

Zum Mikrowellenspektrum des Pyridazins *

W. WERNER, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 531—543 [1967]; eingegangen am 6. Dezember 1966)

The rotational spectrum of pyridazine in the vibrational ground state is reported for the parent species and three isotopically substituted species. The r_s coordinates of the ring atoms have been reliably determined with the exception of the a coordinate of the C1 and the C4 atoms which is obviously too small for the application of KRAITCHMAN's equations. The dipole moment was calculated from the STARK effect as $\mu_a=4.22$ D. The quadrupole coupling constants, from hfs measurements, are $\chi_{aa}=-4.64$, $\chi_{bb}=1.38$, $\chi_{cc}=3.27$ MHz. The only non-diagonal quadrupole coupling tensor element has been less accurately determined from the variation of the hfs upon rotation of the principal axes system by isotopic substitution of one N^{15} nucleus.

In dieser Arbeit berichten wir über eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums des Pyridazins und seiner C^{13} - und N^{15} -substituierten Formen. Als Ergebnis werden Teile der r_s -Struktur, das Dipolmoment und die Quadrupolkopplungskonstanten angegeben. Die Untersuchung stellt eine Ergänzung zu ähnlichen Untersuchungen^{1,2} an Pyridin und Pyrimidin dar.

Im folgenden seien zunächst die Formeln zusammengestellt, die man bei der Auswertung des Spektrums benötigt. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen der Gesamtrotation des Moleküls und dem Kernspin der kernquadrupolmomentbehafteten Stickstoffkerne, die durch das inhomogene elektrische Molekülfeld am Kernort vermittelt wird, beobachtet man eine Hyperfeinstruktur der Rotationslinien. Die Rotationsenergieniveaus erfahren eine Aufspaltung, die in erster Ordnung gegeben ist³ durch die Energiekorrektur.

$$W_Q \equiv (J, \tau, I, F, M_F | H_Q | J, \tau, I, F, M_F) \\ = \frac{\chi}{2 I(2I-1) J(2J-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1) \right] \quad (1)$$

mit

$$C \equiv F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \\ (\text{Vektorkopplungsschema: } \mathbf{I} + \mathbf{J} = \mathbf{F})$$

und

$$\chi \equiv e^2 q_J Q \equiv e^2 Q \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right\rangle_{J\tau M_J = J}$$

χ ist dabei der für den Rotationszustand $J, \tau, M_J = J$ gebildete Erwartungswert des ZZ-Elements des Kernquadrupolkopplungstensors

$$\chi_{FF'} = e^2 Q \frac{\partial^2 V}{\partial F \partial F'} \Big|_{\text{Kernort}}$$

V Potential, $F, F' = X, Y, Z$ raumfestes Koordinatensystem. Nennen wir α_{gF} die Matrix der Richtungskosinus, die das molekülfeste Hauptträgheitsachsensystem $g = x, y, z$ mit dem raumfesten System $F = X, Y, Z$ verbindet, so ist

$$\chi_{FF'} = \sum_{gg'} \alpha_{gF} \chi_{gg'} \alpha_{g'F'} \quad (2)$$

Die Elemente $\chi_{gg'} = e^2 Q (\partial^2 V / \partial g \partial g')$ sind Konstanten, es gilt⁴ also [aus Symmetriegründen ist $\langle \alpha_{gF} \alpha_{g'F'} \rangle = 0$ für $g \neq g'$; ferner ist $\sum_g \chi_{gg} = 0$ (LAPLACE-Gleichung)]:

$$\chi \equiv \langle \chi_{ZZ} \rangle_{J\tau J} = \sum_g \langle \alpha_{zg}^2 \rangle_{J\tau J} \chi_{gg} \\ = \frac{2}{(J+1)(2J+3)} \sum_g \chi_{gg} \langle P_g^2 \rangle_{J\tau}$$

Für zwei im Molekül eingebaute kernquadrupolmomentbehaftete Kerne haben FOLEY⁵, MYERS und GWINN⁶ und ROBINSON und CORNWELL⁷ unter Benutzung des Vektorkopplungsschemas

$$\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{I} \quad \text{und} \quad \mathbf{I} + \mathbf{J} = \mathbf{F}$$

die Matrix der Wechselwirkungsenergie H_Q in der Basis $|I_1, I_2, I, J, \tau, F, M_F\rangle$ aufgestellt. Die in I diagonalen und außerdiagonalen Elemente lauten (Basis abgekürzt):

* Teil der Dissertation von W. WERNER, Freiburg i. Br. 1966.

¹ B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **2**, 361 [1958].

² R. F. SCHNEIDER, Diss. Abstr. **20**, 3536 [1960].

³ H. B. G. CASIMIR, On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, Teyler's Tweede Genootschap, E. F. Bohn, Haarlem 1936.

⁴ J. K. BRAGG, Phys. Rev. **74**, 533 [1948]. — J. K. BRAGG u. S. GOLDEN, Phys. Rev. **75**, 735 [1949].

⁵ H. M. FOLEY, Phys. Rev. **71**, 747 [1947].

⁶ R. J. MYERS u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **20**, 1420 [1952].

⁷ G. W. ROBINSON u. C. D. CORNWELL, J. Chem. Phys. **21**, 1436 [1953].



$$\begin{aligned}
(I|H_Q|I) &= \frac{\chi^+}{I_1(2I_1-1)J(2J-1)} \left\{ \frac{3}{16} (\varphi^2(I) + \psi(I) + \psi(I+1) + 2\varphi(I)) - I_1(I_1+1)J(J+1) \right\}, \\
(I|H_Q|I+1) &= \frac{3\chi^-}{8I_1(2I_1-1)J(2J-1)} \sqrt{\psi(I+1)} \{\varphi(I)-1\}, \\
(I|H_Q|I+2) &= \frac{3\chi^+}{16I_1(2I_1-1)J(2J-1)} \sqrt{\psi(I+1)\psi(I+2)}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
\chi^\pm &\equiv \frac{1}{2} [e^2 q_{J_1} Q_1 \pm e^2 q_{J_2} Q_2] = \frac{1}{2} (\chi_1 \pm \chi_2), \\
\varphi(I) &\equiv F(F+1) - J(J+1) - I(I+1), \\
\psi(I) &\equiv \frac{(2I_1+1)^2 - I^2}{4I^2 - 1} (F+I-J)(F+J-I+1)(F+I+J+1)(I+J-F).
\end{aligned}$$

Für den Fall $I_1=I_2=1$ sind diese Matrixelemente für festes J, τ in Tab. 5 aufgeführt. Diagonalisierung liefert die in der Pseudoquantenzahl \bar{I} diagonale Matrix und damit die Energiekorrekturen 1. Ordnung $W_Q(\bar{I}, J, F)$. Für den Fall der Tab. 5 werden sie in Tab. 6 gegeben.

Es ist

$$\begin{aligned}
2\chi^\pm &\equiv \langle \chi_1, zz \rangle \pm \langle \chi_2, zz \rangle \\
&= \sum_g \langle \alpha_{gz}^2 \rangle (\chi_1, gg \pm \chi_2, gg) \equiv \sum_g \langle \alpha_{gz}^2 \rangle \chi_{gg}^\pm,
\end{aligned}$$

da die Erwartungswerte der Richtungskosinusse von den Kernindizes 1, 2 unabhängig sind. Das normale $N^{14}N^{14}$ -Pyridazin hat C_2 -Symmetrie. Nach Ausweis des Rotationsspektrums ist es eben. Daher unterscheiden sich die Kernquadrupolkopplungstensoren χ_1, gg' und χ_2, gg' nur im Vorzeichen des Außerdiagonalelements χ_{ab} . In Repr. III': $x, y, z \rightarrow a, b, c$ ist

$$(\chi_1, gg') = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & 0 \\ \chi_{ab} & \chi_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cc} \end{pmatrix}, \quad (\chi_2, gg') = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & -\chi_{ab} & 0 \\ -\chi_{ab} & \chi_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cc} \end{pmatrix},$$

$\chi_{gg'}$ hat keine Diagonalelemente, d. h. χ^- und damit das Matrixelement $(I|H_Q|I+1)$ verschwindet. Der Quadrupolkopplungskonstanten χ^+ in Tab. 6 kommt somit die Eigenschaft eines Skalenfaktors zu und Tab. 6 gilt für alle Moleküle mit $I_1=I_2=1$ und dem beschriebenen Symmetrieverhalten.

Beim isotop substituierten Pyridazin geht im allgemeinen die C_2 -Symmetrie verloren und es ist, wenn ϑ den Winkel zwischen dem Hauptachsensystem des normalen und des isotop substituierten Moleküls bezeichnet,

$$\begin{aligned}
(\chi_{gg'}^+) &= \begin{pmatrix} \chi_{aa} \cos 2\vartheta - \chi_{cc} \sin^2 \vartheta, -\left(\chi_{aa} + \frac{\chi_{cc}}{2}\right) \sin 2\vartheta, & 0 \\ -\left(\chi_{aa} + \frac{\chi_{cc}}{2}\right) \sin 2\vartheta, -\chi_{aa} \cos 2\vartheta - \chi_{cc} \cos^2 \vartheta, & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{cc} \end{pmatrix}, \\
(\chi_{gg'}^-) &= \begin{pmatrix} \chi_{ab} \sin 2\vartheta & \chi_{ab} \cos 2\vartheta & 0 \\ \chi_{ab} \cos 2\vartheta & -\chi_{ab} \sin 2\vartheta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)
\end{aligned}$$

Die Matrixelemente des elektrischen Dipolmoments findet man nach CONDON und SHORTLEY⁸ in derselben Basis, in der die Energie nach (3) aufgestellt wurde. Die Phasen sind zuvor nach FLYGARE⁹ zu berichtigen. Die Dipolmomentmatrix muß nun derselben Transformation unterworfen werden, die die Matrix (3) diagonalisierte. Summation über M_F liefert nach¹⁰ die Linienstärken der einzelnen HFS-Komponenten $\bar{I}, J, \tau, F \rightarrow \bar{I}', J', \tau', F'$ im Rotationspektrum.

Die Intensitäten der HFS-Komponenten des normalen Pyridazins werden durch die statistischen Gewichte der Protonen-Spinfunktionen modifiziert. Bei einer C_2 -Drehung um die Symmetrieachse des Moleküls tauschen zwei Protonenpaare ihre Plätze. Die Gesamtwellenfunktion muß bezüglich dieser Operation symmetrisch sein (alle übrigen Kerne sind Bosonen). Nachstehende Tabelle A zeigt die Symmetriebeziehungen und resultierenden Spingewichte der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Symmetrie der Rotationsfunktionen (gegeben durch J, τ) und der Symmetrie der Stickstoffspinfunktionen (gegeben durch I).

Für höhere J weicht die Lage der Rotationslinien auf Grund der Zentrifugalaufweitung¹¹ des Moleküls geringfügig vom Spektrum eines starren Rotators ab. Zur Energie $W_{J\tau}$ eines starren Rotators treten im Falle des planaren Moleküls 4 Zusatzterme¹².

⁸ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1935, p. 69.

⁹ W. H. FLYGARE, Diss. University of California, 1958.

¹⁰ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, l. c. ⁸, p. 99.

¹¹ D. KIVELSON u. E. B. WILSON JR., J. Chem. Phys. **20**, 1575 [1952].

¹² J. M. DOWLING, J. Mol. Spectr. **6**, 550 [1961].

Symmetrie der Gesamt- funktion	Symmetrie der Rotations- funktion unter D_2 C_2	Symmetrie der Stickstoff- spinfunktion	Symmetrie der Wasserstoff- spinfunktion	Statistisches Gewicht der Wasserstoff- spinfunktion
A	$A, B_a \rightarrow A$	$I = 2,0 : A$ $I = 1 : B$	A B	5 3
	$B_b, B_c \rightarrow B$	$I = 2,0 : A$ $I = 1 : B$	B A	3 5

Tab. A. Statistische Gewichte der Wasserstoffspinfunktionen in Abhängigkeit von der Symmetrie der Rotations- und Stickstoffspinfunktionen.

In der Repräsentation III^r:

$$\begin{aligned} \text{Rotations-Energie} = W_{J,\tau}(A, B, C) &+ \frac{1}{4} \tau'_{aaaa} \langle P_a^4 \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \tau'_{bbbb} \langle P_b^4 \rangle + \frac{1}{4} \tau'_{cccc} \langle P_c^4 \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \tau'_{aabb} \langle P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2 \rangle. \quad (5) \end{aligned}$$

In $W_{J,\tau}(A, B, C)$ sind die Rotationskonstanten A, B, C modifiziert gegenüber denen (A_0, B_0, C_0), die das Molekül ohne Zentrifugalaufweitung hätte. Im planaren Fall lassen sich A_0, B_0, C_0 ausrechnen, nachdem A, B, C sowie die 4 Korrekturkonstanten aus (5) durch eine Anpassung des Spektrums ermittelt wurden: Es ist¹²

$$A_0 = A - \frac{1}{2} \hbar^4 \tau_{abab},$$

$$B_0 = B - \frac{1}{2} \hbar^4 \tau_{abab},$$

$$C_0 = C + \frac{3}{4} \hbar^4 \tau_{abab},$$

mit

$$\begin{aligned} \hbar^4 \tau_{abab} = \frac{1}{2} \tau'_{aabb} + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{A}{B} \right)^2 \tau'_{bbbb} \right. \\ \left. + \left(\frac{B}{A} \right)^2 \tau'_{aaaa} - \left(\frac{AB}{C^2} \right)^2 \tau'_{cccc} \right]. \end{aligned}$$

Spektrum und Ergebnisse

Das Rotationsspektrum des normalen Pyridazins besteht aus a -Übergängen. Die Zuordnung war ohne Schwierigkeiten mit Hilfe des STARK-Effekts möglich.

Die Spektren wurden mit einem 30 kHz-STARK-Effekt-Spektrometer bei einer Temperatur von etwa -30°C und einem Druck von etwa 10^{-3} Torr aufgenommen. Der Absorptionsweg war 8 m lang. Als Strahlungsquellen wurden frequenzstabilisierte Rückwärtswellenoszillatoren (C.S.F.) im Bereich von 8 GHz bis 35 GHz benutzt. Bei guter Empfindlichkeit konnten halbe Halbwertsbreiten teilweise unter 50 kHz beobachtet werden.

Die gemessenen Frequenzen der Rotationsspektren des normalen Pyridazins, der zwei einfach C¹³-substituierten Moleküle und des einfach N¹⁵-substituierten Moleküls, alle in natürlicher Häufigkeit unter-

sucht, sind in Tab. 1–4 angegeben. Die Bezeichnung der Atompositionen in den C¹³-substituierten Molekülen geht aus Abb. 1 hervor.

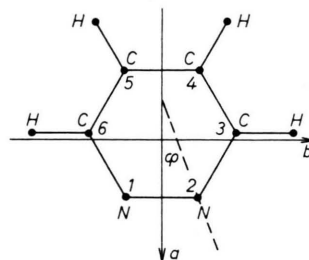


Abb. 1. Lage der Hauptträgheitsachsen im Pyridazin. φ bezeichnet die Lage der Hauptachse des Quadrupolkopplungstensors. Bezeichnung der Ringatome.

In Tab. 1 bis 4 sind die Hyperfeinstrukturkomponenten normalerweise durch die dafür geeigneten Quantenzahlen F und I gekennzeichnet.

Für die höheren Q -Zweig-Übergänge reduzieren sich das HFS-Aufspaltungsmuster zu einem Triplett mit dem Intensitätsverhältnis von ungefähr 4:4:1. Zu diesen Triplettkomponenten gehören die folgenden Hyperfeinstrukturübergänge:

F, I	F', I'	relative Intensität	Bezeichnung in Tab. 1 u. 2
$J-2 \quad 2$ $J \quad (2,0+)$ $J \quad 1$ $J+2 \quad 2$	$J-2 \quad 2$ $J \quad (2,0+)$ $J \quad 1$ $J+2 \quad 2$	4	a
$J-1 \quad 2$ $J+1 \quad 1$ $J-1 \quad 1$ $J+1 \quad 2$	$J-1 \quad 2$ $J+1 \quad 1$ $J-1 \quad 1$ $J+1 \quad 2$	4	b
$J \quad (2,0-)$	$J \quad (2,0-)$	1	

Die in Klammern gesetzten Frequenzen sind infolge schlechter Auflösung ungenau bestimmt.

Die Hyperfeinstruktur des 3-C¹³-substituierten Pyridazins ist ähnlich der des normalen Pyridazins und kann auch so bezeichnet werden, weil der Winkel ϑ [Gl. (4)] praktisch Null ist.

Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.											
0 ₀₀	1 ₀₁	1,1	0,1	9,007480	9,009813	− 24	HFS	2 ₂₀	3 ₂₁	2,(2,0−)	3,(2,0−)	32,704517	32,706271	− 28												
		2,2	2,2	9,008191						3,2	3,(2,0−)	32,704773														
		0,0	1,(2,0−)	9,008371						3,2	4,2	32,705138														
		2,2	1,(2,0−)							2,1	3,1	(32,705285)														
		1,1	2,1	9,009582						1,1	2,1															
		2,2	3,2	9,010275						3,1	4,1	32,705981														
		1,1	1,1	9,010959						4,2	4,2	(32,706669)														
		0,0	1,(2,0+)	9,012844						4,2	5,2	32,706857														
		2,2	1,(2,0+)							2,(2,0+)	3,(2,0+)	32,707555														
																				0,2	1,2	32,708222				
1 ₁₁	2 ₁₂	1,(2,0−)	2,(2,0−)	15,105363	15,107222	− 22	HFS	3 ₁₃	4 ₁₄	3,(2,0−)	4,(2,0−)	27,439357	27,439584	− 5												
		2,2	2,(2,0−)							2,2	3,2															
		2,2	3,2							15,105774	2,1					3,1										
		3,2	3,2							15,106429	4,2					5,2	27,439580									
		2,1	3,1							15,106917	3,(2,0+)					4,(2,0+)										
		3,2	4,2							15,107832	3,1					4,1	27,439716									
		1,1	2,1							15,108376	5,2					6,2										
		1,(2,0+)	2,(2,0+)							15,109189																
		1 ₀₁	2 ₀₂							1,(2,0+)	2,(2,0+)					15,367723	15,369603	− 26	HFS	3 ₀₃	4 ₀₄	3,(2,0−)	4,(2,0−)	27,440128	27,440389	+ 4
3,2	3,2			15,368126	2,2	3,2																				
1,1	2,1			(15,369339)	2,1	3,1																				
3,2	4,2			(15,369638)	4,2	5,2	27,440389																			
2,1	3,1				3,(2,0+)	4,(2,0+)																				
2,2	3,2			3,1	4,1	27,440512																				
0,1	1,1			15,370218	5,2		6,2																			
				15,371040																						
1 ₁₀	2 ₁₁			2,1	3,1	20,931186	20,931920	+ 15		3 ₁₂	4 ₁₃	3,(2,0−)	4,(2,0−)	33,591724	33,592079							+ 1				
		3,2	4,2	20,931963	4,2	5,2						33,591994														
					2,1	3,1																				
2 ₀₂	3 ₀₃	2,(2,0−)	3,(2,0−)	21,352004	21,352430	− 29		3 ₂₂	4 ₂₃	4,1	5,1	33,592261	33,501180	− 6	HFS											
		1,2	2,2							2,2	3,2															
		3,1	4,1							5,2	6,2															
		2,(2,0+)	3,(2,0+)							21,352422						3,1	4,1	33,592261								
		3,2	4,2													3,(2,0+)	4,(2,0+)									
		1,1	2,1													1,2	2,2									
		2,1	3,1							21,352598																
2 ₂₁	3 ₂₂	2,(2,0−)	3,(2,0−)	27,027331	27,029343	− 23	HFS	4 ₀₄	5 ₀₅	3,(2,0−)	4,(2,0−)	33,500538	33,537242	+ 54												
		3,2	4,2	27,028031						4,2	5,2	33,500886														
		1,1	2,1	(27,028187)						5,1	6,1	33,501049														
		3,1	4,1	27,029011						2,2	3,2	33,501228														
		4,2	5,2	27,030021						5,2	6,2	33,501445														
		2,1	3,1	27,030523						3,1	4,1	33,501509														
		1,2	2,2							3,(2,0+)	4,(2,0+)															
		2,(2,0+)	3,(2,0+)							1,2	2,2	(33,501634)														
		0,2	1,2	27,031676																						
		2 ₁₁	3 ₁₂	4,2						5,2	27,778021	27,778113				− 13	HFS	4 ₁₄	5 ₁₅	4,(2,0−)	5,(2,0−)	33,537088	33,537272	+ 24		
3,1	4,1			27,778154	3,2	4,2																				
1,1	2,1			27,778344	5,1	6,1																				
3,2	4,2				2,2	3,2																				
					3,1	4,1	33,537272																			
					5,2	6,2																				
			4,(2,0+)	5,(2,0+)																						
			4,1	5,1																						
			6,2	7,2																						

Tab. 1.

Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
3 ₁₂	3 ₁₃	1,2	1,2	15,180043	15,181443	+ 3	HFS	5 ₃₂	5 ₅₁	3,2	3,2	(11,988815)	11,990743	+ 5	HFS
		3,(2,0+)	3,(2,0+)	15,180445						5,(2,0+)	5,(2,0+)	11,989234			
		3,1	3,1	(15,180562)						5,1	5,1				
		5,2	5,2	15,180862						7,2	7,2	(11,989584)			
		2,2	2,2	15,181086						4,2	4,2	11,990769			
		4,1	4,1	15,181736						6,1	6,1	11,991308			
		2,1	2,1	15,182154						4,1	4,1	11,991740			
		4,2	4,2	15,182322						6,2	6,2	(11,991945)			
		3,(2,0-)	3,(2,0-)	15,183090						5,(2,0-)	5,(2,0-)	11,993608			
4 ₂₂	4 ₂₃	a		15,043299	15,043649	- 1		6 ₆₁	6 ₆₂	4,2	4,2	13,478195	13,480128	0	HFS
		b		15,043915						6,(2,0+)	6,(2,0+)	13,478553			
		4,(2,0-)	4,(2,0-)	15,044353						6,1	6,1				
5 ₃₂	5 ₃₃				14,781220	+ 1				8,2	8,2	13,478862			
		a		14,781138						5,2	5,2	13,480269			
		b		14,781261						7,1	7,1	13,480740			
		5,(2,0-)	5,(2,0-)	(14,781411)						5,1	5,1	(13,481116)			
6 ₄₂	6 ₄₃				14,356047	+ 14				7,2	7,2	13,481336			
		a		14,355846						6,(2,0-)	6,(2,0-)	13,483151			
		b		14,355906											
		6,(2,0-)	6,(2,0-)	(14,356148)											
7 ₅₂	7 ₅₃				13,746094	+ 3				5,2	5,2	15,394957	15,396938	- 2	HFS
		a		13,746094						7,(2,0+)	7,(2,0+)	15,395299			
		b		13,746330						7,1	7,1				
		7,(2,0-)	7,(2,0-)	(13,746699)						9,2	9,2	15,395464			
8 ₆₂	8 ₆₃				12,951280	- 2				6,2	6,2	15,397194			
		a		12,950579						8,1	8,1	15,397605			
		b		12,951102						6,1	6,1	15,397941			
		8,(2,0-)	8,(2,0-)	12,951637						8,2	8,2	15,398158			
9 ₇₂	9 ₇₃				11,986777	+ 3				7,(2,0-)	7,(2,0-)	15,400136			
		a		11,985966											
		b		11,986569											
		9,(2,0-)	9,(2,0-)	11,987193											
10 ₈₂	10 ₈₃				10,880605	+ 1									
		a		10,879713											
		b		10,880380											
		10,(2,0-)	10,(2,0-)	10,881055											
11 ₉₂	11 ₉₃				9,667492	- 3									
		a		9,666561											
		b		9,667268											
		11,(2,0-)	11,(2,0-)	9,667965											
12 ₁₀₂	12 ₁₀₃				8,387751	- 2									
		a		8,386836											
		b		8,387527											
		12,(2,0-)	12,(2,0-)	8,388216											
4 ₂₂	4 ₄₁				10,888476	+ 3	HFS	10 ₁₀₁	10 ₈₂				23,745916	+ 4	HFS
		2,2	2,2	10,886407											
		4,(2,0+)	4,(2,0+)							8,2	8,2	23,743835			
		4,1	4,1	10,886903						10,(2,0+)	10,(2,0+)	23,744073			
		6,2	6,2	10,887412						10,1	10,1				
		3,2	3,2	10,888269						12,2	12,2	23,744346			
		5,1	5,1	10,889006						9,2	9,2	23,746384			
		3,1	3,1	(10,889520)						11,1	11,1	23,746686			
		5,2	5,2	10,889779						9,1	9,1	23,746958			
		4,(2,0-)	4,(2,0-)	10,891257						11,2	11,2	23,747123			
										10,(2,0-)	10,(2,0-)	23,749415			

Tab. 1, Fortsetzung.

Rotations- übergang J J'	HFS-Übergang		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
	F, I	F', I'				
12 ₁₂₁ 12 ₁₀₂	10,2 12,(2,0+) 12,1 14,2 11,2 13,1 11,1 13,2 12,(2,0-)	10,2 12,(2,0+) 12,1 14,2 11,2 13,1 11,1 13,2 12,(2,0-)	31,177385 31,177574 31,177760 31,179872 31,180093 31,180477 31,182637	31,179358	- 1	HFS
4 ₀₄ 4 ₂₃	2,2 4,(2,0+) 4,1 6,2 3,2 5,1 3,1 5,2 4,(2,0-)	2,2 4,(2,0+) 4,1 6,2 3,2 5,1 3,1 5,2 4,(2,0-)	21,338685 21,339018 21,339264 21,339722 21,340179 (21,340470) 21,340613 21,341444	21,339839	+ 30	HFS
5 ₁₄ 5 ₃₃	3,2 5,(2,0+) 5,1 7,2 4,2 6,1 4,1 6,2 5,(2,0-)	3,2 5,(2,0+) 5,1 7,2 4,2 6,1 4,1 6,2 5,(2,0-)	(21,323945) 21,324181 (21,324249) 21,324676 21,324887 21,325034 (21,325122) 21,325723	21,324676	- 14	
6 ₂₄ 6 ₄₃	4,2 6,(2,0+) 6,1 8,2 5,2 7,2 6,(2,0-)	4,2 6,(2,0+) 6,1 8,2 5,2 7,2 6,(2,0-)	21,306046 (21,306451) 21,306682 21,307159	21,306426	- 16	
7 ₃₄ 7 ₅₃	a b 7,(2,0-)		21,291585 21,292029 21,292443	21,291876	- 1	
8 ₄₄ 8 ₆₃	a b 8,(2,0-)		21,293780 21,294132 21,294478	21,294016	- 4	
10 ₆₄ 10 ₈₃	a b 10,(2,0-)		21,440305 21,440635 21,440961	21,440526	- 6	
12 ₈₄ 12 ₁₀₃	a b 12,(2,0-)		22,030517 22,030949 22,031381	22,030807	- 11	
2 ₁₂ 2 ₁₁	3,1 2,1 4,2 3,1 1,1 3,2 2,1	2,1 2,1 4,2 3,1 1,1 3,2 3,1	(8,736243) (8,736655) 8,736845 8,737261 8,737621	8,737122	- 13	
3 ₂₂ 3 ₂₁	4,2 2,1 4,1 2,2 5,2 3,1 3,(2,0+) 1,2	4,2 2,1 4,1 2,2 5,2 3,1 3,(2,0+) 1,2	8,326795 8,326987	8,326900	+ 9	
6 ₂₅ 6 ₂₄	6,(2,0+) 6,1 5,2 7,2	6,(2,0+) 6,1 5,2 7,2	27,420160 27,420701 27,421056	27,420656	+ 9	
7 ₃₅ 7 ₃₄	a b 7,(2,0-)		27,390086 27,390556 27,391130	27,390442	- 19	
8 ₄₅ 8 ₄₄	a b 8,(2,0-)		27,342568 27,342914 27,343349	27,342832	- 4	
9 ₅₅ 9 ₅₄	a b 9,(2,0-)		27,269538 27,269822 27,270108	27,269728	+ 6	
10 ₆₅ 10 ₆₄	a b 10,(2,0-)		27,159001 27,159191 27,159380	27,159139	- 6	
11 ₇₅ 11 ₇₄ 12 ₈₅ 12 ₈₄ 6 ₁₅ 6 ₃₄	a b 6,(2,0-)		27,421628 27,422238 27,423008	26,993565 26,748655 27,422027	+ 15 - 6 + 6	
7 ₂₅ 7 ₄₄	7,(2,0+) 7,1 7,(2,0-)	7,(2,0+) 7,1 7,(2,0-)	27,395086 27,396156	27,395449	- 9	
8 ₃₅ 8 ₅₄	7,2 9,1 7,1 9,2 8,(2,0-)	7,2 9,1 7,1 9,2 8,(2,0-)	27,357967 27,358395	27,357824	+ 30	

Tab. 1, Fortsetzung.

Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang J J'		HFS-Übergang F, I F', I'		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
9 ₄₅	0 ₆₄	a		27,308440	27,308645	- 2		7 ₄₃	7 ₆₂			16,038502	16,038988	+ 22	
		b		27,308748											
		9,(2,0-)	9,(2,0-)	27,309059											
10 ₅₅	10 ₇₄	a		27,249083	27,249246	- 6						16,039098	16,039988		
		b		27,249327											
		10,(2,0-)	10,(2,0-)	27,249562											
11 ₆₅	11 ₈₄	a		27,184224	27,184355	- 7						16,610140	16,610730	+ 12	
		b		27,184420											
		11,(2,0-)	11,(2,0-)	27,184513											
12 ₇₅	12 ₉₄	a		27,123257	27,123366	- 8						17,456338	17,457145	+ 18	HFS
		b		27,123419											
		12,(2,0-)	12,(2,0-)	(27,123582)											
3 ₀₃	3 ₂₂	1,2	1,2	15,277498	15,279089	+ 1	HFS					17,456498	18,649877	- 14	HFS
		3,(2,0+)	3,(2,0+)	15,277922											
		3,1	3,1	(15,278038)											
		5,2	5,2	15,278400											
		2,2	2,2	15,278646											
		4,1	4,1	15,279438											
		2,1	2,1	(15,279933)											
		4,2	4,2	15,280122											
		3,(2,0-)	3,(2,0-)	15,281038											
4 ₁₃	4 ₃₂	2,2	2,2	(15,334771)	15,335780	- 19	HFS					18,650077	20,253210	- 8	HFS
		4,(2,0+)	4,(2,0+)	15,335070											
		4,1	4,1	15,335243											
		6,2	6,2	15,335629											
		3,2	3,2	15,336026											
		5,1	5,1	15,336267											
		3,1	3,1	15,336362											
		5,2	5,2	15,337074											
		4,(2,0-)	4,(2,0-)												
5 ₂₃	5 ₄₂	3,2	3,2	(15,454293)	15,455000	- 3						22,311828	22,312839	- 6	HFS
		5,(2,0+)	5,(2,0+)	15,454456											
		5,1	5,1	15,454555											
		7,2	7,2	15,455000											
		4,2	4,2	15,455219											
		6,1	6,1	15,455438											
		4,1	4,1												
		6,2	6,2												
		5,(2,0-)	5,(2,0-)	15,456051											
6 ₃₃	6 ₅₂	4,2	4,2		15,673576	+ 6						21,300265	21,300953	+ 5	
		6,(2,0+)	6,(2,0+)												
		6,1	6,1	15,672998											
		8,2	8,2												
		7,1	7,1	15,673773											
		5,1	5,1	15,673795											
		6,(2,0-)	6,(2,0-)	15,674464											
		a										22,313399	21,301158		
		b													
		12,(2,0-)	12,(2,0-)												

Tab. 1, Fortsetzung.

Rotations- übergang J J'	HFS-Übergang F, I F', I'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
6 ₃₄ 6 ₃₃	6, (2,0+) $\left. \begin{matrix} 6,1 \\ 5,2 \\ 7,1 \\ 5,1 \end{matrix} \right\}$ 6, (2,0-)	21,235038 (21,235395) 21,235525 (21,235584) 21,236022	21,235330	- 2	
7 ₄₄ 7 ₄₃	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 7, (2,0-)	21,115137 21,115462 21,115715	21,115330	- 3	
8 ₅₄ 8 ₅₃	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 8, (2,0-)	20,910331 20,910442 (20,910588)	20,910405	+ 1	
9 ₆₄ 9 ₆₃ 10 ₇₄ 10 ₇₃	10, (2,0-) $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$	(20,090578) 20,090759 20,090940	20,582588 20,090818	- 11 - 10	
11 ₈₄ 11 ₈₃	11, (2,0-) $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$	19,399120 19,399444 19,399777	19,399555	- 11	
12 ₉₄ 12 ₉₃	12, (2,0-) $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$	18,487638 18,488096 18,488544	18,488245	- 21	
7 ₃₆ 7 ₃₅	$\begin{matrix} 5,2 \\ 7, (2,0+) \\ 7,1 \\ 9,2 \end{matrix} \left\} \right.$ 7, (2,0-)	33,524902 33,526228	33,525344	+ 33	
8 ₃₆ 8 ₃₅	$\begin{matrix} 6,2 \\ 8, (2,0+) \\ 8,1 \\ 10,2 \end{matrix} \left\} \right.$ 8, (2,0-)	33,502808 33,503825	33,503147	+ 3	
9 ₃₆ 9 ₃₅	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 9, (2,0-)	33,471449 33,471865 33,472256	33,471726	+ 4	
10 ₄₆ 10 ₄₅	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 10, (2,0-)	33,428841 33,429161 33,428477	33,429054	- 4	
11 ₅₆ 11 ₅₅	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 11, (2,0-)	33,372935 33,373180 33,373436	33,373098	+ 16	
12 ₆₆ 12 ₆₅	$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$ 12, (2,0-)	33,302136 33,302332 33,302529	33,302267	+ 16	

Tab. 1. Rotationsübergänge des normalen Pyridazins.

Rotations- übergang J	HFS-Übergang F, I	HFS-Übergang F', I'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
20 ₂ 30 ₂ 32 ₂ 42 ₂	3, (2,0-)	4, (2,0-)	21,125070 33,132052	21,125070 33,132052	- 39 + 5	
	4,2 2,1 4,1 2,2 5,2 3,1 1,2	5,2 3,1 5,1 3,2 6,2 4,1 2,2	33,181765			
	3, (2,0+)	4, (2,0+)	33,182339			
40 ₄ 50 ₄ 41 ₄ 51 ₄	4, (2,0-)	5, (2,0-)	33,191058 (33,190847)	33,191058 (33,190847)	+ 9 - 11	
	3,2 5,1 2,2 3,1 5,2 4,1 6,2	4,2 6,1 3,2 4,1 6,2 5,1 7,2	33,191058			
53 ₃ 53 ₂ 73 ₃ 73 ₂ 97 ₃ 97 ₂ 108 ₃ 108 ₂	10, (2,0-)	10, (2,0-)	14,951787 14,604460 13,909927 13,413018	14,951787 14,604460 13,909927 13,413018	- 19 + 29 - 33 - 8	verdeckt
	a b		13,412851 13,413351			
11 ₃ 11 ₂	11, (2,0-)	11, (2,0-)	12,817745	12,817745	+ 16	verdeckt
	a b		12,817544 12,818147			
12 ₁₀ 12 ₁₀₂	12, (2,0-)	12, (2,0-)	12,131064 12,131818	12,131064 12,131818	- 17	verdeckt
63 ₃ 63 ₂	a b 6, (2,0-)	6, (2,0-)	15,210178 15,210805	15,210178 15,210805	- 20	verdeckt
74 ₃ 74 ₂	a b 7, (2,0-)	7, (2,0-)	15,309414 15,309906	15,309414 15,309906	+ 2	verdeckt
					
9 ₃ 9 ₃₂	a b 9, (2,0-)	9, (2,0-)	15,688618 15,689222 15,689803	15,688618 15,689222 15,689803	+ 7	
10 ₃ 10 ₃₂	a b 10, (2,0-)	10, (2,0-)	16,008790 16,009494 (16,010208)	16,008790 16,009494 (16,010208)	- 15	
11 ₃ 11 ₁₀₂	a b 11, (2,0-)	11, (2,0-)	16,448172 16,448942 16,449689	16,448172 16,448942 16,449689	- 13	
12 ₃ 12 ₁₁₂	a b 12, (2,0-)	12, (2,0-)	17,034036 17,034839 17,035806	17,034036 17,034839 17,035806	- 16	
8 ₃ 8 ₃₂	a b 8, (2,0-)	8, (2,0-)	21,027676 21,027890 (21,028169)	21,027676 21,027890 (21,028169)	+ 1	
9 ₃ 9 ₃₂	a b 9, (2,0-)	9, (2,0-)	20,955726 20,956484 20,957242 20,958000 20,958758 20,959516 20,960274	20,955726 20,956484 20,957242 20,958000 20,958758 20,959516 20,960274	+ 33 - 2 + 2 - 20 - 16	verdeckt
8 ₃ 8 ₃₂	a b 8, (2,0-)	8, (2,0-)	21,089109 21,089426	21,089109 21,089426	+ 16	verdeckt
11 ₃ 11 ₃₂	a b 11, (2,0-)	11, (2,0-)	21,078880 21,079059	21,078880 21,079059	+ 23	verdeckt
12 ₃ 12 ₁₀₃	a b 12, (2,0-)	12, (2,0-)	21,105321 21,105489	21,105321 21,105489	+ 16	verdeckt
8 ₃ 8 ₃₂ 8 ₃ 8 ₃₂	a b 8, (2,0-)	8, (2,0-)	33,189417 33,189989 33,190527	33,189417 33,189989 33,190527	+ 12 - 6	

Tab. 2. Rotationsübergänge des 3-C¹³-substituierten Moleküls.

Rotations- übergang J J'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
2 ₀₂ 3 ₀₃	(21,109376) 21,109861	21,109800	- 7	
3 ₁₂ 4 ₁₃	33,235304 33,235515	33,235380	+ 12	
3 ₂₂ 4 ₂₃	33,082197	33,081877	- 43	
4 ₀₄ 5 ₀₅		33,144818	- 30	
4 ₁₄ 5 ₁₅		33,144818	+ 59	
6 ₃₄ 6 ₃₃	20,880541 20,880991	20,880831	+ 12	
7 ₄₄ 7 ₄₃	20,644331 (20,644505)	20,644473	- 21	
8 ₅₄ 8 ₅₃		20,241501	- 4	
9 ₆₄ 9 ₆₃	19,610842 19,611098	19,611010	- 8	
10 ₇₄ 10 ₇₃	18,705688 18,706125	18,705960	- 21	
11 ₈₄ 11 ₈₃	17,509575 17,509843 17,510237 17,510435	17,510165	- 11	
12 ₉₄ 12 ₉₃	16,043006 16,043280 16,043691 (16,043910)	16,043656	+ 11	
6 ₂₄ 6 ₄₃	21,042722 21,043293	21,043092	- 4	
7 ₃₄ 7 ₅₃	21,043814 21,044257 (21,044682)	21,044102	+ 7	
8 ₄₄ 8 ₆₃	21,097003 21,097392	21,097260	- 7	
10 ₆₄ 10 ₈₃	21,571001 21,571423	21,571283	- 10	
7 ₄₃ 7 ₆₂	16,484535	16,485105	- 19	
8 ₄₅ 8 ₄₄	(26,932011) 26,932413	26,932287	+ 31	
10 ₆₅ 10 ₆₄	26,561473	26,561543	+ 4	
11 ₇₅ 11 ₇₄	26,208626	26,208646	- 8	
12 ₈₄ 12 ₈₅	25,674756	25,674716	+ 19	
13 ₉₄ 13 ₉₅	24,897623 24,897893	24,897795	- 15	
9 ₄₅ 9 ₆₃	26,905557 26,905823	26,905743	+ 15	
11 ₆₅ 11 ₈₄	26,769055 26,769242	26,769181	+ 7	

Tab. 3. Rotationsübergänge des 4-C¹³-substituierten Moleküls.

Rotations- übergang J J'	HFS- übergang F F'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
2 ₁₁ 3 ₁₂			27,543778	- 15	
2 ₀₂ 3 ₀₃			21,127804	+ 15	
8 ₅₄ 8 ₅₃			20,304497	+ 16	
9 ₆₄ 9 ₆₃			19,704802	+ 1	
10 ₇₄ 10 ₇₃			18,839865	- 17	
11 ₈₄ 11 ₈₃			17,690250	- 9	
	11 11 10 10 12 12	17,690120 17,690315			
12 ₉₄ 12 ₉₃	12 12 11 11 13 13	16,271187 16,271455	16,271366	- 9	
13 ₁₀₄ 13 ₁₀₃	13 13 12 12 14 14	14,627163 14,627487	14,627379	+ 23	
8 ₄₄ 8 ₆₃	9 9 7 7 8 8	21,108144 21,108467	21,108252	- 1	
10 ₆₄ 10 ₈₃	11 11 9 9 10 10	21,543901 (21,544229)	21,544010	+ 6	
11 ₇₄ 11 ₉₃	12 12 10 10 11 11	22,077949 22,078345	22,078081	+ 1	
12 ₈₄ 12 ₁₀₃	13 13 11 11 12 12	22,949446 22,949901	22,949598	- 7	
14 ₁₀₄ 14 ₁₂₃	15 15 13 13 14 14	26,132821 26,133492	26,133044	- 4	HFS
16 ₁₂₄ 16 ₁₄₃	17 17 15 15 16 16	31,765833 31,766742	31,766136	+ 5	HFS
10 ₆₅ 10 ₆₄	11 11 9 9 10 10	26,615768 (26,615916)	26,615815	+ 14	
12 ₈₅ 12 ₈₄			25,782211	- 3	
13 ₉₅ 13 ₉₄			25,050713	- 9	
14 ₁₀₅ 14 ₁₀₄			24,034238	- 12	
15 ₁₁₅ 15 ₁₁₄	15 15 14 14 16 16	(22,699031) 22,699231	22,699164	+ 13	
16 ₁₂₅ 16 ₁₂₄	16 16 15 15 17 17	(21,046355) 21,046649	21,046551	- 1	
15 ₁₀₆ 15 ₁₀₅			31,802672	- 2	
16 ₁₁₆ 16 ₁₁₅			31,212554	+ 5	

Tab. 4. Rotationsübergänge des N¹⁵-substituierten Moleküls.

Beim Molekülisotop 4-C¹³-Pyridazin sind die Hauptachsen der Quadrupolkopplungstensen der beiden Quadrupolkernen nicht mehr in betragsgleichen Winkeln gegen die Hauptträgheitsachsen geneigt. In diesem Fall ist die Quadrupolkopplungs-

konstante χ^- ungleich Null. Die Analyse der Hyperfeinstruktur basiert deshalb auf der vollständigen Gl. (3). Zur Vereinfachung der Auswertung wurden die Frequenzen der HFS-Komponenten und mit deren Intensitäten Linienkonturen berechnet. Für die einzelne Komponente wurde dabei die LORENTZsche Linienform vorausgesetzt. Durch sukzessiven Vergleich der berechneten mit den gemessenen Aufspaltungsmustern wurde der Wert von χ_{ab} iterativ verbessert. Für den Winkel ϑ wurde dabei ein Wert verwendet, der genügend genau aus den Strukturdaten dieser Arbeit ermittelt werden konnte. Bei dem Spektrum des 4-C¹³-Pyridazin wurde auf die Zuordnung der Pseudoquantenzahl \bar{I} verzichtet. In Tab. 3 fehlt deshalb eine Bezeichnung durch \bar{I} . Die Bezeichnung durch F wurde ebenfalls weggelassen, da die angegebenen Linien durch Überlagerung meh-

rerer Komponenten entstehen. Für die Zuordnung der HFS-Komponenten des N¹⁵-substituierten Pyridazins ist durchweg die Angabe von F durch $I=1$ für den verbleibenden einen N¹⁴-Kern zu ergänzen.

In Tab. 1 bis 4 gibt die Spalte „Frequenz ohne HFS“ einen aus den gemessenen Frequenzen berechneten Wert für den Fall ohne Kernquadrupolkopplung. In den Spalten „Abw“ findet man die Differenzen $\nu_{\text{berechnet}} - \nu_{\text{ohne HFS}}$. Sie verbleiben, wenn man den Satz der Linienfrequenzen aus den Spalten „Frequenz ohne HFS“ mit Hilfe des Spektrums eines zentrifugalverzernten Rotators wiedergeben will. Die Rotations- und Zentrifugalaufweitungskonstanten wurden dabei optimalisierend nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Ergebnisse dieser Zentrifugalaufweitungsanalyse nach (5) finden sich in Tab. 7.

F	I	F'	I'	Matrizelement
$J+2$	2	$J+2$	2	$\chi^+/2$
$J+1$	2	$J+1$	2	$\chi^+(J+6)/4J$
$J+1$	2	$J+1$	1	$3\chi^- \sqrt{J(J+2)}/4J$
$J+1$	1	$J+1$	1	$-\chi^+/4$
J	2	J	2	$-\chi^+(2J-3)(2J+5)/4J(2J-1)$
J	2	J	1	$-3\chi^- \sqrt{3(2J-1)(2J+3)}/4J(2J-1)$
J	2	J	0	$\chi^+ \sqrt{(J+1)(2J+3)}/2J(2J-1)$
J	1	J	1	$\chi^+(2J+3)/4J$
$J-1$	2	$J-1$	2	$-\chi^+(2J+3)(J-5)/4J(2J-1)$
$J-1$	2	$J-1$	1	$-3\chi^- \sqrt{(2J+1)(J+1)(J-1)}/(2J+3)/4J(J-1)$
$J-1$	1	$J-1$	1	$-\chi^+(J+1)(2J+3)/4J(2J-1)$
$J-2$	2	$J-2$	2	$\chi^+(J+1)(2J+3)/(2J-1)2J$

Tab. 5.
Nicht-verschwindende Matrizelemente $(IJF|H_Q|I'JF')$.

F	I	$W(I, J, F)$	Spingewicht der Protonen- spinfunktionen für	
			K_{-1} gerade	K_{-1} ungerade
$J+2$	2	$\chi^+ \cdot \frac{1}{2}$	5	3
$J+1$	2	$-\chi^+ \cdot \frac{J+6}{4J}$	5	3
J	(2,0±)	$-\chi^+ \cdot \frac{(2J-3)(2J+5) \mp 3\sqrt{16J^4+32J^3-8J^2-24J+25}}{8J(2J-1)}$	5	3
$J-1$	2	$-\chi^+ \cdot \frac{(2J+3)(J-5)}{4J(2J-1)}$	5	3
$J-2$	2	$\chi^+ \cdot \frac{(J+1)(2J+3)}{2J(2J-1)}$	5	3
$J+1$	1	$-\chi^+ \cdot \frac{1}{4}$	3	5
J	1	$\chi^+ \cdot \frac{2J+3}{4J}$	3	5
$J-1$	1	$-\chi^+ \cdot \frac{(J+1)(2J+3)}{4J(2J-1)}$	3	5

Tab. 6. Quadrupolenergien $W(I, J, F)$ für zwei symmetrisch angeordnete Kerne vom Spin 1.

Pyridazin	normal	3- ¹³ C subst.	4- ¹³ C subst.	N ¹⁵ subst.
<i>A</i> (MHz)	6242,943	6112,222	6217,716	6218,908
<i>B</i> (MHz)	5961,085	5961,313	5848,364	5857,396
<i>C</i> (MHz)	3048,706	3017,242	3013,032	3015,704
τ'_{aaaa} (MHz)	-0,00475	-0,00474	-0,00525	-0,00467
τ'_{bbbb} (MHz)	-0,00451	-0,00463	-0,00475	-0,00429
τ'_{cccc} (MHz)	+0,00003	+0,000008	-0,00009	+0,00008
τ'_{aabb} (MHz)	-0,00553	-0,00536	-0,00552	-0,00518
<i>A</i> ₀ (MHz)	6242,945	6112,224	6217,719	6218,910
<i>B</i> ₀ (MHz)	5961,087	5961,315	5848,367	5857,398
<i>C</i> ₀ (MHz)	3048,702	3017,239	3013,028	3015,700
<i>I</i> _a (AMU · Å ²)	80,97764	82,70950	81,30619	81,29061
<i>I</i> _b (AMU · Å ²)	84,80651	84,80327	86,44106	86,30777
<i>I</i> _c (AMU · Å ²)	165,82106	167,55022	167,78438	167,63571
<i>I</i> _c - <i>I</i> _a - <i>I</i> _b (AMU · Å ²)	0,03691	0,03745	0,03714	0,03733

Tab. 7. Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes, Zentrifugalaufweitungsparameter in der III'-Darstellung, Rotationskonstanten des Grundzustandes mit Zentrifugalkorrektur, Hauptträgheitsmomente * und Trägheitsdefekte von Pyridazin.

* Konversionsfaktor $\hbar/4\pi = 505539 \text{ AMU} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{MHz}$.

Die Hauptträgheitsmomente I_A , I_B und I_C wurden aus den A_0 , B_0 und C_0 berechnet.

Zur Bestimmung des Dipolmoments des Pyridazins wurde die STARK-Effektaufspaltung des Rotationsübergangs $3_{22} \rightarrow 3_{21}$ gemessen. Die beiden Niveaus sind sehr wenig durch die Quadrupolwechselwirkung aufgespalten. Deshalb ist der Fehler bei Vernachlässigung der Quadrupolwechselwirkung im Fall starker Felder gering.

Spannung (V)	Frequenz des STARK-Satelliten (MHz)	Aufspaltung (MHz)	Eichfaktor $F = E/U$ (cm ⁻¹)
<i>M</i> = 1	400	24326,919	0,988
	500	24327,481	1,550
	600	24328,180	2,249
	700	24329,010	3,079
<i>M</i> = 0	400	24325,443	-0,488
	500	24325,167	-0,764
	600	24324,828	-1,103
	700	24324,423	-1,508

$$F = 2,179 \pm 0,017$$

Tab. 8. Eichung der STARK-Effekt-Absorptionszelle mit Hilfe des STARK-Effekts des OCS-Rotationsübergangs $J=1 \rightarrow J=2$ bei der Frequenz 24325,931 MHz.

Spannung (V)	Feldstärke (V/cm)	Frequenz des STARK-Satelliten (MHz)	Aufspaltung (MHz)	Dipolmoment (Debye)
100,1	218,12	8334,028	7,128	4,2118
110,1	239,91	8335,646	8,746	4,2492
129,7	282,62	8338,803	11,903	4,2017
139,7	304,41	8340,882	13,982	4,2282
149,7	326,20	8342,848	15,948	4,2144
159,7	347,99	8345,206	18,306	4,2328
179,7	391,57	8349,787	22,887	4,2066
194,7	424,25	8354,035	27,135	4,2280

$$\bar{\mu} = 4,221 \pm 0,02$$

Tab. 9. STARK-Effekt des Rotationsübergangs $3_{22} \rightarrow 3_{21}$ des Pyridazins bei der Frequenz 8236,900 MHz für den Satelliten $M=3$.

Zur Auswertung wurde ein Ausschnitt aus der Matrix der Rotations- und STARK-Energie mit $J=2$ bis $J=4$ diagonalisiert. Es ergab sich ein Dipolmoment

$$\mu_a = (4,22 \pm 0,06) \text{ D}.$$

Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem von SARACHMAN¹³ aus dem Mikrowellenspektrum mit Hilfe von Störungsrechnung 2. Ordnung bestimmten Wert von $\mu_a = (4,21_7 \pm 0,06) \text{ D}$. Das Dipolmoment ist, verglichen mit dem Dipolmoment von Pyridin ($\mu = 2,15 \text{ D}$)¹⁴, viel größer als eine einfache vektorielle Addition von zwei Pyridin-Dipolmomenten ergeben würde.

Die Elemente χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} des Quadrupolkopplungstensors konnten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus 20 linearen Gleichungen des Typs $C_a \chi_{aa} + C_c \chi_{cc} = \Delta\nu$ bestimmt werden, wobei $\Delta\nu$ der Frequenzabstand zweier völlig aufgelöster Komponenten der Hyperfeinstruktur des betreffenden Rotationsübergangs ist:

$$\chi_{aa} = -4,646 \pm 0,01 \text{ MHz},$$

$$\chi_{bb} = 1,378 \pm 0,02 \text{ MHz},$$

$$\chi_{cc} = 3,268 \pm 0,01 \text{ MHz}.$$

Das einzige nicht verschwindende Diagonalelement χ_{ab} wurde aus der Hyperfeinstruktur von zwei Rotationsübergängen des N¹⁵-substituierten Pyridazins bestimmt:

$$\chi_{ab} = 2,66 \pm 0,16 \text{ MHz}.$$

Die Hauptachse a' des Trägheitstensors ist bei diesem Molekül um $\vartheta = 9,00^\circ$ gegen die „Symmetrieachse“ gedreht.

Durch Diagonalisierung des Quadrupolkopplungstensors findet man den Winkel zwischen den Hauptachsen des Quadrupolkopplungstensors und des Trägheitstensors (Abb. 1) des normalen Pyridazins zu

$$\varphi = 20,7^\circ \pm 0,9^\circ.$$

¹³ T. N. SARACHMAN, Diss. Harvard University 1961.

¹⁴ B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **2**, 361 [1958].

Aus den spektroskopisch bestimmten Trägheitsmomenten der vier Molekülisotope läßt sich die vollständige r_s -Struktur der Ringatome nach der Methode von KRAITCHMAN¹⁵ und COSTAIN¹⁶ nicht bestimmen, da die Atome 3-C und 6-C sehr nahe der b -Achse des normalen Pyridazins angeordnet sind. Nach den Formeln für die r_s -Struktur würde sich sogar ein imaginärer Wert für diesen Abstand ergeben.

Die verläßlich bestimmbaren r_s -Koordinaten im Pyridazinring sind

$$\begin{array}{l} 4\text{-C} \} \begin{array}{l} |a| = 1,2277 \text{ \AA}, \\ |b| = 0,6877 \text{ \AA}, \end{array} \\ 5\text{-C} \} \\ 3\text{-C} \} \begin{array}{l} |b| = 1,3212 \text{ \AA}, \\ |b| = 1,3212 \text{ \AA}, \end{array} \\ 4\text{-C} \} \\ 1\text{-N} \} \begin{array}{l} |a| = 1,1830 \text{ \AA}, \\ |b| = 0,6650 \text{ \AA}. \end{array} \\ 2\text{-N} \} \end{array}$$

Hieraus ergeben sich die Bindungslängen:

$$\begin{array}{l} 4\text{-C} - 5\text{-C}: 1,375 \text{ \AA}, \\ 1\text{-N} - 2\text{-N}: 1,330 \text{ \AA}. \end{array}$$

Der ermittelte Abstand 4-C – 5-C des Pyridazins fällt, verglichen mit den C – C-Abständen im Benzol¹⁷ (1,397 Å), berechnet aus dem RAMAN-Spektrum, oder den ebenfalls mit der Methode von KRAITCHMAN und COSTAIN ermittelten C – C-Abständen im Pyridin¹⁸ (1,392 Å und 1,394 Å) klein aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Hilfe.

¹⁵ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

¹⁶ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

¹⁷ B. P. STOICHEFF, J. Chem. Phys. **21**, 1410 [1953]; Canad. J. Physics **32**, 339 [1954].

¹⁸ B. BAK u. G. SØRENSEN, Congress of Molecular Spectroscopy, Copenhagen 1965.

Zum Mikrowellenspektrum des Isobutyronitrils

G. E. HERBERICH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 543–545 [1967]; eingegangen am 10. Dezember 1966)

The microwave spectrum of isobutyronitrile has been investigated in the region from 5–30 GHz. A and C type transitions have been observed. No splittings due to internal rotation of the methyl groups could be detected and a lower bound of 2.6 kcal/mole for the barrier height is established. Values for the rotational constants are

$$7.940\,95 \pm 0.000\,04, \quad 3.968\,039 \pm 0.000\,010 \quad \text{and} \quad 2.901\,030 \pm 0.000\,010 \text{ GHz.}$$

The nuclear quadrupole coupling constants are

$$\chi_{aa} = -3.90_5 \pm 0.01_0 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = 2.07_7 \pm 0.02 \text{ MHz} \quad \text{and} \quad \chi_{cc} = 1.82_8 \pm 0.01_7 \text{ MHz.}$$

Das Rotationsspektrum des Isobutyronitrils¹ wurde im Bereich von 5 bis 30 GHz mit einem 32 kHz-STARK-Effekt-Spektrographen² untersucht. In dieser Arbeit wird über Analyse und Zuordnung des Rotationsspektrums zum Schwingungsgrundzustand des Moleküls berichtet.

Das Isobutyronitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, besitzt zwei geminale Methylgruppen. Wenn ein solches Methylgruppenpaar an ein $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atom gebunden ist, erwartet man ein sehr hohes Hinderungspotential für die Torsion der Methylgruppen. Das Rotationsspektrum ist dann das eines starren Kreisels oder das

eines zentrifugalverzernten Kreisels. Bekannte Beispiele für dieses Verhalten bieten Propan³, 2-Chlorpropan⁴ und 2-Brompropan⁵. Das Isobutyronitril schließt sich der allgemeinen Regel an. Man beobachtet ein Spektrum mit merklicher Zentrifugalaufweitung. Die Linien zeigen Kernquadrupolhyperfeinstruktur, die vom N^{14} der Nitrilgruppe herrührt. Mit den Strukturdaten des Propan³ und des Acetonitrils^{6,7} lassen sich die Lage des Trägheitstensors und des Dipolmoments im Molekül abschätzen. Man erwartet ein A-Spektrum und daneben ein etwa zwanzigmal schwächeres C-Spektrum. Tatsächlich wurde ein star-

¹ Isobutyronitril purum, Fluka AG, Buchs SG, Schweiz.

² H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

³ D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1514 [1960].

⁴ F. L. TOBIASON u. R. H. SCHWENDEMAN, J. Chem. Phys. **40**, 1014 [1964].

⁵ R. H. SCHWENDEMAN u. F. L. TOBIASON, J. Chem. Phys. **43**, 201 [1965].

⁶ R. TRAMBARULO u. W. GORDY, Phys. Rev. **79**, 224 A [1950].

⁷ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].