. Plusquellic. JB95. [www.nist.gov/services-resources/software/jb95-spectral-fitting-program](http://www.nist.gov/services-resources/software/jb95-spectral-fitting-program), 2016.
- [91] J.-U. Grabow, N. Heineking, and W. Stahl. Interdependence of parameters in multivariate fits. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 152(1):168–173, 1992.
- [92] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn. Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems and the Application to Anharmonic Oscillators. *The Journal of Chemical Physics*, 43(5):1515, 1965.
- [93] S. Akavipat. *The Microwave Spectra of Chloropyrazine and Cycloheptanone*. Master thesis, Mississippi State University, Mississippi, December 1978.
- [94] D. F. Bocian and H. L. Strauss. Vibrational spectra, potential functions, and conformations of cycloheptanone. *The Journal of Chemical Physics*, 67(3):1071, 1977.
- [95] J. Dillen and H. Geise. An investigation of the molecular structure of cycloheptanone by gas phase electron diffraction. *Journal of Molecular Structure*, 72:247–255, March 1981.
- [96] J. Dillen. Conformational analysis of cycloheptanone and cycloheptanethione. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 959(1-3):62–65, November 2010.

- [97] M. K. Jahn, D. A. Dewald, M. Vallejo-López, E. J. Cocinero, A. Lesarri, W. Zou, D. Cremer, and J.-U. Grabow. Pseudorotational Landscape of Seven-Membered Rings: The Most Stable Chair and Twist-Boat Conformers of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Chemistry - A European Journal*, 20(43):14084–14089, October 2014.
- [98] F. Groenewald and J. Dillen. Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone. *Structural Chemistry*, 23(3):723–732, June 2012.
- [99] M. St-Jacques and C. Vaziri. On the Mechanism of Ring Inversion in Cycloheptene and Its Derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(8):1192–1199, April 1973.
- [100] D. D. W. Tochtermann. Konformative Beweglichkeit von Siebenring-Systemen. In *Dynamic Stereochemistry*, pages 378–444. Springer, 1970.
- [101] P. J. De Clercq. Systematic conformational analysis. General method for rapid conformational evaluation. Its application to the hydroazulene system. *The Journal of Organic Chemistry*, 46(4):667–675, February 1981.
- [102] C. Y.-S. Chen and C. A. Swenson. Ultraviolet absorption spectra of lactams. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(6):1642–1647, 1969.
- [103] C. Y. Chen and C. A. Swenson. Self-association of some lactams. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(5):1363–1366, 1969.
- [104] H. E. Hallam and C. M. Jones. Conformational isomerism of the amide group—a review of the IR and NMR spectroscopic evidence. *Journal of Molecular Structure*, 5(1-2):1–19, 1970.
- [105] C. Y.-S. Chen and C. A. Swenson. Infrared special studies on lactams as cis-trans models for the peptide bond. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(9):2999–3008, 1969.
- [106] G. Borgen and F. Rise. Low-temperature NMR of  $\epsilon$ -caprolactam. *Magnetic resonance in chemistry*, 31(1):51–53, 1993.

- [107] F. t. Winkler and J. D. Dunitz. Medium-ring compounds. XIX. Caprolactam: structure refinement. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(1):268–269, 1975.
- [108] O. Ermer and S. Lifson. Consistent force field calculations. III. Vibrations, conformations, and heats of hydrogenation of nonconjugated olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 95(13):4121–4132, 1973.
- [109] A. Warshel, M. Levitt, and S. Lifson. Consistent force field for calculation of vibrational spectra and conformations of some amides and lactam rings. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33(1):84–99, 1970.
- [110] J. D. Dunitz and F. K. Winkler. Amide group deformation in medium-ring lactams. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(1):251–263, 1975.
- [111] M. Barfield and A. S. Babaqi. Carbon-13 NMR studies of multicyclic lactams. Structures and  $^{13}\text{C}$  assignments by lanthanide induced shifts, relaxation studies and MINDO/3 calculations. *Magnetic resonance in chemistry*, 25(5):443–451, 1987.
- [112] S. Grimme. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(2):211–228, March 2011.



# Danke

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mir mit Hilfe und Unterstützung während des gesamten Prozesses der Erstellung dieser Arbeit zur Seite standen.

Allen voran bedanke ich mich bei Jens-Uwe Grabow, dem Betreuer der Arbeit, der über die gesamte Zeit hinweg mit Anregungen und sehr geduldigen Erklärungen dazu beigetragen hat, mein Verständnis für die Materie zu vertiefen. Auch für die Gelegenheiten im Rahmen von Konferenzen und wissenschaftlichen Austauschprogrammen internationales Arbeiten zu erleben bin ich sehr dankbar. Viel wichtiger noch aber sind die diversen Kaffees sowie Grillabende gewesen, die immer eine gute Mischung aus Geselligkeit und Wissensvermittlung waren und der Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe eine große soziale Komponente verliehen haben. Es war schön Teil dieser Arbeitsgruppe zu sein.

Ein großer Dank gilt auch Alberto Lesarri, mit dem ich einen Großteil der in dieser Arbeit genannten Ergebnisse erzielt habe, für die Übernahme des Korreferats. Seine Vorschläge und Anregungen während seiner Besuche in Hannover und auf Konferenzen haben viele Projekte erst gestartet und zu einem guten Ende geführt.

Franz Renz danke ich ebenfalls für die Übernahme eines Korreferats trotz des ohnehin schon vollen Kalenders und zahlreicher Japanreisen.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Becker bedanken, nicht nur für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission, sondern insbesondere auch für die kontinuierliche Unterstützung während meiner gesamten Zeit im Institut seit meiner Anstellung als studentische Hilfskraft.

Ich danke Michaela Jahn, David Dewald und Lukas Alphei, mit denen ich einen großen Teil meiner Zeit in der Arbeitsgruppe verbracht habe, für all die schönen und lustigen Momente im Labor, für die ständige Versorgung mit guter Laune und gigantischen Torten und dafür, dass mit euch zusammen die Zeit im Institut viel mehr als nur Arbeit war. Für die Unterstützung im Labor, irre Gedankenspiele in den Tiefen der gequantelten Welt und Ablenkungen mit Schach möchte ich mich zudem bei Sven Herbers herzlich bedanken.

Abschließend danke ich meiner Familie und allen Freunden, die immer eine unglaubliche Motivation und Stütze waren und sind. Nur mit eurer Hilfe konnte ich all die Jahre mit allen Hochs und Tiefs zu diesem Abschluss bringen. Ihr habt den Grundstein gelegt und mich bis zum letzten Moment hochgehalten.