

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 N¹⁵ nucleus.

In dieser Arbeit berichten wir über eine Untersuchung des Mikrowellenspektrums des Pyridazins und seiner C¹³- und N¹⁵-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 Moleküllinenfeld am Kernort vermittelt wird, beobachtet man eine Hyperfeinstruktur der Rotationslinien. Die Rotationsenergieniveaus erfahren eine Aufspaltung, die in erster Ordnung gegeben ist³ durch die Energiekorrektur.

$$W_Q \equiv (J, \tau, I, F, M_F | H_Q | J, \tau, I, F, M_F)$$

$$= \frac{\chi}{2I(2I-1)J(2J-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1) \right] \quad (1)$$

mit

$$C \equiv F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

(Vektorkopplungsschema: $\mathbf{I} + \mathbf{J} = \mathbf{F}$)

und

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

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

¹ B. BAK, L. HANSEN-NYGARD 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.

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

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

V Potential, $F, F' = X, Y, Z$ raumfestes Koordinatensystem. Nennen wir α_{gF} die Matrix der Richtungskosinusse, die das molekulare 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 $\chi_{gg'} = e^2 Q \left(\frac{\partial^2 V}{\partial g \partial g'} \right)$ sind Konstanten, es gilt⁴ also [aus Symmetriegründen ist $\langle \alpha_{gF} \alpha_{g'F'} \rangle = 0$ für $g \neq g'$; ferner ist $\sum_g \chi_{gg} = 0$ (LA-PLACE-Gleichung)]:

$$\begin{aligned} \chi \equiv \langle \chi_{ZZ} \rangle_{J, J} &= \sum_g \langle \alpha_{zg}^2 \rangle_{J, J} \chi_{gg} \\ &= \frac{2}{(J+1)(2J+3)} \sum_g \chi_{gg} \langle P_g^2 \rangle_{J, J} . \end{aligned}$$

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):

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].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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

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

$$\begin{aligned}
 2\chi^\pm &\equiv \langle \chi_1, zz \rangle \pm \langle \chi_2, zz \rangle \\
 &= \sum_g \langle \alpha^2 g_Z \rangle (\chi_{1,gg} \pm \chi_{2,gg}) \equiv \sum_g \langle \alpha^2 g_Z \rangle \chi_{gg}^\pm,
 \end{aligned}$$

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

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

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, I. 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	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 Abhangigkeit von der Symmetrie der Rotations- und Stickstoffspinfunktionen.

In der Repräsentation III^r:

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

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

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

Spektrum und Ergebnisse

Das Rotationsspektrum des normalen Pyridazins besteht aus α -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.

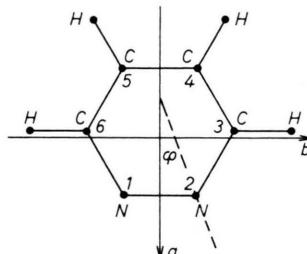


Abb. 1. Lage der Hauptträgheitsachsen im Pyridazin. φ bezeichnet die Lage der Hauptachse des Quadrupolkopplungstensors. Bezeichnung der Ringatome.

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 Triplet 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-C^{13} -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 $J \quad J'$		HFS-Übergang $F, I \quad F', I'$		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang $J \quad J'$		HFS-Übergang $F, I \quad F', I'$		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				
		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		32,705981			
		2,2	3,2	9,010275						3,1	4,1		(32,706669)			
		1,1	1,1	9,010959						4,2	4,2		32,706857			
		0,0	1,(2,0+)	9,012844						4,2	5,2		32,707555			
		2,2	1,(2,0+)							2,(2,0+)	3,(2,0+)		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-)			27,439584	- 5	
		2,2	2,(2,0-)							2,2	3,2		27,439357			
		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					
		1,1	2,1	15,108376						5,2	6,2		27,439716			
		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-)			27,440389	+ 4	
		3,2	3,2	15,368126						2,2	3,2		27,440128			
		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	15,370218						3,1	4,1					
		0,1	1,1	15,371040						5,2	6,2		27,440512			
1 ₁₀	2 ₁₁	2,1	3,1	20,931186	20,931920	+ 15		3 ₁₂	4 ₁₃	3,(2,0-)	4,(2,0-)			33,592079	+ 1	
		3,2	4,2	20,931963						4,2	5,2		33,591724			
2 ₀₂	3 ₀₃	2,(2,0-)	3,(2,0-)	21,352004	21,352430	- 29				2,1	3,1			33,591994		
		1,2	2,2							4,1	5,1					
		3,1	4,1							2,2	3,2					
		2,(2,0+)	3,(2,0+)	21,352422						5,2	6,2					
		3,2	4,2							3,1	4,1		33,592261			
		1,1	2,1							3,(2,0+)	4,(2,0+)					
		2,1	3,1	21,352598						1,2	2,2					
2 ₂₁	3 ₂₂	2,(2,0-)	3,(2,0-)	27,027331	27,029343	- 23	HFS	3 ₂₂	4 ₂₃	3,(2,0-)	4,(2,0-)			33,501180	- 6	HFS
		3,2	4,2	27,028031						4,2	5,2		33,500538			
		1,1	2,1	(27,028187)						4,1	5,1		33,500886			
		3,1	4,1	27,029011						2,2	3,2		33,501049			
		4,2	5,2	27,030021						5,2	6,2		33,501228			
		2,1	3,1	27,030523						3,1	4,1		33,501445			
		1,2	2,2							3,(2,0+)	4,(2,0+)		33,501509			
		2,(2,0+)	3,(2,0+)	27,030879						1,2	2,2		(33,501634)			
		0,2	1,2	27,031676				4 ₀₄	5 ₀₅	4,(2,0-)	5,(2,0-)			33,537242	+ 54	
								4 ₁₄	5 ₁₅	3,2	4,2			+ 24		
2 ₁₁	3 ₁₂	4,2	5,2	27,778021	27,778113	- 13	HFS			5,1	6,1					
		3,1	4,1	27,778154						2,2	3,2					
		1,1	2,1							3,1	4,1					
		3,2	4,2	27,778344						5,2	6,2					

Tab. 1.

Rotations-übergang <i>J</i> <i>J'</i>		HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations-übergang <i>J</i> <i>J'</i>		HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
3 ₁₂	3 ₁₃	1,2 3,(2,0+) 3,1 5,2 2,2 4,1 2,1 4,2 3,(2,0-)	1,2 3,(2,0+) 3,1 5,2 2,2 4,1 2,1 4,2 3,(2,0-)	15,180043 15,180445 (15,180562) 15,180862 15,181086 15,181736 15,182154 15,182322 15,183090	15,181443	+ 3	HFS	5 ₃₂	5 ₅₁	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-)	(11,998815) 11,999234 (11,999584) 11,990769 11,991308 11,991740 (11,991945) 11,993608	11,990743	+ 5	HFS
4 ₂₂	4 ₂₃	<i>a</i> <i>b</i> 4,(2,0-)		15,043299 15,043915 15,044353	15,043649	- 1		6 ₆₁	6 ₄₂	4,2 6,(2,0+) 6,1 8,2 5,2 7,1 5,1 7,2 6,(2,0-)	4,2 6,(2,0+) 6,1 8,2 5,2 7,1 5,1 7,2 6,(2,0-)	13,478195 13,478553 13,478862 13,480269 13,480740 (13,481116) 13,481336 13,483151	13,480128	0	HFS
5 ₃₂	5 ₃₃	<i>a</i> <i>b</i> 5,(2,0-)		14,781138 14,781261 (14,781411)	14,781220	+ 1		7 ₇₁	7 ₅₂	5,2 7,(2,0+) 7,1 9,2 6,2 8,1 6,1 8,2 7,(2,0-)	5,2 7,(2,0+) 7,1 9,2 6,2 8,1 6,1 8,2 7,(2,0-)	15,394957 15,395299 15,395464 15,397194 15,397605 15,397941 15,398158 15,400136	15,396938	- 2	HFS
6 ₄₂	6 ₄₃	<i>a</i> <i>b</i> 6,(2,0-)		14,355846 14,355996 (14,356148)	14,356047	+ 14		8 ₈₁	8 ₆₂	6,2 8,(2,0+) 8,1 10,2 7,2 9,1 7,1 9,2 8,(2,0-)	6,2 8,(2,0+) 8,1 10,2 7,2 9,1 7,1 9,2 8,(2,0-)	17,753950 17,754243 17,754517 17,756306 17,756670 17,756978 17,757188 17,759300	17,755968	- 13	HFS
7 ₅₂	7 ₅₃	<i>a</i> <i>b</i> 7,(2,0-)		13,746094 13,746330 (13,746699)	13,746094	+ 3		9 ₉₁	9 ₇₂	7,2 9,(2,0+) 9,1 11,2 8,2 10,1 8,1 10,2 9,(2,0-)	7,2 9,(2,0+) 9,1 11,2 8,2 10,1 8,1 10,2 2,(2,0-)	20,546114 20,546394 20,546625 20,548559 20,548886 20,549224 20,549355 20,551585	20,548142	+ 3	HFS
8 ₆₂	8 ₆₃	<i>a</i> <i>b</i> 8,(2,0-)		12,950579 12,951102 12,951637	12,951280	- 2		10 ₁₀₁	10 ₈₂	8,2 10,(2,0+) 10,1 12,2 9,2 11,1 9,1 11,2 10,(2,0-)	8,2 10,(2,0+) 10,1 12,2 9,2 11,1 9,1 11,2 10,(2,0-)	23,743835 23,744073 23,744346 23,746384 23,746686 23,746958 23,747123 23,749415	23,745016	+ 4	HFS
9 ₇₂	9 ₇₃	<i>a</i> <i>b</i> 9,(2,0-)		11,985066 11,986569 11,987193	11,986777	+ 3									
10 ₈₂	10 ₈₃	<i>a</i> <i>b</i> 10,(2,0-)		10,879713 10,880380 10,881055	10,880605	+ 1									
11 ₉₂	11 ₉₃	<i>a</i> <i>b</i> 11,(2,0-)		9,666561 9,667268 9,667965	9,667492	- 3									
12 ₁₀₂	12 ₁₀₃	<i>a</i> <i>b</i> 12,(2,0-)		8,386836 8,387527 8,388216	8,387751	- 2									
4 ₂₂	4 ₄₁	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-)	10,886407 10,886903 10,887412 10,888269 10,889006 (10,889520) 10,889779 10,891257	10,888476	+ 3	HFS	10 ₁₀₁	10 ₈₂	8,2 10,(2,0+) 10,1 12,2 9,2 11,1 9,1 11,2 10,(2,0-)	8,2 10,(2,0+) 10,1 12,2 9,2 11,1 9,1 11,2 10,(2,0-)	23,743835 23,744073 23,744346 23,746384 23,746686 23,746958 23,747123 23,749415	23,745016	+ 4	HFS

Tab. 1, Fortsetzung.

Rotations- übergang $J \quad J'$		HFS-Übergang $F, I \quad F', I'$		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang $J \quad J'$	HFS-Übergang $F, I \quad F', I'$		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
12 ₁₂₁	12 ₁₀₂				31,179358	- 1	HFS	2 ₁₂	2 ₁₁				8,737122	- 13
		10,2	10,2	31,177385					3,1	2,1	(8,736243)			
		12,(2,0+)	12,(2,0+)		31,177574				2,1	2,1	(8,736655)			
		12,1	12,1						4,2	4,2	8,736845			
		14,2	14,2	31,177760					3,1	3,1	8,737261			
		11,2	11,2	31,179872					1,1	1,1				
		13,1	13,1		31,180093				3,2	3,2				
		11,1	11,1						2,1	3,1	8,737621			
		13,2	13,2	31,180477										
		12,(2,0-)	12,(2,0-)	31,182637									8,326900	+ 9
4 ₀₄	4 ₂₃							3 ₂₂	3 ₂₁					
		2,2	2,2	21,338685	21,339839	+ 30	HFS		4,2	4,2				
		4,(2,0+)	4,(2,0+)		21,339018				2,1	2,1				
		4,1	4,1						4,1	4,1	8,326795			
		6,2	6,2	21,339264					2,2	2,2				
		3,2	3,2	21,339722					5,2	5,2				
		5,1	5,1	21,340179					3,1	3,1				
		3,1	3,1	(21,340470)					3,(2,0+)	3,(2,0+)	8,326987			
		5,2	5,2	21,340613					1,2	1,2				
		4,(2,0-)	4,(2,0-)	21,341444										
5 ₁₄	5 ₃₃				21,324676	- 14		6 ₂₅	6 ₂₄				27,420656	+ 9
		3,2	3,2	(21,323945)					6,(2,0+)	6,(2,0+)				
		5,(2,0+)	5,(2,0+)		21,324181				6,1	6,1	27,420160			
		5,1	5,1						5,2	5,2	27,420701			
		7,2	7,2	(21,324249)					7,2	7,2	27,421056			
		4,2	4,2	21,324676										
		6,1	6,1	21,324887										
		4,1	4,1	21,325034										
		6,2	6,2	(21,325122)										
		5,(2,0-)	5,(2,0-)	21,325723										
6 ₂₄	6 ₄₃				21,306426	- 16		9 ₅₅	9 ₅₄				27,269728	+ 6
		4,2	4,2						a					
		6,(2,0+)	6,(2,0+)		21,306046				b		27,269086			
		6,1	6,1						7,(2,0-)	7,(2,0-)	27,390556			
		8,2	8,2								27,391130			
		5,2	5,2	(21,306451)										
		7,2	7,2	21,306682										
		6,(2,0-)	6,(2,0-)	21,307159										
7 ₃₄	7 ₅₃				21,291876	- 1		10 ₆₅	10 ₆₄				27,159139	- 6
		a		21,291585					a					
		b		21,292029					b		27,159001			
		7,(2,0-)	7,(2,0-)	21,292443					10,(2,0-)	10,(2,0-)	27,159191			
											27,159380			
8 ₄₄	8 ₆₃				21,294016	- 4								
		a		21,293780					a		27,421628			
		b		21,294132					b		27,422238			
		8,(2,0-)	8,(2,0-)	21,294478					6,(2,0-)	6,(2,0-)	27,423008			
10 ₆₄	10 ₈₃				21,440526	- 6		7 ₂₅	7 ₄₄				27,395449	- 9
		a		21,440305					7,(2,0+)	7,(2,0+)				
		b		21,440635					7,1	7,1	27,395086			
		10,(2,0-)	10,(2,0-)	21,440961					7,(2,0-)	7,(2,0-)	27,396156			
12 ₈₄	12 ₁₀₃				22,030807	- 11		8 ₃₅	8 ₅₄				27,357824	+ 30
		a		22,030517					7,2	7,2				
		b		22,030949					9,1	9,1	27,357967			
		12,(2,0-)	12,(2,0-)	22,031381					7,1	7,1				

Tab. 1, Fortsetzung.

Rotations-übergang <i>J</i> <i>J'</i>		HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations-übergang <i>J</i> <i>J'</i>		HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>		Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	
9 ₄₅	9 ₆₄	<i>a</i>		27,308440	27,308645	—	2	7 ₄₃	7 ₆₂	5,2	5,2		16,038988	+ 22		
		<i>b</i>		27,308748						7,(2,0+)	7,(2,0+)					
		9,(2,0—)	9,(2,0—)	27,309059						7,1	7,1		16,038502			
10 ₅₅	10 ₇₄	<i>a</i>		27,249083	27,249246	—	6			9,2	9,2					
		<i>b</i>		27,249327						6,2	6,2		16,039098			
		10,(2,0—)	10,(2,0—)	27,249562						8,2	8,2		16,039988			
11 ₆₅	11 ₈₄	<i>a</i>		27,184224	27,184355	—	7	8 ₅₃	8 ₇₂	<i>a</i>			16,610730	+ 12		
		<i>b</i>		27,184420						<i>b</i>			16,610140			
		11,(2,0—)	11,(2,0—)	27,184513						8,(2,0—)	8,(2,0—)		16,611088			
													16,611884			
12 ₇₅	12 ₉₄	<i>a</i>		27,123257	27,123366	—	8	9 ₆₃	9 ₈₂	7,2	7,2		17,457145	+ 18	HFS	
		<i>b</i>		27,123419						9,(2,0+)	9,(2,0+)					
		12,(2,0—)	12,(2,0—)	(27,123582)						9,1	9,1		17,456498			
3 ₀₃	3 ₂₂	1,2	1,2	15,277498	15,279089	+	1	HFS		11,2	11,2		(17,456581)			
		3,(2,0+)	3,(2,0+)	15,277922						8,2	8,2		(17,457342)			
		3,1	3,1	(15,278038)						10,1	10,1		(17,457452)			
		5,2	5,2	15,278400						10,2	10,2		(17,457620)			
		2,2	2,2	15,278646						9,(2,0—)	9,(2,0—)		17,458487			
		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	10 ₇₃	10 ₉₂	8,2	8,2		18,649877	— 14	HFS
		4,(2,0+)	4,(2,0+)}	15,335070						10,(2,0+)	10,(2,0+)					
		4,1	4,1							10,1	10,1		18,649101			
		6,2	6,2	15,335243						12,2	12,2					
		3,2	3,2	15,335629						9,2	9,2		(18,650077)			
		5,1	5,1	15,336026						11,1	11,1		(18,650218)			
		3,1	3,1	15,336267						9,1	9,1		(18,650321)			
		5,2	5,2	15,336362						11,2	11,2		(18,650414)			
		4,(2,0—)	4,(2,0—)	15,337074						10,(2,0—)	10,(2,0—)		18,651409			
5 ₂₃	5 ₄₂	3,2	3,2	(15,454203)	15,455000	—	3		11 ₈₃	11 ₁₀₂	9,2	9,2		20,253210	— 8	HFS
		5,(2,0+)	5,(2,0+)}	15,454456						11,(2,0+)	11,(2,0+)					
		5,1	5,1							11,1	11,1		20,252311			
		7,2	7,2	15,454555						13,2	13,2					
		4,2	4,2	15,455000						10,2	10,2		(20,253545)			
		6,1	6,1	15,455219						12,1	12,1		(20,253652)			
		4,1	4,1	15,455438						12,2	12,2		20,253775			
		6,2	6,2	15,456051						11,(2,0—)	11,(2,0—)		20,254986			
6 ₃₃	6 ₅₂	4,2	4,2		15,673576	+	6		12 ₉₃	12 ₁₁₂	<i>a</i>			22,312839	— 6	HFS
		6,(2,0+)	6,(2,0+)}	15,672998						<i>b</i>						
		6,1	6,1							12,(2,0—)	12,(2,0—)		22,311828			
		8,2	8,2										22,313399			
		7,1	7,1	15,673773									22,314843			
		5,1	5,1	15,673795												
		6,(2,0—)	6,(2,0—)	15,674464												
									5 ₂₄	5 ₂₃	3,2	3,2		21,300953	+	5
										5,(2,0+)	5,(2,0+)					
										5,1	5,1		21,300419			
										7,2	7,2		21,300584			
										4,2	4,2		21,300953			
										6,1	6,1		21,301158			
										4,1	4,1		(21,301158)			
										6,2	6,2		21,301391			
										5,(2,0—)	5,(2,0—)		21,301980			

Tab. 1, Fortsetzung.

		HFS-Übergang F, I	HFS-Übergang F', I'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. Bem.		Rotations- übergang J, J'	HFS-Übergang F, I	HFS-Übergang F', I'	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	
6 ₃₄	6 ₃₃	6,(2,0+) 6, ₁ 5, ₂ 7, ₁ 5, ₁ 6,(2,0-)	6,(2,0+) 6, ₁ 5, ₂ 7, ₁ 6,(2,0-)	21,235038 (21,235395) 21,235325 (21,235384) 21,236022	21,235330 — 2			10 ₅₆	10 ₅₅	^a 10,(2,0-)	10,(2,0-)	33,425889 33,426204 33,426512	33,426098 33,426246 33,365333	— 2 + 18	
7 ₄₄	7 ₄₃	^a b, ₁ 7,(2,0-)	7,(2,0-)	21,1115137 21,1115462 21,115715	21,1115330 — 3			11 ₆₈	11 ₆₅	^a b, ₁ 11,(2,0-)	11,(2,0-)	33,365076 33,366333 33,365580	33,365246 33,366277 33,365580	+ 18	
8 ₅₄	8 ₅₃	^a b, ₁ 8,(2,0-)	8,(2,0-)	20,910331 20,910442 (20,910588)	20,910405 + 1			12 ₇₆	12 ₇₅	^a b, ₁ 12,(2,0-)	12,(2,0-)	33,283187 33,283380 33,283569	33,283317 33,283380 33,283569	+ 13	
9 ₆₄	9 ₆₃	^a b, ₁ a	10,(2,0-)	20,910578 (20,910759) 20,090940	20,582588 — 10 20,090818			7 ₁₆	7 ₁₅	^{5,2} 7,(2,0+) 9,2 7,(2,0-)	^{5,2} 7,(2,0+) 9,2 7,(2,0-)	33,524902 33,525344 33,526228	33,524902 33,525344 33,526228	+ 33	
11 ₈₄	11 ₈₃	^a b, ₁ a	11,(2,0-)	19,399555 19,399120 19,399444 19,399777	19,399555 — 11			8 ₂₆	8 ₄₅	^{6,2} 8,(2,0+) 10,2 8,(2,0-)	^{6,2} 8,(2,0+) 10,2 8,(2,0-)	33,503147 33,502808 33,503825	33,503147 33,502808 33,503825	+ 3	
12 ₉₄	12 ₉₃	^a b, ₁	12,(2,0-)	18,488245 18,487638 18,488096 18,488544	18,488245 — 21			9 ₃₆	9 ₅₅	^a b, ₁ 9,(2,0-)	9,(2,0-)	33,471449 33,471865 33,472256	33,471449 33,471865 33,472256	+ 4	
7 ₂₆	7 ₂₅	^a b, ₁ 7,(2,0-)	7,(2,0-)	33,525344 33,524902 33,526228	33,525344 — 32			10 ₄₆	10 ₄₅	^a b, ₁ 10,(2,0-)	10,(2,0-)	33,428841 33,429161 33,428477	33,428841 33,429161 33,428477	— 4	
8 ₃₆	8 ₃₅	^a b, ₁	8,(2,0-)	33,502873 33,502526 33,503046 33,503543	33,502873 — 5			11 ₅₆	11 ₇₅	^a b, ₁ 11,(2,0-)	11,(2,0-)	33,372935 33,373150 33,373436	33,373098 33,373150 33,373436	+ 16	
9 ₄₆	9 ₄₅	^a b, ₁	9,(2,0-)	33,470467 33,470877 33,471260	33,470740 + 3			12 ₆₆	12 ₈₅	^a b, ₁ 12,(2,0-)	12,(2,0-)	33,302267 33,302332 33,302529	33,302267 33,302332 33,302529	+ 16	

Tab. 1. Rotationsübergänge des normalen Pyridazins.

Rotations- übergang <i>J</i> <i>J'</i>	HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations- übergang <i>J</i> <i>J'</i>	HFS-Übergang <i>F, I</i> <i>F', I'</i>	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
^{2,02} _{3,22}	^{3,03} _{4,23}	^{3,(2,0-)} _{4,(2,0-)}	^{4,(2,0-)} _{5,2}	^{21,125070} _{33,182052}	⁻³⁹ _{+ 5}	^{9,03} _{9,02}	^a _b	^{15,688618} _{15,689222}	^{15,689014} _{15,689803}	+ 7	
		^{3,1} _{4,1}	^{5,1} _{5,1}	^{33,181765}		^{10,03} _{10,02}	^a _b	^{9,(2,0-)} _{10,(2,0-)}	^{9,(2,0-)} _{10,(2,0-)}	- 15	
		^{2,1} _{5,2}	^{3,2} _{6,2}	^{33,182339}		^{11,03} _{11,02}	^a _b	^{16,008790} _(16,010208)	^{16,009259} _(16,010208)	- 15	
		^{3,1} _{1,2}	^{4,1} _{4,2}	^{33,(2,0+)} _{2,2}		^{12,03} _{12,02}	^a _b	^{16,448172} _{16,448942}	^{16,448678} _{16,449689}	- 13	
^{4,04} _{4,14}	^{5,05} _{5,15}	^{4,(2,0-)} _{4,(2,0-)}	^{5,(2,0-)} _{4,2}	^(33,190847)	^{33,191058} _{- 11}	^{12,03} _{12,02}	^a _b	^{11,(2,0-)} _{12,(2,0-)}	^{11,(2,0-)} _{12,(2,0-)}	- 16	
		^{3,2} _{2,2}	^{6,1} _{6,1}	^{33,191058}		^{8,04} _{8,03}	^a _b	^{17,034036} _{17,034839}	^{17,034626} _{17,035806}	- 16	
		^{3,1} _{5,2}	^{4,1} _{6,2}	^{33,191058}		^{8,04} _{8,03}	^a _b	^{21,027840} _(21,028169)	^{21,027840} _(21,028169)	+ 1	
		^{4,(2,0+)} _{4,1}	^{5,(2,0+)} _{5,1}	^{33,(2,0-)} _{7,2}		^{12,03} _{12,02}	^a _b	^{21,0277890} _(21,028169)	^{21,0277890} _(21,028169)	- 16	
^{5,33} _{7,53}	^{5,32} _{9,73}	^{10,(2,0-)} _{10,082}	^{10,(2,0-)} _{10,(2,0-)}	^{13,412851} _{13,413351}	^{- 19} _{+ 29}	^{9,04} _{10,04}	^{9,04} _{10,04}	^{20,935726} _{20,846484}	^{+ 33} _{- 2}		
		^{9,73} _{10,83}	^{10,(2,0-)} _{10,(2,0-)}	^{13,413018} _{13,413018}	^{- 33} _{- 8}	^{10,04} _{11,04}	^{10,04} _{11,04}	^{20,686684} _{20,461014}	^{+ 2} _{- 20}		
		^b _a				^{6,04} _{6,04}	^b _a	^{21,112466} _{21,112669}	^{- 16} _{- 16}		
^{11,03} _a	^{11,02} _b	^{11,(2,0-)} _{12,(2,0-)}	^{11,(2,0-)} _{12,(2,0-)}	^{12,817745} _{12,818147}	^{+ 16} _{- 17}	^{8,04} _{8,03}	^a _b	^{21,089318} _{21,089426}	^{+ 16} _{- 16}		
				^{12,131315} _{12,131818}	^{- 17} _{- 20}	^{11,74} _{12,04}	^a _b	^{21,089109} _{21,079059}	^{21,08999} _{21,07899}	+ 23	
^{12,03} _a	^{12,02} _b	^{12,(2,0-)} _{6,(2,0-)}	^{12,(2,0-)} _{6,(2,0-)}	^{15,210596} _{15,210778}	^{- 20} _{- 20}	^{12,04} _{12,03}	^a _b	^{21,05321} _{21,05489}	^{21,105433} _{21,105433}	+ 16	
				^{15,309414} _{15,309906}	^{+ 2} _{- 2}	^{8,04} _{8,03}	^{8,04} _{8,03}	^{33,189417} _{33,189899}	^{+ 12} _{- 6}		
^{7,43} _a	^{7,03} _b	^{7,(2,0-)} _{7,(2,0-)}	^{7,(2,0-)} _{7,(2,0-)}	^{15,309742} _{15,309906}	^{- 20} _{- 20}	^{12,04} _{12,03}	^a _b	^{33,189810} _{33,190527}	^{+ 12} _{- 6}		

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

Rotations-übergang <i>J</i>	Rotations-übergang <i>J'</i>	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.	Rotations-übergang <i>J</i>	Übergang <i>F</i>	HFS-Übergang <i>F'</i>	Frequenz mit HFS (GHz)	Frequenz ohne HFS (GHz)	Abw. (kHz)	Bem.
2 ₀₂	3 ₀₃	(21,109376) 21,109861	21,109800	- 7		2 ₁₁	3 ₁₂		27,543778	- 15		
3 ₁₂	4 ₁₃	33,235304 33,235515	33,235380	+ 12		2 ₀₂	3 ₀₃		21,127804	+ 15		
3 ₂₂	4 ₂₃	33,082197	33,081877	- 43		8 ₅₄	8 ₅₃		20,304497	+ 16		
4 ₀₄	5 ₀₅		33,144818	- 30		9 ₆₄	9 ₆₃		19,704802	+ 1		
4 ₁₄	5 ₁₅		33,144818	+ 59		10 ₇₄	10 ₇₃		18,839865	- 17		
6 ₃₄	6 ₃₃	20,880541 20,880991	20,880831	+ 12		11 ₈₄	11 ₈₃	11 11 10 10 12 12}	17,690120 17,690315	17,690250	- 9	
7 ₄₄	7 ₄₃	20,644431 (20,644505)	20,644473	- 21		12 ₉₄	12 ₉₃	12 12 11 11 13 13}	16,271187 16,271455	16,271366	- 9	
8 ₅₄	8 ₅₃		20,241501	- 4		13 ₁₀₄	13 ₁₀₃	13 13 12 12 14 14}	14,627163 14,627487	14,627379	+ 23	
9 ₆₄	9 ₆₃	19,6110842 19,611098	19,611010	- 8		8 ₄₄	8 ₆₃	9 9 7 7 8 8	21,108144 21,108467	21,108252	- 1	
10 ₇₄	10 ₇₃	18,705688 18,706125	18,705960	- 21		10 ₆₄	10 ₈₃	11 11 9 9 10 10	21,543901 (21,544229)	21,544010	+ 6	
11 ₈₄	11 ₈₃	17,509575 17,509843 17,510237 17,510435	17,510165	- 11		11 ₇₄	11 ₉₃	12 12 10 10 11 11	22,077949 (22,078081)	22,078081	+ 1	
12 ₉₄	12 ₉₃	16,043006 16,043280 16,043691 (16,043910)	16,043656	+ 11		12 ₈₄	12 ₁₀₃	13 13 11 11 12 12	22,949446 22,949901	22,949598	- 7	
6 ₂₄	6 ₄₃	21,042722 21,043293	21,043092	- 4		14 ₁₀₄	14 ₁₂₃	15 15 13 13 14 14	26,132821 26,133492	26,133044	- 4	HFS
7 ₃₄	7 ₅₃	21,043814 21,044257 (21,044682)	21,044102	+ 7		16 ₁₂₄	16 ₁₄₃	17 17 15 15 16 16	31,766136 31,765833 31,766742	31,766136	+ 5	HFS
8 ₄₄	8 ₆₃	21,097003 21,097392	21,097260	- 7		10 ₆₅	10 ₆₄	11 11 9 9 10 10	26,615768 (26,615916)	26,615815	+ 14	
10 ₆₄	10 ₈₃	21,571001 21,571423	21,571283	- 10		12 ₈₅	12 ₈₄			25,782211	- 3	
7 ₄₃	7 ₆₂	16,484535	16,485105	- 19		13 ₉₅	13 ₈₄			25,050713	- 9	
8 ₄₅	8 ₄₄	(26,932011) 26,932413	26,932287	+ 31		14 ₁₀₅	14 ₁₀₄			24,034238	- 12	
10 ₆₅	10 ₆₄	26,561473	26,561543	+ 4		15 ₁₁₅	15 ₁₁₄	15 15 14 14 16 16	(22,699031) 22,699231	22,699164	+ 13	
11 ₇₅	11 ₇₄	26,208626	26,208646	- 8		16 ₁₂₅	16 ₁₂₄	16 16 15 15 17 17	(21,046355) 21,046649	21,046551	- 1	
12 ₈₄	12 ₈₅	25,674756	25,674716	+ 19		15 ₁₀₆	15 ₁₀₅			31,802672	- 2	
13 ₉₄	13 ₉₅	24,897623 24,897893	24,897795	- 15		16 ₁₁₆	16 ₁₁₅			31,212554	+ 5	
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.Tab. 4. Rotationsübergänge des N¹⁵-substituierten Moleküls.

Beim Molekülisotop 4-C¹³-Pyridazin sind die Hauptachsen der Quadrupolkopplungstensoren 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 zentrifugalverzerrten Rotators wiedergeben will. Die Rotations- und Zentrifugalaufweitungskonstanten wurden dabei optimalisiert nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Ergebnisse dieser Zentrifugalaufweitungsanalyse nach (5) finden sich in Tab. 7.

F	I	F'	I'	Matrixelement
$J + 2$	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 Matrixelemente $(IJF | H_Q | I'J'F')$.

F	I	$W(I, J, F)$	Spingewicht der Protonenspinfunktionen 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	$(2, 0 \pm)$	$-\chi^+ \cdot \frac{(2J - 3)(2J + 5) \mp 3\sqrt{16J^4 + 32J^3 - 8J^2 - 24J + 25}}{8J(2J - 1)}$	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-C ¹³ subst.	4-C ¹³ subst.	N ¹⁵ subst.
A (MHz)	6242,943	6112,222	6217,716	6218,908
B (MHz)	5961,085	5961,313	5848,364	5857,396
C (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	+0,00008	-0,00009	+0,00008
τ'_{aabb} (MHz)	-0,00553	-0,00536	-0,00552	-0,00518
A_0 (MHz)	6242,945	6112,224	6217,719	6218,910
B_0 (MHz)	5961,087	5961,315	5848,367	5857,398
C_0 (MHz)	3048,702	3017,239	3013,028	3015,700
I_a (AMU · Å ²)	80,97764	82,70950	81,30619	81,29061
I_b (AMU · Å ²)	84,80651	84,80327	86,44106	86,30777
I_c (AMU · Å ²)	165,82106	167,55022	167,78438	167,63571
$I_c - I_a - I_b$ (AMU · Å ²)	0,03691	0,03745	0,03714	0,03733

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

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

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 $3_{22} - 3_{21}$ 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)
$M = 1$	400	24326,919	0,988
	500	24327,481	1,550
	600	24328,180	2,249
	700	24329,010	3,079
$M = 0$	400	24325,443	-0,488
	500	24325,167	-0,764
	600	24324,828	-1,103
	700	24324,423	-1,508
$F = 2,17 \pm 0,017$			

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 $\mu_a = (4,21 \pm 0,06) \text{ D}$. 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-NYGARD 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 bestimmmbaren r_s -Koordinaten im Pyridazinring sind

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

Hieraus ergeben sich die Bindungslängen:

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

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 sp^3 -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 zentrifugalverzerrten Kreisels. Bekannte Beispiele für dieses Verhalten bieten Propan³, 2-Chlpropan⁴ 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 Propans³ 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].