

Hochauflösende
Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
der dreiatomigen Moleküle
HCP, DCP und HBS

Inaugural-Dissertation

zur

*Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen*

*Fachbereich 8 (Biologie, **Chemie** und Geowissenschaften)*

vorgelegt von

DIPLOM-CHEMIKER

MICHAEL JUNG

Physikalisch-Chemisches-Institut der Justus-Liebig-Universität

Gießen, 2000

D26

Dekan:

Prof. Dr. Rainer Renkawitz

I. Berichterstatter:

Prof. Dr. Manfred Winnewisser

II. Berichterstatter:

Prof. Dr. Günther Maier

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Aktuelle Publikationen zu HCP und die Bedeutung der in Giessen erarbeiteten Ergebnisse	4
1.2	Literaturverzeichnis	5
2	Datenanalyse	7
2.1	Notationen und Auswahlregeln	7
2.1.1	Zuordnung von Rotationsschwingungsübergängen	8
2.2	Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten	10
2.3	Bestimmung spektroskopischer Konstanten	12
2.3.1	Der effektive Hamiltonoperator und das Programm LINC	13
2.3.2	Der Aufbau von Fitprogrammen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate	15
2.3.3	Lineare Fitprogramme	15
2.3.4	Nicht lineare Fitprogramme	16
2.3.5	Durchführung der Fits	18
2.3.6	Die Wang-Symmetrisierung	19
2.4	Literaturverzeichnis	20
3	Synthese von HCP und DCP	23
3.1	Darstellung von HCP	23
3.1.1	Durchführung der 1. Stufe: Darstellung des Kinnear-Perren Komplexes	23
3.1.2	Durchführung der 2. Stufe: Reduktion des Komplexsalzes zu CH_3PCl_2	24
3.1.3	Durchführung der 3. Stufe: Pyrolyse von CH_3PCl_2	24
3.2	Darstellung von DCP	26
3.3	Literaturverzeichnis	28
4	FT-IR-Spektren von HCP	31
4.1	Einleitung	31
4.1.1	Fourier-Transform-Infrarot-Messungen	32
4.2	Kalibration und Genauigkeit der FT-IR-Messungen	32
4.3	Analyse und Zuordnung der HCP Spektren	32
4.3.1	Darstellung und Beschreibung der aufgenommenen FT-IR-Spektren von H^{12}CP und H^{13}CP	32
4.3.2	Reihenentwicklungskonstanten von H^{12}CP und H^{13}CP	35
4.3.3	Darstellung und Beschreibung von Q-Zweigen	35
4.3.4	Kombinierte Fits von H^{12}CP	37
4.3.5	Die Fermi-Resonanz (020)/(001) im IR-Spektrum von H^{12}CP	49

4.3.6	Die Fermi-Resonanz (030)/(011) im IR-Spektrum von H^{12}CP	50
4.3.7	Die Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002) im IR-Spektrum von H^{12}CP	52
4.3.8	Kombinierte Fits von H^{13}CP	53
4.3.9	Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten von H^{12}CP	55
4.3.10	Fermi-Resonanzmatrixelemente von HCP	59
4.3.11	Berechnung von \tilde{G}_v -Werten der Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002)	60
4.4	Diskussion	61
4.5	Literaturverzeichnis	63
5	FT-IR-Spektren von DCP	67
5.1	Einleitung	67
5.1.1	Fourier-Transform-Infrarot-Messungen	67
5.2	Analyse und Zuordnung der DCP-Spektren	67
5.2.1	Darstellung und Beschreibung der aufgenommenen FT-IR-Spektren	67
5.2.2	Reihenentwicklungskonstanten von D^{12}CP und D^{13}CP	71
5.2.3	Darstellung und Beschreibung von Q-Zweigen des Moleküls DCP	83
5.3	Fermi-Resonanz (100)/(002) im IR-Spektrum von D^{12}CP	88
5.4	Fermi-Resonanz (110)/(012) im IR-Spektrum von D^{12}CP	92
5.5	Fermi-Resonanz (200)/(004)/(102) im IR-Spektrum von D^{12}CP	94
5.6	Fermi-Resonanz (210)/(112)/(014) im IR-Spektrum von D^{12}CP	96
5.7	Fermi-Resonanz (120)/(022) im IR-Spektrum von D^{12}CP	100
5.8	Fermi-Resonanz (101)/(003) im IR-Spektrum von D^{12}CP	100
5.9	Grund- und angeregte Zustände von D^{13}CP	101
5.10	Fermi-Resonanz (100)/(002) im IR-Spektrum von D^{13}CP	101
5.11	Reduzierte Energien und Fermi-Resonanz	101
5.12	Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten	105
5.12.1	Rotationsschwingungswechselwirkungskonstanten	108
5.12.2	Zentrifugalverzerrungskonstanten	111
5.13	Literaturverzeichnis	113
6	FT-IR- und Infrarot-Diodenlaser-Spektroskopie von HBS	115
6.1	Die Suche nach der Knickschwingung ν_2 von HBS	115
6.1.1	FT-IR-Spektroskopie von HBS	117
6.1.2	Beschreibung des Experimentes zur Darstellung und FT-IR-Messung von HBS	118
6.1.3	Analyse der FT-IR-Spektren von HBS	119
6.2	Infrarot-Diodenlaserspektroskopie an HBS	132
6.2.1	Beschreibung des Experimentes und der neu konstruierten Meßzelle	132
6.2.2	Beschreibung des Diodenlaserspektrometers und der Messapparatur	137
6.3	Darstellung und spektroskopischer Nachweis von HBO	140
6.4	FT-IR-Spektren von Dichlorboran (HBCl_2)	141
6.5	Literaturverzeichnis	146
7	Hochtemperaturöfen mit Heizelementen aus MoSi_2	147
7.1	Entwurf A für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens	147
7.2	Entwurf B für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens	151
7.3	Faserwärmeisolierung	154
7.4	Dimensionierung und Kostenrechnung für einen Ofeneigenbau	155

7.5	Der verwendete, kommerziell erhältliche Ofen	156
7.6	Elektronische Regelung	156
7.6.1	Programm zur Temperaturregelung des Hochtemperaturofens	158
7.7	Literaturverzeichnis	159
8	FT-IR-Emissionsspektroskopie an HBS und HCP	161
8.1	FT-IR-Emissionsspektroskopie an HBS	161
8.2	FT-IR-Emissionsspektroskopie an HCP	163
8.2.1	Beschreibung von Q-Zweigen des FT-IR Emissionsspektrum von HCP . .	164
8.3	Literaturverzeichnis	171
9	Zusammenfassung	173
	Anhang	175
A	Danksagung	177
B	Lebenslauf	179
C	Zusammenstellung der gemessenen und berechneten FT-IR-Spektren.	181
D	FT-IR-Infrarotspektren von H¹²CP und H¹³CP	185
A	HCP-Spektrum im Bereich 1250 – 1500 cm ⁻¹	185
B	HCP-Spektrum im Bereich 2470 – 2770 cm ⁻¹	191
C	HCP-Spektrum im Bereich 3100 – 3400 cm ⁻¹	198
E	FT-IR-Infrarotspektren von D¹²CP und D¹³CP	205
A	DCP-Spektrum im Bereich 400 – 600 cm ⁻¹	205
B	DCP- und HCP-Spektrum im Bereich 600 – 800 cm ⁻¹	214
C	DCP-Spektrum im Bereich 2170 – 2600 cm ⁻¹	219
D	DCP-Spektrum im Bereich 3460 – 3800 cm ⁻¹	227
E	DCP-Spektrum im Bereich 4730 – 5200 cm ⁻¹	235
F	DCP-Spektrum im Bereich 5380 – 5870 cm ⁻¹	245
F	HCP-Emissions-Spektrum im Bereich von 450 – 900 cm⁻¹	257
G	FT-IR-Infrarotspektren von HBS	267
A	HBS-Spektrum im Bereich 1100 – 1300 cm ⁻¹	267
B	HBS-Spektrum im Bereich 2310 – 2790 cm ⁻¹	272
H	Listen der Kalibrationslinien	283
A	Kalibrationslinien zu HCP	283
B	Kalibrationslinien zu DCP	288
C	Kalibrationslinien zu HBS	291
I	Linienlisten von H¹²CP, H¹³CP	293
A	Tabellen zu HCP	293
B	Tabellen zu H ¹³ CP	310

J	Linienlisten von $D^{12}CP, D^{13}CP$	315
A	Tabellen zu DCP	315
B	Tabellen zu $D^{13}CP$	343
K	Linienlisten von HBS	349
A	Tabellen zu $H^{11}B^{32}S$	349
B	Tabellen zu $H^{10}B^{32}S$	353
C	Tabelle zu $H^{11}B^{34}S$	356
D	Tabelle zu $H^{10}B^{34}S$	357
E	Tabelle zu $H^{11}B^{33}S$	357
L	Computer Programme	359
A	MCFermi.f	359
B	OMEGA.NB	366
C	ALPHA.NB	367
D	BETA.NB	368

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.1	Syntheschema von HCP	23
3.2	Schematische Darstellung der Pyrolyse von CH_3PCl_2 bei 1173 K zu HCP	25
3.3	Schematische Darstellung der Entfernung von CO_2 aus HCP-Proben	26
3.4	Syntheschema von DCP	27
4.1	Ausschnitt aus dem Termniveaudiagramm von H^{12}CP und H^{13}CP	34
4.2	Übersicht des HCP FT-IR-Spektrums von $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$	38
4.3	Übersicht des HCP FT-IR-Spektrums von $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$	39
4.4	Übersicht des HCP FT-IR-Spektrums von $2475\text{--}2675\text{ cm}^{-1}$	40
4.5	Übersicht des HCP FT-IR-Spektrums von $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$	41
4.6	Zusammenstellung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von H^{12}CP	45
4.7	Fortsetzung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von H^{12}CP und H^{13}CP	46
4.8	Übersicht der zugeordneten Q-Zweige $(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e,f}$ und $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$	47
4.9	Effekt der Fermi-Resonanz auf die Termwerte der Niveaus $(020)/(001)$ von HCP	62
5.1	Ausschnitt aus dem Termniveaudiagramm von D^{12}CP	68
5.2	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $470\text{--}780\text{ cm}^{-1}$	72
5.3	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $2220\text{--}2580\text{ cm}^{-1}$	73
5.4	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $2220\text{--}2580\text{ cm}^{-1}$	74
5.5	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $3500\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$	75
5.6	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $3500\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$	76
5.7	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $4720\text{--}5020\text{ cm}^{-1}$	77
5.8	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $4720\text{--}5020\text{ cm}^{-1}$	78
5.9	Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums von $5390\text{--}5690\text{ cm}^{-1}$	79
5.10	Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP	84
5.11	Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP.	85
5.12	Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP.	86
5.13	Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP.	87
5.14	Effekt der Fermi-Resonanz auf die Vibrationstermwerte verschiedener Niveaus	90
5.15	Absorptionsgrad α von Übergängen der Fermi-Resonanzsysteme	91
5.16	Ausschnitt aus dem Termniveaudiagramm von D^{13}CP	102
5.17	Auftragung reduzierter Energien von Übergängen der Fermi-Resonanzsysteme	104
6.1	Darstellung der bestimmten Termwerte von HBS	116
6.2	Zusammenstellung der Übersichts-FT-IR-Spektren der ν_3 und ν_1 von HBS	122
6.3	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von $1110\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$	123
6.4	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von $1150\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$	124
6.5	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von $1170\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$	125
6.6	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von $1190\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$	126

6.7	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von 1210–1230 cm^{-1}	127
6.8	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von 1230–1260 cm^{-1}	128
6.9	Vergleich des Absorptionsgrads α von P- und R-Zweig Linien	129
6.10	Darstellung der Meßzelle der Hochtemperaturmessungen	132
6.11	Ausschnitt aus dem Infrarotspektrums von HBS (900 °C)	134
6.12	Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS	135
6.13	Ausschnitt aus dem Infrarotspektrums von HBS (740 °C)	135
6.14	Fotografie eines KBr-Fensters nach mehrtägigem Einsatz	136
6.15	Beschreibung des Edelstahlflansches	136
6.16	Diodenlaserspektrometer Übersicht	137
6.17	Diodenlaserspektrometer mit beheizter Meßzelle	138
6.18	Beheizte Meßzelle mit Vakuumsystem.	138
6.19	Kühl- und Flanschsystem (rechts) der Meßzelle	139
6.20	Kühl- und Flanschsystem (links) der Meßzelle	139
6.21	FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl_2 im Bereich von 800–3200 cm^{-1}	143
6.22	FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl_2 der ν_6 und ν_5	144
6.23	FT-IR-Absorptionsspektrum der ν_1 von HBCl_2	145
7.1	Entwurf A. Frontalansicht des Ofens	148
7.2	Entwurf A. Sicht auf die Ofendecke	149
7.3	Entwurf A. Seitenansicht des Ofens	149
7.4	Entwurf A und B. Heizelement Einbau mit Durchführungssteinen	150
7.5	Entwurf A und B. Heizelement-Schaltung in Reihe über Aluminiumbänder	151
7.6	Entwurf B. Sicht auf die Ofendecke	152
7.7	Entwurf B. Anordnung der Heizelemente parallel zu beheiztem Rohr	152
7.8	Entwurf B. Frontalansicht auf die Öffnung des Röhrenofens	153
7.9	Prinzipieller Sandwichaufbau der Isolierung eines Hochtemperaturofens	154
7.10	Leistungsberechnung eines fasersolierten Ofens	155
7.11	Zeichnung des Ofens von MUT	157
7.12	Schaltplan der Heizlast des Ofens von MUT	158
7.13	Programm STEUER zum Regeln des Hochtemperaturofens von MUT	159
8.1	Schematischer Aufbau des Emissionsexperimentes	162
8.2	Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission	165
8.3	Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission und Transmission	166
8.4	Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission und Transmission	167
8.5	Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission und Transmission	168
C.1	Schematischer Aufbau des FT-IR-Spektrometers IFS 120 HR von Bruker.	183

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Symmetrieklassifizierung der Rotationsschwingungsniveaus	20
4.1	Zusammenstellung der Bedingungen für die FT-IR-Messungen von HCP.	33
4.2	Interne Kalibration der FT-IR-Messungen von HCP.	33
4.3	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für P, R-Subbanden von H ¹² CP . . .	42
4.4	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für Q-Zweige von H ¹² CP	43
4.5	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für P, R-Subbanden von H ¹³ CP . . .	44
4.6	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für Q-Zweige von H ¹³ CP	44
4.7	\tilde{G}_c -Werte von H ¹² CP und H ¹³ CP	47
4.8	Konstanten des effektiven Hamiltonoperators von H ¹² CP	48
4.9	Effektive Konstanten Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002) für HCP	54
4.10	Konstanten des effektiven Hamiltonoperators von H ¹³ CP	55
4.11	Termwerte der Fermi-Resonanz-Triade (040) ⁰ /(021) ⁰ /(002) ⁰	57
4.12	Vibrationstermwerte \tilde{G}_v von H ¹² CP.	58
4.13	Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten von H ¹² CP.	58
4.14	Rotationsvibrationstermwerte \tilde{G}_v von H ¹² CP nach Gleichung (4.17) berechnet . .	60
4.15	Rotationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten von H ¹² CP	61
4.16	Gegenüberstellung von \tilde{B}_v -Werten mit berechneten Rotationskonstanten \tilde{B}_v^{calc} . .	61
5.1	Zusammenstellung der Bedingungen für die FT-IR-Messungen von DCP	69
5.2	Interne Kalibration der FT-IR-Messungen von DCP	69
5.3	\tilde{G}_c , berechnet als gewichteter Mittelwert aus den Tabellen 5.4–5.7.	71
5.4	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für P- und R-Subbanden von DCP . .	80
5.5	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für Q-Zweige von D ¹² CP	81
5.6	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für P- und R-Subbanden von D ¹³ CP .	82
5.7	Reihenentwicklungskonstanten in $J(J + 1)$ für Q-Zweige von D ¹³ CP	82
5.8	Konstanten des Hamiltonoperators für D ¹² CP von ν_2 und ν_3	89
5.9	Außerdiagonalelemente des Fermi-Resonanzsystems (100)/(002)	92
5.10	Konstanten des Hamiltonoperators für die Fermi-Resonanz (100)/(002)	93
5.11	Konstanten des Hamiltonoperators für die Fermi-Resonanz (110)/(012)	94
5.12	Konstanten des Hamiltonoperators für die Fermi-Resonanz (200)/(004)/(102) . .	96
5.13	Konstanten des Hamiltonoperators für die Fermi-Resonanz (200)/(004)/(102) . .	97
5.14	Konstanten des Hamiltonoperators für die Fermi-Resonanz (210)/(112)/(014) . .	99
5.15	Konstanten des Hamiltonoperators von D ¹² CP für (120)	100
5.16	Konstanten des Hamiltonoperators von D ¹³ CP	101
5.17	Konstanten des Hamiltonoperators für D ¹³ CP der Fermi-Resonanz (100)/(002) .	102
5.18	\tilde{G}_v^{exp} -Werte von D ¹² CP	107
5.19	Harmonische Wellenzahlen und anharmonische Konstanten von D ¹² CP	107

5.20	Rotationsvibrationstermwerte \tilde{G}'_v von $D^{12}CP$	109
5.21	\tilde{B}_v^{exp} -Werte von $D^{12}CP$	112
5.22	Rotationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten von $D^{12}CP$	112
5.23	Zentrifugalverzerrungskonstanten von $D^{12}CP$	113
5.24	Vergleich von \tilde{D}_v^{exp} und \tilde{D}_v^{calc} -Werten von $D^{12}CP$	113
6.1	Observed and calculated band centers of HCN after TURNER and MILLS	117
6.2	Observed and calculated band centers of HBS after TURNER and MILLS	117
6.3	Compilation of FT-IR measurement conditions of HBS	118
6.4	Series development constants in $J(J+1)$ for P-, R-subbands of HBS	130
6.5	Constants of the effective Hamiltonian operator of $H^{11}B^{32}S$	131
6.6	Observed and calculated band centers of HBO	140
6.7	Experimental conditions of FT-IR measurements of $HBCl_2$	142
7.1	Technical data of ceramic fiber insulation	154
7.2	High temperature furnace, cost of own construction	156
7.3	Technical data of the high temperature furnace	156
8.1	Experimental conditions of FT-IR measurements of HCP in emission	170
A.1	CO_2 calibration lines to the spectrum ZTGHCPCS.1.	283
A.2	H_2O calibration lines to the spectrum ZTGHCPIX.1.	284
A.3	H_2O calibration lines to the spectrum ZTGHCPCFX.1.	284
A.4	OCS calibration lines to the spectrum ZTHCPK.1.	285
A.5	OCS calibration lines to the spectrum ZTGHCPCPX.1.	286
A.6	OCS calibration lines to the spectrum ZTGHCPIX.1.	287
B.7	CO_2 calibration lines to the spectrum ZTDCPM.1.	288
B.8	CO calibration lines to the spectrum TDCPAS.1.	288
B.9	CO calibration lines to the spectrum TDCPBS.1.	289
B.10	H_2O calibration lines to the spectrum ZTDCPGS.1.	289
B.11	H_2O calibration lines to the spectrum ZTDCPFS.1.	290
B.12	H_2O calibration lines to the spectrum ZTDCPDS.1.	290
B.13	H_2O calibration lines to the spectrum ZTDCPIS.1.	290
C.14	H_2O calibration lines to the spectrum ZTGHBSCS.1.	291
C.15	H_2O calibration lines to the spectrum ZTGHBSFS.1.	291
A.1	Line list $H^{12}CP$ $(010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$	293
A.2	Line list $H^{12}CP$ $(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	294
A.3	Line list $H^{12}CP$ $(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e}$	295
A.4	Line list $H^{12}CP$ $(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1f}$	296
A.5	Line list $H^{12}CP$ $(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{0e}$	297
A.6	Line list $H^{12}CP$ $(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2f}$	297
A.7	Line list $H^{12}CP$ $(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2e}$	298
A.8	Line list $H^{12}CP$ $(030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2e}$	298
A.9	Line list $H^{12}CP$ $(030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2f}$	299
A.10	Line list $H^{12}CP$ $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$	300
A.11	Line list $H^{12}CP$ $(040)^{2e} \leftarrow (030)^{1f}$	300
A.12	Line list $H^{12}CP$ $(040)^{2f} \leftarrow (030)^{1e}$	300
A.13	Line list $H^{12}CP$ $(040)^{4e} \leftarrow (030)^{3e,f}$	301

A.14	Linienliste $H^{12}CP$	$(040)^{0e} \leftarrow (020)^{0e}$	301
A.15	Linienliste $H^{12}CP$	$(040)^{2e} \leftarrow (020)^{2e}$	302
A.16	Linienliste $H^{12}CP$	$(002)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	302
A.17	Linienliste $H^{12}CP$	$(021)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	303
A.18	Linienliste $H^{12}CP$	$(021)^{2e} \leftarrow (011)^{1e}$	303
A.19	Linienliste $H^{12}CP$	$(021)^{2f} \leftarrow (011)^{1f}$	304
A.20	Linienliste $H^{12}CP$	$(011)^{1e,f} \leftarrow (001)^{0e}$	304
A.21	Linienliste $H^{12}CP$	$(011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	305
A.22	Linienliste $H^{12}CP$	$(011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	305
A.23	Linienliste $H^{12}CP$	$(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	306
A.24	Linienliste $H^{12}CP$	$(030)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e}$	307
A.25	Linienliste $H^{12}CP$	$(030)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1f}$	307
A.26	Linienliste $H^{12}CP$	$(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	308
A.27	Linienliste $H^{12}CP$	$(100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	308
A.28	Linienliste $H^{12}CP$	$(110)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	309
A.29	Linienliste $H^{12}CP$	$(110)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	310
B.1	Linienliste $H^{13}CP$	$(010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$	310
B.2	Linienliste $H^{13}CP$	$(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	311
B.3	Linienliste $H^{13}CP$	$(020)^{2e} \leftarrow (010)^{1f}$	312
B.4	Linienliste $H^{13}CP$	$(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e}$	312
B.5	Linienliste $H^{13}CP$	$(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	313
B.6	Linienliste $H^{13}CP$	$(100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	313
A.1	Linienliste $D^{12}CP$	$(010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$	315
A.2	Linienliste $D^{12}CP$	$(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	316
A.3	Linienliste $D^{12}CP$	$(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e}$	317
A.4	Linienliste $D^{12}CP$	$(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1f}$	318
A.5	Linienliste $D^{12}CP$	$(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{0e}$	319
A.6	Linienliste $D^{12}CP$	$(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2e}$	320
A.7	Linienliste $D^{12}CP$	$(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2f}$	321
A.8	Linienliste $D^{12}CP$	$(030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2e}$	322
A.9	Linienliste $D^{12}CP$	$(030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2f}$	323
A.10	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1e,f}$	324
A.11	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1f}$	324
A.12	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e}$	325
A.13	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{4e} \leftarrow (030)^{3e,f}$	325
A.14	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{4f} \leftarrow (030)^{3e,f}$	326
A.15	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{2e} \leftarrow (030)^{3e,f}$	327
A.16	Linienliste $D^{12}CP$	$(040)^{2f} \leftarrow (030)^{3e,f}$	328
A.17	Linienliste $D^{12}CP$	$(011)^{1e,f} \leftarrow (001)^{0e}$	328
A.18	Linienliste $D^{12}CP$	$(001)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	329
A.19	Linienliste $D^{12}CP$	$(011)^{1e,f} \leftarrow (020)^{0e}$	330
A.20	Linienliste $D^{12}CP$	$(110)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	330
A.21	Linienliste $D^{12}CP$	$(110)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	331
A.22	Linienliste $D^{12}CP$	$(012)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	332
A.23	Linienliste $D^{12}CP$	$(012)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	333
A.24	Linienliste $D^{12}CP$	$(002)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	334

A.25	Linienliste $D^{12}CP (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	335
A.26	Linienliste $D^{12}CP (200)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	336
A.27	Linienliste $D^{12}CP (102)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	337
A.28	Linienliste $D^{12}CP (004)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	338
A.29	Linienliste $D^{12}CP (120)^{0e} \leftarrow (020)^{0e}$	339
A.30	Linienliste $D^{12}CP (120)^{2e} \leftarrow (020)^{2e}$	340
A.31	Linienliste $D^{12}CP (120)^{2f} \leftarrow (020)^{2f}$	340
A.32	Linienliste $D^{12}CP (210)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	341
A.33	Linienliste $D^{12}CP (210)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	341
A.34	Linienliste $D^{12}CP (014)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	342
A.35	Linienliste $D^{12}CP (014)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	342
B.1	Linienliste $D^{13}CP (010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$	343
B.2	Linienliste $D^{13}CP (020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	344
B.3	Linienliste $D^{13}CP (020)^{2e} \leftarrow (010)^{1e,f}$	345
B.4	Linienliste $D^{13}CP (020)^{2f} \leftarrow (010)^{1e,f}$	346
B.5	Linienliste $D^{13}CP (002)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	347
B.6	Linienliste $D^{13}CP (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	347
A.1	Linienliste $H^{11}B^{32}S (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	349
A.2	Linienliste $H^{11}B^{32}S (002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$	350
A.3	Linienliste $H^{11}B^{32}S (011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	350
A.4	Linienliste $H^{11}B^{32}S (011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	351
A.5	Linienliste $H^{11}B^{32}S (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	352
B.6	Linienliste $H^{10}B^{32}S (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	353
B.7	Linienliste $H^{10}B^{32}S (011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$	354
B.8	Linienliste $H^{10}B^{32}S (011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$	354
B.9	Linienliste $H^{10}B^{32}S (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	355
C.10	Linienliste $H^{11}B^{34}S (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	356
D.11	Linienliste $H^{10}B^{34}S (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	357
E.12	Linienliste $H^{11}B^{33}S (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$	357

Kapitel 1

EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Analyse der FT-IR-Spektren der dreiatomigen Moleküle HCP, DCP und HBS. Die dieser Arbeit vorausgegangene Diplomarbeit bearbeitete die Synthese von HCP (Phosphaethin) und das FT-IR-Spektrum der Knickschwingung ν_2 . Die aus der Diplomarbeit erzielten Ergebnisse wurden auf dem *XIII. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, 13. - 17. September 1993 in Riccione (Italien), in Form eines Posters (K29) vorgestellt.

Das Rotationsschwingungsspektrum des dreiatomigen Moleküls HCP wird durch die drei fundamentalen Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 aufgebaut. Die beiden Fundamentalen ν_1 und ν_3 beschreiben die HC- und die CP-Streckschwingungen. Die Knickschwingung ist mit ν_2 benannt. Dieses Schema ist allgemeingültig für dreiatomige Moleküle. In älteren Arbeiten der wissenschaftlichen, spektroskopischen Literatur ist die Bezeichnung der beiden Streckschwingungen für dreiatomige Moleküle umgekehrt, z.B. ν_1 für die CP- und ν_3 für HC-Streckschwingung.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der Zuordnung der gemessenen Übergänge der FT-IR-Spektren, die daraus resultierenden Reihenentwicklungskonstanten, sowie die Bestimmung der effektiven Konstanten eines Hamiltonoperators erläutert. In Kapitel 2 wird insbesondere das Verfahren der nichtlinearen Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate besprochen, welches benutzt wurde, um alle gemessenen Übergänge auf wenige Parameter zu reduzieren. Die Gewichtung jeder einzelnen Linienposition in den Fits ist ein wichtiger Unterpunkt und wird ausführlich beschrieben. Die relative Unsicherheit jeder einzelnen Linie wurde berechnet. Alle Übergänge, die zu effektiven Konstanten führen, wurden mit den entsprechenden inversen und quadrierten relativen Unsicherheiten in den einzelnen Fits gewichtet.

Die HCP-Synthese erfolgte über eine Pyrolyse von CH_3PCl_2 bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ und ist in Kapitel 3 dargestellt. Die hohe Pyrolysetemperatur führte dazu, daß einige unerwünschte Nebenprodukte, wie CO_2 und C_2H_2 entstanden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte der C_2H_2 -Gehalt sehr stark verringert werden. Dies gelang für CO_2 erst durch ein sich nach der Pyrolyse anschließendes Reinigungsverfahren. Dabei wurden die Pyrolyseprodukte durch eine Temperaturerhöhung sublimiert und in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion bei $-160\text{ }^\circ\text{C}$ über NaOH geleitet. Festes NaOH absorbiert CO_2 und es entstehen Na_2CO_3 und H_2O . Die Verringerung des CO_2 -Gehaltes in der HCP Probe war wichtig, da sich die Knickschwingungen von CO_2 und HCP bei 668 cm^{-1} und 674 cm^{-1} überlagern und damit die Zuordnung von intensitätsschwachen Banden erschwert wird. Die aufgenommenen FT-IR-Spektren bildeten die Grundlage für die Berechnung der Konstanten des effektiven Hamiltonoperators, wie er von YAMADA *et al.* [1], beschrieben wurde. Die Ergebnisse, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielt wurden, sind in Kapitel 4 dargestellt und zeigen für HCP erstmals das Auftreten von Fermi-Resonanz-Stapeln im Rotationsvibrationsspektrum. In der Folge konnten die Fermi-Resonanz-Diaden (002)/(001)

und (030)/(011) von JUNG *et al.* [2] und die Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) exakt beschrieben werden. Diese Resonanzsysteme dominieren das FT-IR-Spektrum von HCP bis etwa 3000 cm^{-1} . Mit zunehmenden Wellenzahlen nimmt die Dichte der Rotationsvibrationszustände schnell zu. Die Zuordnung von Obertonschwingungen wird umso schwieriger, je mehr Niveaus untereinander durch Resonanzen in Wechselwirkung treten. Fast alle Rotationsvibrationsniveaus, die aus den Obertonspektren von HCP und DCP bestimmt werden, sind in Gruppen von Fermi-Resonanz-Polyaden geordnet. Die Zuordnung von Obertonspektren kann nur gelingen, wenn experimentell bestimmte Werte der Resonanzwechselwirkungsparameter vorliegen, die allgemein für die mathematische Beschreibung der Wechselwirkung der in Resonanz stehenden Niveaus benutzt werden. Die berechneten Werte der Fermi-Resonanz-Wechselwirkungsparameter der in dieser Arbeit beobachteten Resonanzsysteme werden mitgeteilt.

Für den weiteren Verlauf der Doktorarbeit war geplant die FT-IR-Messungen von HCP bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$ auszudehnen. Die für die Auswertung nötigen Werte der Fermi-Resonanz-Wechselwirkungsparameter waren ausreichend gut bestimmt, um die Struktur der vorkommenden Fermi-Resonanz-Polyaden in Obertonspektren zu dekodieren. Bevor diese Messungen jedoch fortgeführt wurden, fiel das Interesse auf das Molekül DCP. Die in Kapitel 5 vorgestellten DCP-Messungen wurden 1997 durchgeführt; zu diesem Zeitpunkt gab es keine experimentellen Belege für das Vorkommen von Fermi-Resonanzen im IR-Spektrum von DCP. Es wurden FT-IR-Spektren bis etwa $6\,000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, welches zu einer Beschreibung von fünf verschiedenen Fermi-Resonanz-Systemen führte.

Durch den Austausch des Wasserstoffatoms durch ein Deuteriumatom wird die DC-Streckschwingung von DCP, verglichen mit der HC-Streckschwingung um etwa 1000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Verglichen mit HCP steht nun nicht mehr die zweifach angeregte Knickschwingung ν_2 mit der einfach angeregten ν_3 in Resonanz, sondern die einfach angeregte ν_1 mit der zweifach angeregten ν_3 . Die Fermi-Resonanz-Polyaden bei DCP werden durch die beiden Streckschwingungen im Verhältnis $\nu_1/2\nu_3$ mit $v_2 = 1, 2, 3 \dots$ aufgebaut. Die Vibrationsquantenzahl v_2 der ν_2 ist für die jeweils in Resonanz stehenden Niveaus konstant und läuft mit $v_2 = 0, 1, 2, 3 \dots$ zu höheren Wellenzahlen. Auch für D^{13}CP gelang es die niedrigst liegende Fermi-Resonanz zwischen den Rotationsvibrationsniveaus (100)/(002) zu analysieren. Desweiteren wurden aus den FT-IR-Spektren ungestörte Rotationsvibrationstermwerte \tilde{G}_v bis etwa 7000 cm^{-1} berechnet. Diese Termwerte geben die Lage der Niveaus an, die man ohne Fermi-Resonanz finden würde. Dabei kann eine auffällige Alternanz der betrachteten Fermi-Resonanz-Triaden beobachtet werden. In Abhängigkeit der v_2 -Vibrationsquantenzahl (gleich Null oder größer Null) der Knickschwingung ν_2 , tauschen die beiden höchst liegenden Niveaus einer Fermi-Resonanz-Triade ihre Plätze aus. Dieses Verhalten wurde auch für die beiden analysierten Fermi-Resonanz-Triaden gefunden. Die Zuordnung gerade in diesem Punkt bereitete einige Schwierigkeiten, es ist daher sehr erfreulich, daß das experimentell gefundene Verhalten der Niveaulternanz so deutlich durch die berechneten Ergebnisse, wie sie in Kapitel 5 dargestellt sind, bestätigt wird.

Im Falle von H^{13}CP konnte die Fundamentale ν_3 nicht gemessen werden. Dies gelang für DCP möglicherweise, weil ein anderer Syntheseweg, als bei der Darstellung von HCP gewählt wurde und so mehr DCP als HCP erhalten wurde. Es war schon zu Beginn der FT-IR-Messungen von DCP klar, daß es wichtig ist, die ν_3 von D^{13}CP zu beobachten. Daher wurde die Darstellung, wie die Messung auf dieses Ziel optimiert. Ausgehend von der Überlegung einen hohen Deuterierungsgrad zu erreichen, schied ein einfacher H/D-Austausch von HCP zu DCP aus. Von einer französischen Spektroskopiegruppe (DREAN *et al.* [3]), wurde 1996 eine neue, erfolgversprechende Synthese zu HCP vorgestellt. Die Synthese zu HCP wurde leicht modifiziert, indem das D-Atom durch eine Hydrolyse mit D_2O (statt H_2O) eingeführt wurde. Die genaue Beschreibung ist in

Kapitel 3 gegeben. Diese Synthese führt zu HCP oder DCP in höherer Ausbeute und höherer Reinheit, als die Pyrolyse von CH_3PCl_2 zu $\text{HCP} + \text{HCl}$. Deshalb konnten auch mehr Daten zu DCP, als zu HCP gewonnen werden. Die Auswertung aller aufgenommenen FT-IR-Spektren von DCP benötigte einige Zeit, sodaß die geplanten Messungen von HCP bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$ nicht mehr durchgeführt werden konnten. In Anbetracht der gelungenen Messungen und der vollständigen Auswertung, der in den Meßbereichen von DCP liegenden Fermi-Resonanz-Systeme, ist es kein Verlust, daß auf die HCP-Messungen im Obertonbereich verzichtet wurde.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit bestand auch die Idee FT-IR-Spektren von Cyanophosphaethin (NCCP) aufzunehmen. Zur Zeit liegen nur drei, durch Mikrowellenspektroskopie von COOPER *et al.* [4] gemessene Rotationsübergänge für dieses sehr instabile Molekül vor. Schon während der Diplomarbeit durchgeführte *ab initio*-Berechnungen sollten als Grundlage zur Wahl des FT-IR-Meßbereiches dienen. Letztendlich konnten keine entsprechenden Messungen unternommen werden, wenn auch die nötigen Vorarbeiten, das Aufnehmen der FT-IR-Spektren von möglichen Reaktionsnebenprodukten der Synthese zu NCCP, abgeschlossen wurden. Cyanophosphaethin kann durch eine Copyrolyse von $\text{CH}_3\text{PCl}_2 + \text{Cyanazid} (\text{NCN}_3)$, hergestellt werden. Bei einer solchen Art der Darstellung entsteht natürlich auch HCP.

Noch bevor allerdings die DCP-Messungen durchgeführt werden konnten, wurde die Gelegenheit eines geplanten Umbaus des Bruker IFS 120 HR Spektrometers im Herbst 1995 genutzt, um FT-IR-Spektren des Moleküls HBS aufzunehmen. HBS ist sehr instabil und kann nur in einem Flußsystem (kontinuierliche Synthese) spektroskopisch beobachtet werden. Beim Kondensieren und Einfrieren von HBS (flüssiger Stickstoff), welches man aus der Reaktion von B und H_2S bei $900 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten kann, entstehen polymere Bor-Schwefel-Verbindungen. Beim Auftauen erhält man kein HBS. Phosphaethin und Deuterophosphaethin dagegen wurden vor den jeweiligen FT-IR-Messungen synthetisiert und erst zu den jeweiligen Messungen sublimiert und in die Meßzelle gefüllt. HBS kann nur beobachtet werden, wenn man es während der Messung herstellt. Die Halbwertszeit des Zerfalls beträgt einige Sekunden. In der Literatur wurden bereits IR-Messungen der ν_1 und ν_3 Streckschwingungen von HBS von SAMS und MAKI [5] und von TURNER und MILLS [6] mitgeteilt. Es gibt bisher keine Daten zur Knickschwingung ν_2 . Somit stellte die Aufnahme eines FT-IR-Spektrums der ν_2 das Ziel unserer Bemühungen um HBS dar. Dies konnte nicht erreicht werden. Im Gegensatz zu CO_2 , HCN, HCP und DCP ist bei HBS die ν_2 die intensitätsschwächste Schwingung. Auch durch die in Kapitel 6 vorgestellten Diodenlaser-Absorptionsexperimente, mit einer theoretisch um ein bis zwei Größenordnungen höheren Empfindlichkeit gegenüber FT-IR-Messungen, konnten keine Übergänge dieser Fundamentalen gemessen werden. Neben der sehr kleinen Intensität der ν_2 liegt das negative Ergebnis auch daran, daß für den zu untersuchenden Meßbereich der ν_2 nur eine Laserdiode mit relativ schwacher Leistung zu Verfügung stand. Trotzdem wurden im Rahmen der Ermittlung der optimalen Synthesebedingungen von HBS FT-IR-Übergänge der beiden anderen Fundamentalen gemessen. Die gewonnenen Daten übertreffen in der Menge und der Genauigkeit die bereits in der Literatur verfügbaren Daten aus IR-Messungen von HBS und wurden im September 1995 anläßlich des *XIV. Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy* in Dijon (Frankreich) in Form eines Posters (B33) vorgestellt wurden.

Nachdem die FT-IR- und Diodenlaserspektroskopie, beide in Absorption, keine Hinweise zur ν_2 brachten, lag es nahe, die zu dieser Zeit am Bruker IFS 120 HR etablierte Apparatur für FT-IR-Emissionsmessungen zu nutzen, um erneut die Suche nach der ν_2 von HBS aufzunehmen. Auch diese Experimente, wie in Kapitel 8 dargestellt, brachten keine positiven Resultate zur ν_2 von HBS. Nach den erfolglosen Emissionsexperimenten von HBS, wurde die gleiche Versuchsanordnung verwendet, um ein Emissionsspektrum von HCP aufzunehmen. Die erhaltenen

FT-IR-Spektren sind in Kapitel 8 dargestellt und erläutert.

In Kapitel 7 wird der für die Emissionsexperimente beschriebene Hochtemperaturofen (maximal 1700 °C) vorgestellt.

1.1 Aktuelle Publikationen zu HCP und die Bedeutung der in Giessen erarbeiteten Ergebnisse

Seit der ersten Beschreibung des IR-Spektrums von HCP durch GIER [7] 1961, sind zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zu HCP und DCP veröffentlicht worden. Ein ausführlicher Überblick wurde bereits in meiner Diplomarbeit [8] gegeben. Neben hochaufgelöster FT-IR-Spektroskopie wird HCP hauptsächlich mittels SEP-Methoden (Stimulated Emission Pumping) experimentell untersucht. Dabei konnten Knickschwingungszustände bis $v_2 = 42$ von ISHIKAWA *et al.* [9] gemessen werden. Es ist auffällig, daß sich die Knickschwingung beschreibenden Konstanten bis $v_2 = 32$ sehr regelmäßig verhalten. In der Nähe von $v_2 = 36$ allerdings ist eine abrupte Änderung der Rotations- und Vibrationsfeinstrukturkonstanten zu bemerken. Dies bedingt eine Änderung der Niveaustuktur der beobachteten hoch angeregten Knickschwingungszustände, welche sich auch im Kurvenverlauf der Potentialenergiefläche von HCP widerspiegeln. Von diesen experimentellen Arbeiten angeregt, wurde von der Gruppe um R. SCHINKE in Göttingen in mehreren theoretischen Arbeiten beschrieben, daß sich der Kurvenverlauf der Potentialenergiefläche von HCP im Bereich hoch angeregter Zustände senkrecht zur Knickschwingungskordinate plötzlich stark ändert, [10–13]. Diese Arbeiten legten den Zugang zum Verständnis der Niveaustuktur hoch angeregter Knick- und Streckschwingungszustände von HCP und halfen auch bei der Zuordnung dieser Zustände. Im allgemeinen kann man zwei Familien von Knickschwingungszuständen unterscheiden. Solche mit eher kleiner Auslenkung des H-Atoms, die man vom Grundzustand $v_2 = 0$ bis $v_2 = 35$ beobachten kann. Schon in der ersten SEP-Arbeit zu HCP von LEHMANN *et al.* [14] zeigte man sich überrascht vom regulären Verhalten des Moleküls HCP zu hoch angeregten Rotationsvibrationszuständen von ν_1 und ν_2 . Die zweite Familie wird als Gruppe von Isomerisierungszuständen bezeichnet. Diese stehen in Verbindung mit dem Sattelpunkt CPH (linear) der Potentialenergiefläche von HCP. Diese Zustände beschreiben den gesamten Weg der Isomerisierung von HCP zu CPH entlang dem Pfad der minimalen Energie. Das SEP-Experiment von ISHIKAWA *et al.* [9], gibt den ersten umfassenden experimentellen Hinweis, daß die unimolekulare Isomerisierung eines dreiatomigen Moleküls, H–AB \leftrightarrow AB–H in dessen Rotationsvibrationsniveaustuktur kodiert ist. Die Potentialenergiefläche des elektronischen Grundzustandes von HCP zeigt, daß die Isomerisierung von HCP \leftrightarrow CPH, ausgelöst durch eine *large amplitude motion* des H-Atoms um die CP-Bindung, über einen Sattelpunkt (CPH) verläuft, der 3.342 eV über dem Potentialminimum der Energiefläche von HCP liegt [10], [15] und [16]. Dieses Verhalten weicht stark von den spektroskopischen Beobachtungen bei HCN ab. Das Stickstoffanalogon zeigt ein Minimum auf der Potentialenergiefläche, welches dem Isomeren CNH entspricht. Im FT-IR-Spektrum von HCN sind bis ca. 10 000 cm^{-1} auch keine Fermi-Resonanzen zu bemerken. Dies sind entscheidende Unterschiede der beiden Moleküle HCN und HCP, die aus ihren IR-Spektren abgeleitet werden können.

Neben den beschriebenen theoretischen Arbeiten bildete der Wert des Matrixelementes \tilde{W}_F der (020)/(001) Fermi-Resonanz von HCP, der zu Beginn der vorliegenden Arbeit von JUNG *et al.* [2] aus hochaufgelösten FT-IR-Messungen berechnet wurde, die Grundlage für die korrekte Zuordnung der gemessenen hoch angeregten Zustände aus SEP-Messungen von HCP. Nachdem in der ersten Arbeit von ISHIKAWA *et al.* [9] zu HCP teilweise falsche Zuordnungen hoch angeregter Rotationsvibrationsniveaus veröffentlicht wurden, konnten unter Verwendung der in Giessen

erhaltenen Ergebnisse für den Fermi-Resonanz-Wechselwirkungsparameter \tilde{W}_F in einer zweiten Arbeit von ISHIKAWA *et al.* [17], diese falschen Zuordnungen korrigiert werden.

Dieser Zusammenhang wurde von ISHIKAWA *et al.* [17], detailliert beschrieben. Das Beispiel zeigt, daß die Analyse von hoch angeregten Rotationsschwingungszuständen, die nur mit niedriger Auflösung gemessen werden können, ohne sehr genaue Daten aus Regionen niedrig angeregter Zustände, die hochaufgelöst gemessen wurden, nur schwer möglich ist. Im Bereich hoher Energie gibt es viele Fermi-Resonanz-Polyaden mit einer hohen Zustandsdichte. Eine korrekte Zuordnung kann nur mit gut bestimmten Konstanten, die sich aus der Analyse von energetisch niedrig liegenden Zuständen ergeben, getroffen werden. Aus diesem Grunde sollten auch die in Kapitel 5 aufgeführten Rotationsvibrationskonstanten der Fermi-Resonanz von DCP von großer Bedeutung bei der Zuordnung von hoch angeregten SEP-Daten zu DCP sein. Entsprechende Daten liegen noch nicht vor.

Die der Auswertung zugrunde liegenden Meßdaten der ν_2 von HCP wurden während meiner Diplomarbeit gewonnen und bildeten die Grundlage für die sich anschließende Doktorarbeit. Die Auswertung mittels des von YAMADA *et al.* [1] beschriebenen Hamiltonians und alle anderen Arbeiten, wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

1.2 Literaturverzeichnis

- [1] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [2] M. JUNG, B. P. WINNEWISSER UND M. WINNEWISSER, **High Resolution FT-IR Spectra of the ν_1 , ν_2 , and ν_3 Bands of H^{12}CP and of the ν_1 and ν_2 Bands of H^{13}CP** , *J. Mol. Struct.* **413–414**, 31–48 (1997).
- [3] P. DREAN, J. DEMAISON, L. POTEAU UND J. M. DENIS, **Rotational Spectrum and Structure of HCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 139–145 (1996).
- [4] T. A. COOPER, H. W. KROTO, J. F. NIXON UND O. OHASHI, **Detection of *C*-Cyanopolyene, NCCP, by Microwave Spectroscopy**, *J.C.S. Chem. Comm.* 333–334 (1980).
- [5] R. L. SAMS UND A. G. MAKI, **High Resolution Infrared Measurements of ν_1 and Force-Field Calculations for Thioborine (HBS)**, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 107–115 (1975).
- [6] P. TURNER UND I. M. MILLS, **The Infrared Spectrum, Equilibrium Structure and Harmonic and Anharmonic Force Field of Thioborine, HBS**, *Mol. Physics* **46**, 161–170 (1982).
- [7] T. E. GIER, **HCP, A Unique Phosphorous Compound**, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769–1770 (1961).
- [8] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [9] H. ISHIKAWA, Y.-T. CHEN, Y. OHSHIMA, B. RAJARAM UND R.W. FIELD, **Stimulated Emission Pumping Spectroscopy of HCP near the Isomerization Barrier: $E_{vib} \leq 25315 \text{ cm}^{-1}$** , *J. Chem. Phys.* **105**, 7383 (1996).
- [10] S. C. FARANTOS, H.-M. KELLER, R. SCHINKE, K. YAMASHITA UND K. MOROKUMA, **Normal Mode and Isomerization Bending States in HCP: Periodic Orbit Assignment and Spectroscopic Signature**, *J. Chem. Phys.* **104**, 10055–10058 (1996).
- [11] C. BECK, H.-M. KELLER, S. YU. GREBENSHCHIKOV, R. SCHINKE, S. C. FARANTOS, K. YAMASHITA UND K. MOROKUMA, **Highly Excited Vibrational States of HCP and their Analysis in Terms of Periodic Orbits: The Genesis of Saddle-Node States and their Spectroscopic Signature**, *J. Chem. Phys.* **107**, 9618–9635 (1996).

-
- [12] M. JOYEUX, S. YU. GREBENSHCHIKOV UND R. SCHINKE, **Analysis of the Highly Excited Vibrational Dynamics of HCP Using a High-Order Fermi Resonance Hamiltonian**, *J. Chem. Phys.* **109**, 8342–8354 (1998).
- [13] M. JOYEUX, D. SUGNY, V. TYNG, M. E. KELLMAN, H. ISHIKAWA, R. W. FIELD, C. BECK UND R. SCHINKE, **Semiclassical Study fo the Isomerization States of HCP** , *J. Chem. Phys.* **112**, 4162–4172 (2000).
- [14] K. K. LEHMANN, S. C. ROSS UND L. L. LOHR, **Experimental and *ab initio* Determination of the Bending Potential of HCP**, *J. Chem. Phys.* **82**, 893–920 (1985).
- [15] H. ISHIKAWA, C. NAGAO, N. MIKAMI UND R.W. FIELD, **Observation of the Isomerization States of HCP by Stimulated Emission Pumping Spectroscopy: Comparison between Theory and Experiment** , *J. Chem. Phys.* **106**, 2980–2983 (1997).
- [16] H. ISHIKAWA, R. W. FIELD, S. C. FARANTOS, M. JOYEUX, J. KOPUT, C. BECK UND R. SCHINKE, **HCP \leftrightarrow CPH Isomerization: Caught in the Act** , *Ann. Rev. Phys. Chem.* **50**, 443–484 (1999).
- [17] H. ISHIKAWA, C. NAGAO, N. MIKAMI UND R. W. FIELD, **Spectroscopic Investigation of the Generation of Isomerization States Eigenvector Analysis of the Bend-CP Stretch Polyad**, *J. Chem. Phys.* **109**, 492–503 (1998).

Kapitel 2

DATENANALYSE

2.1 Notationen und Auswahlregeln

Die Schwingungszustände von HCP, DCP und HBS werden durch drei Schwingungsquantenzahlen (v_1, v_2, v_3) gekennzeichnet. Schwingungssubzustände, die sich in dem Betrag der schwingungsinduzierten Drehimpulsquantenzahl l unterscheiden, erhalten zusätzlich den Wert von l als Index oben rechts, neben einer Knickschwingung (v_1, v_2^l, v_3) . Die Wechselwirkung von Rotation und Vibration führt zu einer Aufhebung der Entartung der Knickschwingungsenergieniveaus mit gleichen Werten von l innerhalb eines Subzustandes [1], was als l -Typ-Aufspaltung bzw. l -Typ-Resonanz bezeichnet wird.

Nach BROWN *et al.* [2] können die Rotationsschwingungsniveaus innerhalb eines Schwingungssubzustandes zu Energieniveaus der Symmetrie e bzw. f zusammengefaßt werden. Hiernach erhalten die Niveaus der Parität $+(-1)^J$ die Symmetriekennzeichnung e und die Niveaus der Parität $-(-1)^J$ die Symmetriekennzeichnung f. Das heißt, bei Rotationsschwingungsenergieniveaus mit e-Symmetrie besitzen diejenigen mit geradem J -Wert positive und diejenigen mit ungeradem J -Wert negative Parität. Für Rotationsschwingungsenergieniveaus mit f-Symmetrie gilt das umgekehrte. Im Folgenden werden die Schwingungsniveaus, wo notwendig, zusätzlich mit einer Kennzeichnung für die Symmetrie, e oder f, oben rechts hinter dem Wert von l versehen. Für den zweiten angeregten Zustand der HCP-Knickschwingung ν_2 gibt es somit die Schwingungsenergieniveaus $(02^{0e}0)$, $(02^{2e}0)$ und $(02^{2f}0)$. In der Literatur ist auch die folgende Notation zu finden: $(020)^{0e}$, $(020)^{2e}$ und $(020)^{2f}$. Die beiden Schreibweisen sind äquivalent, da allgemein vereinbart ist, daß bei dreiatomigen Molekülen die Knickschwingung ν_2 in der Mitte zwischen ν_1 und ν_3 steht. Nur diese kann eine l -Komponente besitzen. Bei Molekülen mit mehr als drei Atomen, wie z.B. CNCN, treten mehrere Knickschwingungen, ν_4 und ν_5 auf, so daß man bei der Notation sehr exakt bezeichnen muß, um Verwechslungen auszuschließen.

Die möglichen Rotationsschwingungsübergänge eines Moleküls ergeben sich aus den *Auswahlregeln* (*selection rules*). Diese Regeln basieren auf der Theorie der Übergangswahrscheinlichkeit. Ob ein Übergang stattfinden kann, wird vom Übergangsmoment bestimmt. Ist dieses für einen Übergang gleich Null, besitzt er keine Intensität, findet also nicht statt. Da das Übergangsmoment nur dann ungleich Null ist, wenn die den Anfangs- und Endzustand charakterisierenden Wellenfunktionen, ψ_m und ψ_n , bestimmte Bedingungen erfüllen, sind die möglichen spektralen Übergänge durch bestimmte Kriterien gegeben. Diese Kriterien werden *Auswahlregeln* genannt und geben an, welche Übergänge *erlaubt* und welche *verboten* sind. Die Auswahlregeln lassen sich durch Symmetriebetrachtungen für ein gegebenes Molekül ableiten. Basierend auf der Tatsache, daß identische Atome eines Moleküls nicht unterscheidbar sind, ergeben sich die Grundlagen der *Permutations Inversionssymmetrie* [3] der molekularen Symmetrie (MS). Die mathematische Beschreibung von Rotation und Vibration von Molekülen ist allgemeiner durch die molekulare

Symmetrie, als durch die spezifisch strukturelle Symmetrie, (Spiegelebenen und Symmetrieachsen) der Punktgruppen, zu leisten. Es ist nicht Bedingung ein reales Molekül, welches zu einer bestimmten Zeit, in einer bestimmten Struktur vorliegt, zu betrachten. Gerade moderne spektroskopische Studien von losen Ansammlungen von Atomen und/oder Molekülen (z.B. schwach gebundene Cluster von Molekülen), die Schwingungen mit großer Amplitude *large amplitude motion* ausführen, bei denen sich die strukturelle Geometrie permanent ändert, werden zum Verständnis ihrer Spektren mit der MS beschrieben. Das dies auch schon für dreiatomige Moleküle nötig ist, wurde in der Einleitung bereits deutlich am Beispiel der spektroskopisch beobachteten Isomerisierung von HCP \leftrightarrow CPH und der dort zitierten Literatur, beschrieben. Ohne die moderne Betrachtung durch die MS wären die experimentellen Ergebnisse nicht zu interpretieren. Zur exakten Herleitung der Auswahlregeln und zur Theorie der Übergangswahrscheinlichkeit muß auf das Lehrbuch von BUNKER und JENSEN [3] verwiesen werden.

Entsprechend diesen Regeln kann man bestimmte Übergänge zu bestimmten Strukturen zusammenfassen. Mit dem Begriff *Bande* werden alle Rotationsschwingungsübergänge zusammengefaßt, die zwei Schwingungszustände verbinden. Entsprechend werden alle Rotationsschwingungsübergänge, die zwei Schwingungs-Subzustände verbinden, zu einer *Subbande* zusammengefaßt. Eine Bande kann daher mehrere Subbanden umfassen. So besteht die Bande $(020) \leftarrow (010)$ aus den Subbanden $(020)^0 \leftarrow (010)^1$ und $(020)^2 \leftarrow (010)^1$, wobei diese sich ihrerseits aus P-, Q- und R-Zweigen zusammensetzen. Die Auswahlregeln für die Rotationsschwingungsübergänge eines linearen Moleküls lauten:

$$\Delta v_s = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (2.1)$$

$$\Delta J = 0 \quad \text{für } e \leftrightarrow f\text{-Übergänge,} \quad (2.2)$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{für } e \leftrightarrow e\text{- und } f \leftrightarrow f\text{-Übergänge,} \quad (2.3)$$

$$\Delta l = 0, \pm 1. \quad (2.4)$$

2.1.1 Zuordnung von Rotationsschwingungsübergängen

Die Aufnahme der hochaufgelösten FT-IR-Spektren liefert mit der Bildung der Transmissionspektren und der Erstellung von Peaklisten in Form von Linienpositionen mit zugehörigen Transmissionswerten sehr viele Daten. Es ist daher das Ziel einer Datenreduktion, diese Information auf eine relativ kleine Zahl von spektroskopischen Konstanten zu reduzieren, die einerseits die gemessenen Linienpositionen im Rahmen der Meßgenauigkeit repräsentieren und andererseits die Struktur und Dynamik des Moleküls beschreiben. Im Folgenden wird beschrieben, wie man die spektroskopischen Konstanten aus der Zuordnung der Transmissionslinien der Rotationsschwingungsübergänge zu P-, Q- und R-Zweigen, erhält. Übergänge einer Serie werden in Subbanden zusammengefaßt; zu einer Bande können mehrere Subbanden gehören.

Mit dem von WINNEWISSER *et al.* [4] entwickelten und inzwischen mehrfach verbesserten Computerprogramm LW51 [5–7], erfolgte die Zuordnung der Rotations-Quantenzahlen zu den individuellen Linien der P- und R-Zweige. Das Programm basiert auf einem 1928 von LOOMIS UND WOOD entwickelten Verfahren [8]. Beschreibt man die Rotationsterme $\tilde{F}(J)$ eines Schwingungsenergieniveaus als eine Potenzreihe in $J(J+1)$,

$$\tilde{F}(J) = \tilde{B}_{ps} J(J+1) - \tilde{D}_{ps} [J(J+1)]^2 + \tilde{H}_{ps} [J(J+1)]^3, \quad (2.5)$$

wobei \tilde{B}_{ps} , \tilde{D}_{ps} und \tilde{H}_{ps} Reihenentwicklungskonstanten sind¹, so läßt sich die Übergangswellen-

¹Der Index $_{ps}$ bezieht sich auf den englischen Begriff *power series*.

zahl $\tilde{\nu}(m)$ eines Rotationsschwingungsübergangs durch das Polynom

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(m) = & \tilde{\nu}_c + (2\tilde{B}_{ps}'' + \Delta\tilde{B}_{ps})m + (\Delta\tilde{B}_{ps} - \Delta\tilde{D}_{ps})m^2 - [2(\tilde{D}_{ps}'' + \Delta\tilde{D}_{ps}) - 2\tilde{H}_{aver}]m^3 \\ & - (\Delta\tilde{D}_{ps} - 3\Delta\tilde{H}_{ps})m^4 + 6\tilde{H}_{aver}m^5 + \Delta\tilde{H}_{ps}m^6 \quad (2.6) \end{aligned}$$

wiedergeben. Hierbei gilt $\Delta\tilde{B}_{ps} = \tilde{B}'_{ps} - \tilde{B}''_{ps}$, $\Delta\tilde{D}_{ps} = \tilde{D}'_{ps} - \tilde{D}''_{ps}$, $\Delta\tilde{H}_{ps} = \tilde{H}'_{ps} - \tilde{H}''_{ps}$ und $\tilde{H}_{aver} = 0.5(\tilde{H}'_{ps} + \tilde{H}''_{ps})$; $\tilde{\nu}_c$ ist das Zentrum der Subbande. Die mit '' bezeichneten Größen beziehen sich jeweils auf das untere und die mit ' bezeichneten auf das obere Energieniveau des Übergangs. m stellt die Rotationsquantenzahl mit $m = -J''$ im P-Zweig und $m = J'' + 1$ im R-Zweig dar. Alle Größen, die eine Tilde $\tilde{}$ besitzen, sind in der Einheit cm^{-1} angegeben. Benachbarte Linien in einem P- oder R-Zweig besitzen demnach einen Abstand von ungefähr $2\tilde{B}_{ps}''$. Nach dem LOOMIS-WOOD-Verfahren wird das Spektrum in Abschnitte der Länge $2\tilde{B}_{ps}''$ zerlegt. Die so erhaltenen Abschnitte werden untereinandergesetzt. Die P- und R-Zweig-Linien einer Subbande lassen sich dann bei der passenden Wahl der \tilde{B}_{ps}'' -Konstante als vertikale Serie erkennen. Das Computerprogramm LW51 stellt das Spektrum in dieser Form graphisch auf dem Bildschirm dar, wobei es die Linienpositionen und die zugehörigen Transmissionswerte einer Peakliste entnimmt und die Linien als kleine Peaks darstellt. Die Konstanten aus Gleichung (2.6) können hierbei interaktiv verändert werden. Linien, die man einer Subbande zuordnen möchte, können mit einem Graphikcursor markiert und deren Linienpositionen mit zugehörigem m -Wert in einer Datei gespeichert werden. Mittels einem Verfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können anhand der zugeordneten Linien einer Serie die Konstanten aus Gleichung (2.6) angepaßt werden, wodurch die graphische Darstellung von P- und R-Zweig als vertikale Serie verbessert werden kann. Oft erkennt man dann weitere Linien der Subbande, so daß sich nach einem interaktiven, iterativen Verfahren alle gemessenen Linien einer P-, R-Subbande zuordnen lassen.

Die korrekte J - bzw. m -Zuordnung einer Subbande kann hierbei schon häufig an der Nullücke zwischen P- und R-Zweig erkannt werden. Besitzt die Subbande einen Q-Zweig, so erscheint dieser horizontal in der Nullücke. Im Falle von H^{12}CP [9–12] und D^{12}CP [13–16] waren außerdem einige \tilde{B}_{ps} - und \tilde{D}_{ps} -Reihenentwicklungskonstanten aus Infrarotmessungen und aus Mikro- und Millimeterwellenmessungen [17, 18] bekannt, so daß die korrekte J -Zuordnung auch durch Vergleich mit den bekannten Konstanten überprüft werden konnte. Für höher angeregte Zustände, für die diese Informationen nicht vorlagen, konnte die J -Zuordnung nach dem Verfahren der Kombinationsdifferenzen getroffen werden [7]. Mit diesem Verfahren lassen sich die an der Subbande beteiligten Schwingungsenergieniveaus bestimmen, falls die Kombinationsdifferenzen von einem der beiden Schwingungsniveaus bekannt sind. Die Kombinationsdifferenzen entsprechen den Differenzen der Rotationstermwerte $\tilde{F}(J)$ und $\tilde{F}(J+2)$ für ein gegebenes Schwingungsenergieniveau. Diese können aus einer zugeordneten Subbande sowohl für den unteren als auch den oberen Zustand berechnet werden. So liefert der Abstand der Linien $\text{P}(J''+1)$ und $\text{R}(J''-1)$, welche dasselbe gemeinsame obere Rotationsschwingungsniveau besitzen, die Kombinationsdifferenz für $J''-1$ im unteren Schwingungsniveau. Entsprechend errechnet sich aus dem Abstand der Linien $\text{P}(J'')$ und $\text{R}(J'')$ die Kombinationsdifferenz für $J''-1$ im oberen Schwingungsniveau. Sind die Reihenentwicklungskonstanten bekannt, so lassen sich die Kombinationsdifferenzen direkt berechnen. Ein Vergleich von bekannten Kombinationsdifferenzen eines gegebenen Schwingungsenergieniveaus mit solchen, die aus den im LW51-Programm zugeordneten Linien der P- und R-Zweige berechnet werden, liefert eine Übereinstimmung, wenn das gegebene Schwingungsniveau an den Übergängen beteiligt ist. Dieses Verfahren kann in dem Programm LW51 interaktiv und graphisch angewendet werden. Ist das untere Schwingungsenergieniveau

der P- und R-Zweig-Übergänge einmal bekannt, so läßt sich der obere Schwingungszustand häufig anhand des Subbandenzentrums $\tilde{\nu}_c$ und der Subzustand anhand des kleinsten J' -Wertes in Verbindung mit dem l'' -Wert des unteren Zustandes ($\Delta l = 0, \pm 1$ und $J' \geq l''$) bestimmen.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [19] konnten so von H^{12}CP im Bereich der Knickschwingung ν_2 von 500–700 cm^{-1} 10 P-, R-Zweige und 10 Q-Zweige zugeordnet werden. Zwei weitere P-, R-Zweige und vier Q-Zweige von H^{13}CP konnten ebenfalls gefunden werden. Die einzelnen Subbanden liefern Informationen zu den Schwingungszuständen (000), (010), (020) und (030) und für H^{13}CP zu den Schwingungszuständen (000), (010) und (020). Weitere Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit in den Wellenzahlbereichen der beiden Streckerschwingungen ν_1 und ν_3 ergaben für H^{12}CP 11 weitere P-, R- und 9 Q-Zweige. Für H^{13}CP wurden vier weitere P- und R-Zweige zugeordnet. Aus diesen Daten ergeben sich Informationen zu sieben weiteren Schwingungsniveaus: (001), (100), (011), (002), (021), (040) und (110). Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte anschließend erstmals die Fermi-Resonanz von H^{12}CP zwischen den Niveaus (020)/(001), (030)/(011), JUNG *et al.* [20] und (002)/(021)/(040) beschrieben werden, siehe Kapitel 4. Die Zuordnung der individuellen Q-Zweig-Linien erfolgte mit dem von STROH [6] entwickelten Computerprogramm QBRASS. Das Programm QBRASS ermöglicht eine graphische Darstellung des Transmissionsspektrums auf dem Bildschirm als Strichspektrum bei gleichzeitiger Einblendung eines simulierten Q-Zweiges, der nach

$$\tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_c + \Delta\tilde{B}_{ps} J(J+1) - \Delta\tilde{D}_{ps} [J(J+1)]^2 + \Delta\tilde{H}_{ps} [J(J+1)]^3 + \Delta\tilde{L}_{ps} [J(J+1)]^4 \quad (2.7)$$

berechnet wird, wobei $\Delta\tilde{L}_{ps} = \tilde{L}'_{ps} - \tilde{L}''_{ps}$ ist. Startwerte für die Konstanten in Gleichung (2.7) können interaktiv vorgegeben werden, um eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den simulierten Linien zu erzielen. In einem iterativen Verfahren, analog dem des Programms LW51, können dann die Q-Zweig-Linien im Spektrum markiert und die Konstanten aus Gleichung (2.7) mittels eines Polynomfits angepaßt und verbessert werden. Die Linienpositionen und J -Werte werden schließlich in einer Datei gespeichert.

2.2 Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten

Nach der Zuordnung der beobachteten Rotationsschwingungsübergängen zu den Quantenzahlen bestand der nächste Schritt der Datenreduktion in der Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten für die individuellen P- und R-Zweige bzw. Q-Zweige aller Subbanden. Hierzu wurde das von STROH [6] entwickelte Computerprogramm FITEFF verwendet, welches eine gewichtete lineare Anpassung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate der Konstanten aus der Gleichung

$$\tilde{\nu}(J) = \tilde{\nu}_c + \tilde{B}'_{ps} J'(J'+1) - \tilde{B}''_{ps} J''(J''+1) - \tilde{D}'_{ps} [J'(J'+1)]^2 + \tilde{D}''_{ps} [J''(J''+1)]^2 + \tilde{H}'_{ps} [J'(J'+1)]^3 - \tilde{H}''_{ps} [J''(J''+1)]^3 + \tilde{L}'_{ps} [J'(J'+1)]^4 - \tilde{L}''_{ps} [J''(J''+1)]^4 \quad (2.8)$$

ermöglicht. Hierbei ist $\tilde{\nu}(J)$ die Wellenzahl eines individuellen Rotationsschwingungsüberganges und $\tilde{\nu}_c$ das Subbandenzentrum, welches die durch den schwingungsinduzierten Drehimpuls bedingten Anteile der Rotationsenergie gemäß

$$\tilde{\nu}_c = \tilde{\nu}_0 - \tilde{B}'_{ps} l'^2 + \tilde{B}''_{ps} l''^2 \quad (2.9)$$

beinhaltet. Dabei stellt $\tilde{\nu}_0$ den Bandenursprung dar. Da die Reihenentwicklungskonstanten keine Wechselwirkungen, wie etwa die l -Typ-Ausspaltung, berücksichtigen, sind sie physikalisch wenig

aussagekräftig. Ihre Bedeutung liegt in der schnellen Reproduzierbarkeit der gemessenen Linienpositionen und der Identifikation von Serien aus Rotationsvibrationsübergängen unbekannter Schwingungsenergieniveaus. Weiterhin lassen sich auftretende Resonanzen oft anhand dieser Konstanten erkennen. So können bei ungestörten Übergängen in der Regel nur die Rotationskonstanten \tilde{B}'_{ps} und \tilde{B}''_{ps} sowie die Zentrifugalverzerrungskonstanten \tilde{D}'_{ps} und \tilde{D}''_{ps} angepaßt werden, während die Konstanten höherer Ordnung, \tilde{H}'_{ps} , \tilde{H}''_{ps} , \tilde{L}'_{ps} und \tilde{L}''_{ps} , normalerweise unbestimmt sind. Das Auftreten einer globalen Störung einer Subbande erfordert jedoch diese Konstanten höherer Ordnung bei der Anpassung, um die gemessenen Linienpositionen reproduzieren zu können. Systematische Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Linienpositionen liefern eindeutige Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen Schwingungsenergieniveaus. Eine globale Störung ist eine Wechselwirkung, die sich auf alle Linien einer Subbande auswirkt.

In den meisten Fällen der Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten wurde bisher angenommen, daß alle Linien die gleiche Ungenauigkeit besitzen. Die Tatsache, daß die Linienpositionen umso besser bestimmt sind, je größer das Signal-Rausch-Verhältnis der Linie ist, wurde im allgemeinen ignoriert. Bei der Annahme von gleichen Ungenauigkeiten erfolgt eine gleiche Gewichtung der Linien in einem gewichteten *Fit*². Dies führt aufgrund der Abhängigkeit von Gleichung (2.8) von hohen Potenzen der Rotationsquantenzahl J zu einem zu starken Einfluß der schwächeren Linien mit hohen J -Werten auf den Fit und die anzupassenden Konstanten. In der vorliegenden Arbeit wurde daher, um zuverlässigere Reihenentwicklungskonstanten zu erhalten, für jede Linie eine relative Unsicherheit ihrer Linienposition, $\delta\tilde{\nu}$, bestimmt. Hierzu wurde für jede Linie ihr Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) berechnet. Dieses hängt nicht nur von der Transmission der Linie, sondern auch von dem Signal-zu-Rauschen des Hintergrundspektrums an der Linienposition und den Rauschpegeln von Probenspektrum und Hintergrundspektrum, welche zur Bildung des Transmissionsspektrums verwendet wurden, ab. Die Grundlagen und das Verfahren zur Bestimmung der relativen Unsicherheiten wurde bereits ausführlich in meiner Diplomarbeit beschrieben [19]. Zur Berechnung wurde das von KEPLER [21] entwickelte Programm WEIGHTS verwendet, welches darauf basiert, daß die relative Unsicherheit einer Linienposition $\delta\tilde{\nu}$ umgekehrt proportional zum Signal-Rausch-Verhältnis ist und gemäß

$$\delta\tilde{\nu} \propto \frac{1}{(S/N)} = \frac{\sqrt{1 + T^2 \left(\frac{n_0}{n}\right)^2}}{B(1-T)} \quad (2.10)$$

berechnet werden kann. Hierbei ist T der Transmissionswert der Linie an der Linienposition und B die auf das Maximum normierte Amplitude im Hintergrundspektrum. Das zeitlich gemittelte Rauschen im Hintergrundspektrum ist durch n_0 , im Probenspektrum durch n gegeben. Für das Verhältnis (n_0/n) kann man den Ausdruck

$$\left(\frac{n_0}{n}\right) = \sqrt{\frac{N_{scans}^S \Delta\tilde{\nu}_{res}^S}{N_{scans}^B \Delta\tilde{\nu}_{res}^B}} \quad (2.11)$$

ansetzen, wobei N_{scans}^S und N_{scans}^B die Anzahl der aufgenommenen Interferogramme und $\Delta\tilde{\nu}_{res}^S$ und $\Delta\tilde{\nu}_{res}^B$ die Auflösungen jeweils des Proben- bzw. Hintergrundspektrums sind. Anders ausgedrückt beschreibt n_0/n das Verhältnis der mittleren quadratischen Wurzel des Rauschens in Spektrum und Hintergrund. Da das hiernach berechnete Signal-Rausch-Verhältnis nur anhand von Proportionalbeziehungen bestimmt wird, sind die Unsicherheiten relative Unsicherheiten d. h. auf ein Spektrum beschränkt und gelten nur für den jeweiligen Meßbereich. Daher wurden die

²Mit *Fit* ist im Folgenden immer die mathematische Auswertung von Meßdaten durch Anpassung der jeweils beschriebenen Parameter nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (*least-squares*) gemeint.

einzelnen Meßbereiche relativ zueinander gewichtet. Hierzu wurde das Signal/Rausch-Verhältnis der beiden Bereiche an der Stelle des Spektrums bestimmt, an der das Backgroundspektrum sein Maximum aufweist. Ist z.B. das Signal/Rausch-Verhältnis eines Meßbereiches (a) um den Faktor zwei größer als das eines anderen Meßbereiches (b), so besitzen Übergänge des Meßbereiches (b) eine um einen Faktor zwei größere Unsicherheit, d. h. sie sind schlechter bestimmt. Anschließend erfolgte eine relative Gewichtung der IR-Linien zu denen im Fit benutzten Millimeterwellendaten (Rotationsübergänge), die aus der Publikation von DREAN *et al.* [18] entnommen wurden. Die berechneten relativen Unsicherheiten wurden schließlich umskaliert, um sie zwischen den verschiedenen Segmenten (Meßbereichen) der Messungen kompatibel zu machen. Hierzu wurden Skalierungsfaktoren verwendet, die durch einen Vergleich des Signal-Rausch-Verhältnisses der einzelnen Bereiche jeweils an der Stelle im Transmissionsspektrum, wo das Signal im Hintergrundspektrum maximal ist, bestimmt wurden. Der Gewichtungsfaktor W einer einzelnen Linie in einem gewichteten linearen Fit wurde als invers proportional zum Quadrat der relativen Unsicherheit angenommen und gemäß

$$W = \frac{1}{(\delta\bar{\nu})^2} \quad (2.12)$$

berechnet. Der Effekt dieses Gewichtungsverfahrens auf die Reihenentwicklungskonstanten korrespondiert mit der J -Abhängigkeit von Gleichung (2.8). Durch die individuelle Liniengewichtung kam es in den Anpassungen zu einer geringen Änderung der Werte des Subbandenzentrums $\bar{\nu}_c$ und der Rotationskonstanten \tilde{B}_{ps} , jedoch zu einer signifikanten Änderung der Konstanten höherer Ordnung. Die Gewichtung spiegelt sich ebenfalls in den Standardfehlern der Konstanten wieder.

Die Reihenentwicklungskonstanten des unteren und oberen Schwingungsenergieniveaus wurden durch die Anpassung von P-, und R-Zweig-Übergängen nach Gleichung (2.8) unter Verwendung der gewichteten linearen Anpassung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate bestimmt. Im Falle von Q-Zweig-Übergängen wurden die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten des unteren Energieniveaus auf den bekannten Werten aus den reinen Rotationsübergängen [22] oder den aus P- und R-Zweig-Übergängen bestimmten Werten festgesetzt und neben dem Subbandenzentrum lediglich die Konstanten des oberen Schwingungsniveaus angepaßt. Die in den Fits angepaßten Reihenentwicklungskonstanten für alle Subbanden sind in den jeweiligen Kapiteln zusammengestellt. Die Termwerte \tilde{G}_c der involvierten Schwingungsenergieniveaus wurden nach dem RITZ'schen Kombinationsprinzip als Summe der Subbandenzentren berechnet. Wenn mehr als ein Pfad zu einem bestimmten Schwingungsniveau führt, wurde ein gewichteter Mittelwert aller Möglichkeiten bestimmt. Die Schwingungstermwerte und Termwertdiagramme von HCP, DCP und HBS sind ebenfalls in den nachfolgenden Kapiteln zusammengefaßt. Die gemessenen Linienpositionen der Subbanden und die Abweichungen von den mit den Reihenentwicklungskonstanten berechneten Linienpositionen sind im Addendum zu dieser Arbeit tabellarisch aufgelistet.

2.3 Bestimmung spektroskopischer Konstanten eines effektiven Hamiltonoperators

Der nächste Schritt der Datenreduktion besteht in der Bestimmung von spektroskopischen Konstanten für komplett zugeordnete Banden. Hierzu dient ein von Yamada *et al.* [23] entwickelter effektiver Hamiltonoperator. Dieser Hamiltonoperator gilt für ein in der Gleichgewichtskonfiguration lineares Molekül, dessen Normalschwingungen kleine Amplituden besitzen.

Der Hamiltonoperator wurde über eine Kontakttransformation entwickelt und ist diagonal zur Schwingungsquantenzahl v . Nebendiagonalelemente existieren bezüglich der Quantenzahl l . Insgesamt ist die Hamiltonmatrix blockdiagonal, wobei jeder Block einen Schwingungszustand darstellt. Im Falle einer Fermi-Resonanz werden die in Resonanz stehenden Niveaus zu einem Block zusammengefaßt. Die Nebendiagonalelemente in l beschreiben die verschiedenen Wechselwirkungen innerhalb eines Schwingungszustandes. Im Folgenden sollen die Matrixelemente des Hamiltonoperators vorgestellt werden, wie sie auch im Programm LINC programmiert sind. Schließlich wird die Durchführung der Fits erläutert und die Ergebnisse werden dargestellt.

2.3.1 Der effektive Hamiltonoperator und das Programm LINC

Die Matrixelemente des effektiven Rotations-Hamiltonoperators \hat{H}_r für einen gegebenen Vibrationszustand werden folgend für zwei Fälle vorgestellt. Für angeregte Zustände einer Knickschwingung und für den Fall von Fermi-Resonanzen von wechselwirkenden Rotationsvibrationsniveaus.

Grund- und angeregte Zustände einer Streckschwingung:

Die Matrixelemente [Reihenentwicklung in $J(J+1)$] ohne Anregung einer Knickschwingung werden durch die Gleichung (2.8) in der Form

$$\frac{E(J)}{hc} = \tilde{G}_v + \tilde{B}_v J(J+1) - \tilde{D}_v [J(J+1)]^2 + \tilde{H}_v [J(J+1)]^3 \quad (2.13)$$

bestimmt.

Angeregte Zustände einer Knickschwingung:

Die Diagonalmatrixelemente einer n -fach angeregten Knickschwingung lauten:

$$\begin{aligned} \frac{E_{l,l}}{hc} = \frac{\langle l | H_{eff} | l \rangle}{hc} = \tilde{G}_v + \tilde{x}_l l^2 + \tilde{y}_l l^4 + \left(\tilde{B}_v + \tilde{d}_{Jl} l^2 + \tilde{h}_{lJ} l^4 \right) f_0(l) \\ - \left(\tilde{D}_v + \tilde{h}_{Jl} l^2 \right) f_0^2(l) + \tilde{H}_v f_0^3(l). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Nebendiagonalelemente zur Beschreibung der l -Typ-Resonanz werden wie folgt formuliert:

$$\begin{aligned} \frac{U_{l,l+2}}{hc} = \frac{\langle l | H_{eff} | l+2 \rangle}{hc} = \frac{1}{4} \{ \tilde{q}_v + \tilde{q}_J J(J+1) + \tilde{q}_{JJ} [J(J+1)]^2 + \tilde{q}_l (l+1)^2 \} \\ \times \sqrt{(n-l)(n+l+2)} f_2(l) \end{aligned} \quad (2.15)$$

mit

$$\begin{aligned}
\tilde{G}_v & : \text{Schwingungstermwert,} \\
\tilde{x}_l, \tilde{y}_l & : \text{Beiträge zum Schwingungstermwert erster und zweiter Ordnung in } l^2, \\
& \quad \text{hervorgerufen durch Anharmonizität und Änderung der reduzierten} \\
& \quad \text{Masse mit der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage,} \\
\tilde{B}_v & : \text{Rotationskonstante,} \\
\tilde{d}_{Jl}, \tilde{h}_{lJ} & : \text{Beiträge zur Rotationskonstante erster und zweiter Ordnung in } l^2, \\
\tilde{D}_v & : \text{Zentrifugalverzerrungskonstante erster Ordnung,} \\
\tilde{h}_{Jl} & : \text{Beitrag zur Zentrifugalverzerrungskonstante erster Ordnung in } l^2, \\
\tilde{H}_v & : \text{Zentrifugalverzerrungskonstante zweiter Ordnung,} \\
\tilde{q}_v & : l\text{-Typ Aufspaltungskonstante bzw. } l\text{-Typ Resonanzkonstante} \\
\tilde{q}_J, \tilde{q}_{JJ}, \tilde{q}_l & : \text{Korrekturkonstanten zur Beschreibung der } J\text{- bzw. } l\text{-Abhängigkeit der} \\
& \quad l\text{-Typ-Wechselwirkung,} \\
n & : \text{Schwingungsquantenzahl der betrachteten Knickschwingung,} \\
J & : \text{Rotationsquantenzahl,} \\
l & : \text{Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

und

$$f_0(l) = f(l, l) = J(J+1) - l^2, \tag{2.17}$$

$$f_2(l) = f(l, l \pm 2) = \sqrt{[J(J+1) - l(l \pm 1)][J(J+1) - (l \pm 1)(l \pm 2)]}. \tag{2.18}$$

Die Matrixelemente, die die Schwingungssubzustände mit $\Delta l = 4$ verbinden, wurden nicht berücksichtigt, da diese bei den untersuchten Schwingungszuständen nicht bestimmbar waren. $E_{l,l}$ und $U_{l,l+2}$ sind in Energieeinheiten gegeben.

Die geringen Anharmonizitäten der Schwingungen bedingen zusätzlich, daß die Zentren der Banden eines gegebenen Bandensystems nur selten mehr als 10 cm^{-1} gegeneinander verschoben sind, wodurch die entsprechenden Banden vollständig überlappen. Die Zuordnung der dichten Spektren ist erheblich erschwert, da insbesondere die schwächeren Hotbands nur schwer aufzufinden sind. Hier ist der Einsatz von Computerprogrammen vorteilhaft, die durch geschickte Anwendung der angeführten Grundlagen der Rotationsschwingungsspektren diese überschaubar darstellen und zusätzlich eine gewisse Automatisierung der Zuordnung und Dokumentation ermöglichen. Letzteres ist wichtig, damit die zugeordneten Übergänge möglichst ohne weiteres Editieren anderen Datenreduktionsprogrammen zugeführt werden können. Zusätzlich werden so Fehler, wie sie z.B. beim Eintippen von Linienpositionen vorkommen, ausgeschlossen.

In diesem Abschnitt soll zuerst die Anpassung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate vorgestellt werden, das einen wesentlichen Bestandteil der benutzten Auswertprogramme darstellt. Der zweite Unterabschnitt umreißt den Umfang der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analyse der Rotationsschwingungsbandensysteme von HCP und DCP. Anschließend wird das allgemeine Vorgehen bei der Zuordnung der Spektren und bei der anschließenden Datenreduktion beschrieben. Die Details dieser Abläufe werden ab dem vierten Unterabschnitt im Zusammenhang mit den benutzten Programmen erläutert.

2.3.2 Der Aufbau von Fitprogrammen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Fast alle in den folgenden Abschnitten angesprochenen Programme benutzen Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Das Prinzip solcher Programme soll hier kurz vorgestellt werden, bevor in den nächsten Abschnitten auf die Analyse der IR-Spektren und die benutzten Programme im einzelnen eingegangen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit geschriebenen Programme sind im Anhang abgedruckt.

Die generelle Aufgabe von Fitprogrammen ist der lineare bzw. nichtlineare Ausgleich vermittelnder Beobachtungen gleicher oder ungleicher Genauigkeit (Fit). Die mathematische Umsetzung dieses Leitsatzes soll hier kurz beschrieben werden. Ausführliche Darstellungen wurden von Albritton et al. [24] und Lees [25] gegeben.

2.3.3 Lineare Fitprogramme

Als Beispiel soll hier von einem linearen Zusammenhang – wie z.B. in Gleichung (2.9) – zwischen den Meßwerten (Wellenzahlen von Rotationsschwingungsübergängen) und den Parametern (spektroskopische Konstanten) ausgegangen werden. Ferner wird vorerst vereinfachend angenommen, daß alle Meßwerte von gleicher Qualität sind, d.h. die gleiche Unsicherheit aufweisen. Dies läßt sich für einen allgemeinen Parametersatz in Matrixschreibweise formulieren als

$$\vec{y} = \mathbf{X} \vec{\beta} + \vec{\epsilon}, \quad (2.19)$$

$$\text{z.B. } y_1 = X_{11} \beta_1 + X_{12} \beta_2 + \dots + X_{1m} \beta_m + \epsilon_1. \quad (2.20)$$

- \vec{y} : Spaltenvektor der n Meßwerte,
- $\vec{\beta}$: Spaltenvektor der m Parameter mit $m < n$,
- \mathbf{X} : Koeffizientenmatrix der Dimension $m \times n$
- $\vec{\epsilon}$: Vektor aufgebaut aus den Differenzen ϵ_i zwischen dem Meßwert i und dem entsprechenden berechneten Wert.

In der Realität wird $\vec{\epsilon}$ nie der Nullvektor sein, da zum einen die Meßwerte eine bestimmte Streuung aufweisen, und zum anderen das benutzte Modell von vornherein oft nicht in der Lage ist, die Eigenwerte des untersuchten Systems genau zu reproduzieren. Ziel der Anpassung ist daher, die Parameter so zu bestimmen, daß die Summe der Quadrate der Residuen $S(\vec{\beta}) = \vec{\epsilon}^T \vec{\epsilon}$ ein Minimum aufweist:

$$S(\vec{\beta}) = (\vec{y} - \mathbf{X} \vec{\beta})^T (\vec{y} - \mathbf{X} \vec{\beta}). \quad (2.21)$$

Das hochgestellte T bedeutet, daß hier der transponierte Residuenvektor gebildet wird. $S(\vec{\beta})$ stellt eine Fläche – aufgespannt im $(m+1)$ -dimensionalen Fitraum über den Koordinatenachsen β_i ($i = 1, \dots, m$) – dar, deren Minimum hier gesucht wird. Dazu wird der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (2.21) nach den einzelnen Parametern β_i differenziert und gleich 0 gesetzt. Daraus ergibt sich für den Parametervektor $\vec{\beta}_f$ im Minimum der Fitfläche:

$$\vec{\beta}_f = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \vec{y}, \quad \text{bzw.} \quad (2.22)$$

$$\vec{\beta}_f = (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W} \vec{y}. \quad (2.23)$$

Dies gilt für den Fall, daß die Meßwerte verschiedene Unsicherheiten aufweisen. \mathbf{W} ist hier eine diagonale Gewichtungsmatrix, deren Diagonalelemente sich zu $W_{ii} = 1/\sigma_i^2$ ergeben, wobei σ_i die normalisierte Unsicherheit des i -ten Meßwerts ist ($\sum_i \sigma_i^2 = 1$). Die Gleichung (2.22) erhält man

auch direkt aus Gleichung (2.19), indem man von links mit \mathbf{X}^T multipliziert und entsprechend umformt.

Mittels Gleichung (2.23) kann man ausgehend von einem Anfangssatz von Parametern $\vec{\beta}_s$ ($s = 0$) nach

$$\Delta\vec{\beta}_s = (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W} \Delta\vec{y}_s \quad (2.24)$$

eine Parameterkorrektur $\Delta\vec{\beta}_s$ berechnen, wobei

$$\Delta\vec{y}_s = \vec{y} - \mathbf{X} \vec{\beta}_s \quad (2.25)$$

ist. Im Fall eines linearen Modells ergibt die Parameterkorrektur nach $\vec{\beta}_{s+1} = \vec{\beta}_s + \Delta\vec{\beta}_s$ direkt den Parametersatz $\vec{\beta}_f$ für das Minimum der Fehlerquadrate.

Die Koeffizientenmatrix \mathbf{X} kann im linearen Modell durch einfache Differenzierung der einzelnen Bestimmungsgleichungen (siehe Gleichung (2.20)) nach den entsprechenden Parametern ermittelt werden: $X_{ij} = (\partial y_i / \partial \beta_j)$. Ein Maß für die Güte der Anpassung ist die erreichte Standardabweichung σ , die sich wie folgt ergibt:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Delta\vec{y}_{s+1}^T \mathbf{W} \Delta\vec{y}_{s+1}}{(n - m)}}. \quad (2.26)$$

Hierin ist die Differenz $(n - m)$ der sogenannte Freiheitsgrad der Anpassung (n : Zahl der beobachteten Werte, m : Zahl der im Fit angepaßten Parameter). $\Delta\vec{y}_{s+1}$ ergibt sich analog Gleichung (2.25) aus $\vec{\beta}_{s+1}$. Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Qualität eines Fits ist die Varianz-Kovarianz-Matrix

$$\Theta = \sigma^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1}. \quad (2.27)$$

Aus den Diagonalelementen θ_{ii} dieser Matrix ergeben sich direkt die Standardabweichungen des bestimmten Parametersatzes $\vec{\beta}_f$, während die außerdiagonalen Elemente umgerechnet nach

$$C_{ij} = \frac{\theta_{ij}}{\sqrt{\theta_{ii} \theta_{jj}}} \quad (2.28)$$

die Elemente der sogenannten Korrelationsmatrix \mathbf{C} ergeben. Die Elemente C_{ii} sind logischerweise $= 1$, während die außerdiagonalen Elemente $C_{ij} \leq 1$ eins sind. Letztere geben das Maß der Korrelation zwischen den Parametern β_i und β_j an. Der Fit ist umso besser, je kleiner die C_{ij} sind. Bei Korrelationen nahe 1 oder gleich 1 ist eine Überprüfung des Fits erforderlich. Die betreffenden Parameter können nicht gemeinsam bestimmt werden. Man fixiert dann in der Regel einen der Parameter auf einem vorbestimmten Wert, wobei zu berücksichtigen ist, daß dadurch die physikalischen Inhalte der anderen korrelierten Parameter verfälscht werden können.

2.3.4 Nicht lineare Fitprogramme

Oft ist eine nicht lineare Abhängigkeit der Meßwerte von den Parametern gegeben, d.h. die Elemente der Koeffizientenmatrix \mathbf{X} sind nicht unabhängig von den Parametern β_i . In diesen Fällen hat die Fitfläche nicht mehr überall die gleiche Steigung in Bezug auf einen Parameter, sondern die Steigung hängt von diesem oder von anderen Parametern ab. Zusätzlich können gleichzeitig mehrere Minima auf der Fitfläche auftreten. Dies bedeutet, daß die Ableitungen X_{ij} jeweils nur lokale Gültigkeit besitzen. Auch in diesem Fall bewegt sich der Fit im ersten Schritt auf das nächste Minimum auf der Fläche zu, aber er wird nicht im ersten Schritt in

dieses Minimum, sprich den entsprechenden Parametersatz β_f , einlaufen. Deswegen sind bei nicht linearen Fits mehrere Fitzyklen zu durchlaufen, bis sich die Standardabweichung nicht mehr ändert, der Fit also in dem Minimum angelangt ist. Dies muß aber nicht notwendigerweise das absolute Minimum auf der Fitfläche sein, weshalb die Wahl guter Startparameter $\vec{\beta}_0$ hier von entscheidender Bedeutung ist. Es kann auch der Fall auftreten, daß die Fitfläche zu großen Werten eines oder mehrerer Parameter hin divergiert, was dazu führt, daß der Fit mit jedem Schritt physikalisch unsinnigere Parameter produziert. Hier hilft es in der Regel, einen oder mehrere Parameter zu fixieren.

Das Computerprogramm LINC ermöglicht die Bestimmung der Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Da die Energien nicht linear von den Parametern abhängen, sondern durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix berechnet werden, ist ein nichtlinearer Fit notwendig. Hierzu gibt man dem Programm Startwerte für die Konstanten vor. LINC berechnet damit die Matrixelemente des Hamiltonoperators und stellt die durch Wang-Symmetrisierung entstehenden Blockmatrizen (E^+ , E^- , O^+ oder O^-) auf. Die Eigenfunktionen Ψ_i erhält man als Linearkombination der Basiswellenfunktionen Φ_k :

$$\Psi_i = \sum_k c_{ik} \Phi_k \quad (2.29)$$

mit

c_{ik} : Koeffizienten der k -ten Basiswellenfunktion
in der i -ten Eigenfunktion.

Numerische Diagonalisierung nach dem Jacobi-Verfahren [26] liefert die Energieeigenwerte und die Koeffizienten c_{ik} der Basiswellenfunktionen. Mit den berechneten Energieeigenwerten läßt sich für jeden Übergang eine Übergangswellenzahlen $\tilde{\nu}_{calc}$ berechnen. Die Abweichungen der gemessenen von den berechneten Linienpositionen ergibt sich nach $(\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc})$. Ziel des Fits ist es, die Summe dieser Abweichungen zu minimieren. Hierzu bildet man die Ableitungen der berechneten Linienpositionen nach jedem Parameter, der angepaßt werden soll, und minimiert diese nach:

$$\frac{\partial \tilde{\nu}_{calc_i}}{\partial \beta_j} = \frac{\partial E'_i}{\partial \beta_j} - \frac{\partial E''_i}{\partial \beta_j} = 0, \quad (2.30)$$

wobei

$\tilde{\nu}_{calc_i}$: i -te berechnete Linienposition,
 E'_i : Energieeigenwert des zum Übergang $\tilde{\nu}_{calc_i}$
gehörigen oberen Zustands,
 E''_i : Energieeigenwert des zum Übergang $\tilde{\nu}_{calc_i}$
gehörigen unteren Zustands,
 β_j : anzupassender Parameter.

Dies stellt ein lineares Gleichungssystem dar, dessen Koeffizientenmatrix aus soviel Zeilen besteht, wie Parameter angepaßt werden sollen und sovielen Spalten besitzt, wie Linien zum Fit verwendet werden. Zur Bildung der Matrix benötigt man die Ableitungen der Energieeigenwerte nach den Parametern, also die Ableitung des i -ten Eigenwertes nach dem j -ten Parameter. Diese erhält man nach dem Hellmann-Feynman-Theorem [27, 28]:

$$X_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial \beta_j} = \int \Psi_i^* \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \beta_j} \right) \Psi_i d\tau. \quad (2.31)$$

Mit Gleichung (2.29) ergibt sich:

$$\frac{\partial E_i}{\partial \beta_j} = \sum_{kk'} c_{ik} c_{ik'} \int \Phi_i^* \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \beta_j} \right) \Phi_i d\tau \quad (2.32)$$

$$= \sum_{kk'} c_{ik} c_{ik'} \left(\frac{\partial H_{kk'}}{\partial \beta_j} \right). \quad (2.33)$$

Der Fit für den nicht linearen Fall erfolgt wie im linearen Fall nach der Gleichung:

$$\Delta \vec{\beta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W} \Delta \vec{y}, \quad (2.34)$$

wobei

- $\Delta \vec{\beta}$: Vektor, der die Parameterkorrekturen enthält,
- \mathbf{X}, \mathbf{X}^T : Matrix der Ableitungen bzw. dessen Transponierte,
- \mathbf{W} : Diagonalmatrix der Gewichtungsfaktoren,
- $\Delta \vec{y}$: Vektor, der die Differenzen $\tilde{v}_{obs} - \tilde{v}_{calc}$ enthält.

Die Durchführung des Fits liefert für jeden anzupassenden Parameter einen Korrekturwert $\Delta \beta$, womit man neue Startwerte für einen weiteren Zyklus erhält. Mit mehreren Zyklen kann man so versuchen, die Fehlerquadrate weiter zu minimieren. Aufgrund der Nichtlinearität des Fits, haben die Ableitungen nur 'lokale' Gültigkeit in der Nähe der Startparameter. Damit ein Fit von Zyklus zu Zyklus konvergiert und das Minimum erreicht wird, ist es notwendig gute Startwerte vorzugeben. Sind die Startwerte weit von den eigentlichen Werten entfernt, so kann der Fit divergieren oder in einem Nebenminimum des Fehlerquadrats enden. Das Programm LINC ist in der Lage gleichzeitig 15 Schwingungszustände zu fitten (beliebig erweiterbar). Die Standardabweichung des Fits ergibt sich analog zum Fall der linearen Anpassung nach Gleichung 2.26.

2.3.5 Durchführung der Fits

Vor Beginn der Fits mit LINC schreibt man eine Eingabedatei, die die notwendigen Eingabedaten enthält. Hierzu gehört die Kennzeichnung der Schwingungszustände, die Startparameter der spektroskopischen Konstanten und die Auflistung aller Linienpositionen mit der zugehörigen J -, l - und Symmetriekennzeichnung für den unteren und oberen Zustand. Jede Linienposition erhält weiterhin die Angabe ihrer relativen Unsicherheit.

Zur Durchführung der Fits mit LINC ist es notwendig, gute Startwerte für die Parameter zu besitzen. Als Startwerte wurden in erster Näherung die mit FITEFF ermittelten Konstanten eingesetzt. Mit FITEFF nicht bestimmbar Konstanten (z.B. Q_v), die aber für die LINC-Fits benötigt werden, konnten approximativ ermittelt und als LINC-Startwerte benutzt werden. Mit Übergängen vom Grundzustand $(010) \leftarrow (000)$ beginnend wurde ein Vibrationsrotationszustand nach dem anderen hinzugefügt und nach jedem Hinzufügen wurde der ständig wachsende Datensatz von Rotationsvibrationsübergängen neu gefittet. Die erhaltenen Konstanten wurden dann wiederum als Startwerte benutzt nachdem ein neuer Zustand hinzugefügt wurde. Da im globalen Fit mit 11 verschiedenen Zuständen mehr als 70 Parameter angepaßt wurden, mußte auch ein Programm geschrieben werden, welches die LINC-Ausgabedatei liest und eine neue LINC-Eingabedatei schreibt.

2.3.6 Die Wang-Symmetrisierung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß bei der l -Typ-Resonanz Nebendiagonalelemente in der Hamiltonmatrix auftreten. Bei den Basiswellenfunktionen handelt es sich somit nicht um die Eigenfunktionen der Hamiltonmatrix. Die Eigenfunktionen sowie die Eigenwerte erhält man durch Diagonalisierung der Matrix. Der hierzu notwendige Rechenaufwand läßt sich durch die sogenannte Wang-Symmetrisierung wesentlich verringern. Bei diesem Verfahren verwendet man Linearkombinationen der Basiswellenfunktionen mit $\pm l$ [29,30]:

$$\Psi_{JlM\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{JlM}^* + (-1)^\gamma \Psi_{J-lM}^*] \quad \text{bei } l \neq 0 \quad (2.35)$$

$$\Psi_{J0M0} = \Psi_{J0M}^* \quad \text{bei } l = 0 \quad (2.36)$$

mit

$$\begin{aligned} l &\geq 0 \\ \Psi_{JlM}^* &= (-1)^\beta \Psi_{JlM} \\ \beta &= (1/2)(|l+M| + |l-M|) \end{aligned}$$

Der Wert von γ kann 0 (gerade) oder 1 (ungerade) betragen. Die $\gamma = 0$ Funktionen bezeichnet man als symmetrische Wang-Funktionen, mit $\gamma = 1$ erhält man antisymmetrische Wang-Funktionen. Die Rotationsquantenzahl wird durch J mit $J = 0, 1, 2, 3 \dots$ und die magnetische Quantenzahl M durch $M = J, J-1, J-2, \dots$ symbolisiert. Für den linearen Fall (linearer Kreisler) wird die Quantenzahl K (Rotation um die Figurenachse) mit $l = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, -v_i$, der Quantenzahl für den schwingungsinduzierten Drehimpuls, bezeichnet. Die Quantenzahl l kann bei dreiatomigen Molekülen nur für die Knickschwingung ν_2 Werte von Null verschieden annehmen. Im feldfreien Raum kann M vernachlässigt werden, da die Rotationsenergien nicht M -abhängig sind. Mit anderen Worten ausgedrückt sind die Rotationsenergien unabhängig von der Orientierung eines Moleküls im Raum. Für $\Psi_{JlM\gamma}$ und Ψ_{JlM}^* kann man daher $\Psi_{l\gamma}$ und Ψ_l^* schreiben, wobei ($J \geq l$). In Matrixschreibweise lautet die Beziehung für ein gegebenes J :

$$\begin{bmatrix} \cdot \\ \Psi_{21} \\ \Psi_{11} \\ \Psi_{00} \\ \Psi_{10} \\ \Psi_{20} \\ \cdot \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdot \\ \cdot & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & \cdot \\ \cdot & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdot \\ \cdot & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \cdot \\ \cdot & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdot \\ \Psi_{-2}^* \\ \Psi_{-1}^* \\ \Psi_0^* \\ \Psi_1^* \\ \Psi_2^* \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

oder

$$\Psi = \mathbf{X}^T \Psi^* , \quad (2.38)$$

wobei \mathbf{X}^T die transponierte Matrix zu \mathbf{X} und Ψ die Spaltenmatrix der Linearkombinationen ist. Bei der Linearkombination werden entweder nur gerade oder nur ungerade l -Werte herausgegriffen. Läßt man die Transformationsmatrix auf die Hamiltonmatrix einwirken, so gelingt es diese zu blockdiagonalisieren.

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^T \mathbf{H} \mathbf{X} \quad (2.39)$$

Die einzelnen Blöcke stellen kleinere Submatrizen dar, die nun getrennt diagonalisiert werden können. Diese Submatrizen besitzen folgende Form:

$$\mathbf{E}^+ = \begin{bmatrix} E_{00} & \sqrt{2}E_{02} & 0 & \cdot & \cdot \\ \sqrt{2}E_{02} & E_{22} & E_{24} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{24} & E_{44} & E_{46} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{46} & E_{66} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad (2.40)$$

$$\mathbf{E}^- = \begin{bmatrix} E_{22} & E_{24} & 0 & \cdot & \cdot \\ E_{24} & E_{44} & E_{46} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{46} & E_{66} & E_{68} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{68} & E_{88} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad (2.41)$$

$$\mathbf{O}^\pm = \begin{bmatrix} E_{11} \pm E_{-11} & E_{13} & 0 & \cdot & \cdot \\ E_{13} & E_{33} & E_{35} & 0 & \cdot \\ 0 & E_{35} & E_{55} & E_{57} & \cdot \\ \cdot & 0 & E_{57} & E_{77} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}. \quad (2.42)$$

In Abhängigkeit davon, ob l gerade oder ungerade ist, entstehen jeweils zwei der vier möglichen Submatrizen, \mathbf{E} für gerades l (even) oder \mathbf{O} für ungerades l (odd). Je nach Wahl von γ erhalten die Submatrizen die Parität $+$ bei $\gamma = 0$ oder $-$ bei $\gamma = 1$. Die Parität bezeichnet das Verhalten der Wellenfunktion bei Inversion der Koordinaten. Findet kein Vorzeichenwechsel statt, so besitzt die Wellenfunktion die Parität $+$, wechselt das Vorzeichen, so besitzt sie die Parität $-$. Für die Energieniveaus läßt sich damit die e-/f-Kennzeichnung einführen. Nach Brown et al. [2] werden Niveaus der Parität $+(-1)^J$ als e, solche der Parität $-(-1)^J$ als f, bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen den e- und f-Labels und den Wangschen Linearkombinationen ist bei YAMADA [31] beschrieben und in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die Parität ist bei geradem J $+$ für ein e-Niveau und $-$ für ein f-Niveau. Der Parameter γ der Wangschen Linearkombinationen läuft jedoch nicht parallel mit der Parität. Ist l gerade, so ist γ für ein e-Niveau 0 und für ein f-Niveau 1. Bei ungeradem l ist γ für ein e-Niveau 1 und für ein f-Niveau 0. Ohne Resonanz wird für jeden Zustand eine eigene Matrix aufgespannt. Im Falle

Tabelle 2.1 Symmetrieklassifizierung der Rotations-schwingungsniveaus des linearen Moleküls in angeregten Knickschwingungszuständen nach YAMADA [31].

Sub- matrix	γ	l	Label e- oder f	Parität für	
				ger. J	unger. J
\mathbf{E}^+	0	even	e	+	-
\mathbf{E}^-	1	even	f	-	+
\mathbf{O}^+	0	odd	f	-	+
\mathbf{O}^-	1	odd	e	+	-

einer Fermi-Resonanz gehen die jeweils wechselwirkenden Energieniveaus einer Polyade gemeinsam in die Wangschen Matrizen ein. Für die Auswertung bedeutet dies, daß alle in Resonanz stehenden Zustände durch eine Matrix repräsentiert werden müssen, denn nur so lassen sich die Wechselwirkungskonstanten bestimmen. Analog gilt dies für Coriolis-Resonanzen.

2.4 Literaturverzeichnis

- [1] D. PAPOUŠEK UND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational-Rotational Spectra**, Band 17 der *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Niederlande, 1982.
- [2] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K. P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS UND R. N. ZARE, **The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500–503 (1975).
- [3] P. R. BUNKER UND P. JENSEN, **Molecular Symmetry and Spectroscopy**, Ottawa, 2nd. Auflage, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [4] B. P. WINNEWISSER, J. REINSTÄDTLER, K. M. T. YAMADA UND J. BEHREND, **Interactive Loomis-Wood Assignment Programs**, *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 12–16 (1989).
- [5] J. REINSTÄDTLER UND J. C. GRECU, **The Giessen Loomis-Wood Program**, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany, 1990.
- [6] F. STROH, **Cyanisocyan, CNCN. Identifikation und Charakterisierung einer neuen Spezies mittels Hochauflösender Mikrowellen- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, D26, 1991.
- [7] F. STROH, J. REINSTÄDTLER, J. C. GRECU UND S. ALBERT, **The Giessen Loomis-Wood Program LW 5.1**, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen, Germany, 1992.
- [8] F. W. LOOMIS UND R. W. WOOD, **The Rotational Structure of the Blue-Green Bands of Na₂**, *Phys. Rev.* **32**, 223–236 (1928).
- [9] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **The ν_1 and $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ Infrared Absorption Band of H¹²CP**, *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 319–325 (1978).
- [10] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **High-Resolution Infrared Absorption Spectrum of H¹²CP. The ν_3 Band**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 502–506 (1980).
- [11] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of Methinophosphide: *l*-Type Doubling, *l*-Type Resonance and the ν_2 , $2\nu_2$, and $3\nu_3$ Bands of H¹²CP; The ν_1 and ν_2 Bands of H¹³CP**, *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 490–505 (1981).
- [12] A. CABANA, Y. DOUCET, J.-M. GARNEAU, C. PEPIN UND P. PUGET, **The Vibration-Rotation Spectrum of Methinophosphide: The Overtone Bands $2\nu_1$ and $2\nu_3$, the Summation Bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$, and the Difference Band $\nu_1 - \nu_2$** , *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 342–350 (1982).
- [13] J. LAVIGNE UND A. CABANA, **The ν_3 Vibration-Rotation Band of DCP and the Equilibrium Structure of Methinophosphide**, *Can. J. Phys.* **60**, 304–306 (1981).
- [14] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of DCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 203–208 (1983).
- [15] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of D¹²CP in the Region of the ν_2 Band: The Spectroscopic Constants for the States 00^0_0 , 01^1_0 02^0_0 and the Bond Lengths of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 49–58 (1984).
- [16] C. PEPIN UND A. CABANA, **The $\nu_1 + \nu_2$ Vibration-Rotation Band of D¹²CP and Evidence for Fermi Resonance in the 100, 002 Diad**, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 101–106 (1986).
- [17] J. W. C. JOHNS, J. M. R. STONE UND G. WINNEWISSER, **Millimeter Wave Spectra of HCP and DCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 441–448 (1971).
- [18] P. DREAN, J. DEMAISON, L. POTEAU UND J. M. DENIS, **Rotational Spectrum and Structure of HCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 139–145 (1996).

- [19] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [20] M. JUNG, B. P. WINNEWISSER UND M. WINNEWISSER, **High Resolution FT-IR Spectra of the ν_1 , ν_2 , and ν_3 Bands of H^{12}CP and of the ν_1 and ν_2 Bands of H^{13}CP** , *J. Mol. Struct.* **413–414**, 31–48 (1997).
- [21] K. A. KEPPLER, **An All-Vacuum High Resolution Fourier Transform Spectrometer with Absorption Pathlengths up to 352m: Acetylene Spectrum at 1.4–1.7 μm** , *Dissertation*, The Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A., 1995.
- [22] J. PREUSSER, **Computerunterstützte Millimeterwellenspektroskopie an kleinen linearen und quasilinearen Molekülen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität Gießen, D26, 1994.
- [23] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [24] D. L. ALBRITTON, A. L. SCHMELTEKOPF UND R. N. ZARE, **An Introduction to the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data in Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. II**, K. N. Rao (Hrsgb.), Academic Press, New York, 1976.
- [25] R. M. LEES, **Linear Dependence in Least Squares Analysis, with an Application to Internal Rotation**, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 124–136 (1970).
- [26] H. G. ZACHMANN, **Mathematik für Chemiker**, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [27] R. P. FEYNMAN, **Forces in Molecules**, *Phys. Rev.* **56**, 340–343 (1939).
- [28] P. W. ATKINS, **Molecular Quantum Mechanics**, Oxford University Press, Oxford, 1981.
- [29] S. C. WANG, **On the Asymmetrical Top in Quantum Chemistry**, *Phys. Rev.* **34**, 243–252 (1929).
- [30] W. GORDY UND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, New York, Wiley-Interscience, London, 1984.
- [31] K. YAMADA, **Effect of Phase Choices in Rovibrational Wavefunctions on the Labeling of K - and l -Type Doubling in Molecular Energy Levels**, *Z. Naturforsch.* **38a**, 821–834 (1983).

Kapitel 3

SYNTHESE VON HCP UND DCP

3.1 Darstellung von HCP

Die Synthese von HCP erfolgte durch eine Pyrolyse des Vorläufers CH_3PCl_2 (Methyldichlorphosphan) [1], der wie folgt dargestellt wurde:

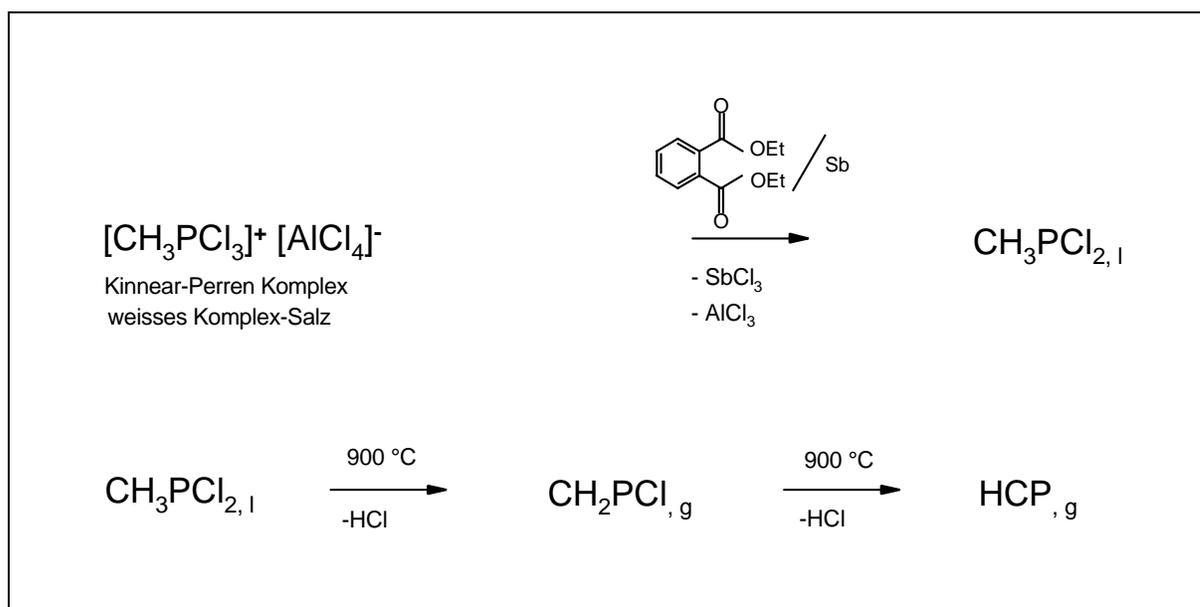


Abbildung 3.1 Syntheschema von HCP

3.1.1 Durchführung der 1. Stufe: Darstellung des Kinneer-Perren Komplexes

In einem Dreihalskolben (1 Liter) wurden 200 g (1.5 mol) AlCl_3 (wasserfrei) vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurden langsam 88 ml (1 mol) PCl_3 zugegeben. Das fein gepulverte AlCl_3 bildete mit PCl_3 einen zähen Brei und mußte mit einem KPG-Rührer bei niedrigen Umdrehungszahlen durchmischt werden, um ein Blockieren oder Abreißen der Glasflügel des Rührers zu verhindern. Die zähe Mixtur wurde mit einem Ölbad auf 348 K (75°C) geheizt. Ein verspiegelter Kondensator wurde auf die Apparatur aufgesetzt und mit einer Aceton/Trockeneis Kühlmischung befüllt. Anschließend wurde in die Apparatur ein schwacher CH_3Cl Gasstrom eingeleitet. Dazu war das Einleitungsrohr so angepaßt, daß das CH_3Cl nahe am Rührer austrat. Zur Trocknung des Methylchlorids wurde eine Waschflasche mit 98 % H_2SO_4 vorgeschaltet. Entscheidend für das Gelingen der Reaktion war die Einstellung des CH_3Cl -Gasstromes. Ein Überschuß an Methylchlorid mußte die Reaktionsmischung passieren, aber gleichzeitig sollten nur minimale Mengen

an CH_3Cl zurückkondensiert werden. Die optimale CH_3Cl Addition fand zwischen 343 K (70 °C) und 348 K (75 °C) statt. Übermäßige Rückkondensation führte zur Senkung der Temperatur, die die CH_3Cl Addition und somit die gesamte Reaktion verlangsamte.

Die Reaktion erfolgte sehr langsam und nach 3 Stunden sonderte sich von der zähen Mixtur eine ölige, farblose Flüssigkeit ab. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Rührfrequenz erhöht. Nach 6 Stunden war die Reaktionsmischung vollständig dickflüssig, aber nicht mehr klar, sondern leicht trüb. An der Glaswand war ein farbloser Kristallrand zu erkennen.

Nach 12 Stunden lag ein zäher, farbloser Kristallbrei vor, und die Rührfrequenz mußte wieder zurück genommen werden. Die CH_3Cl Einleitung wurde gestoppt und der Trockeneis-Kondensator entfernt, um überschüssiges CH_3Cl verdampfen zu lassen. Der erhaltene Kinnear-Perren Komplex $[\text{CH}_3\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ wurde in einer Eintopfreaktion im selben Reaktionsgefäß für die zweite Reaktionsstufe eingesetzt [2,3].

3.1.2 Durchführung der 2. Stufe: Reduktion des Komplexsalzes zu CH_3PCl_2

Dem $[\text{CH}_3\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ Komplex wurden 500 ml Phthalsäurediethylester (über CaCl_2 getrocknet) als Lösungsmittel zugesetzt. Dazu mußte das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt werden. Nach der Zugabe von 50 ml Phthalsäurediethylester stieg die Temperatur auf 313 K (40 °C). Die Kühlung verhinderte dann ein weiteres Ansteigen. Die restlichen 450 ml wurden langsam über einen Tropftrichter zugegeben. Dabei blieb die Temperatur mit 283 K (10 °C) konstant. Der Komplex ging sehr schlecht in Lösung, deshalb mußte 6 Stunden gerührt werden. Anschließend wurde bei einem Druck von 2 mm Hg vier Stunden entgast.

Unter starkem Rühren wurden 81.2 g (0.667 mol) fein gepulvertes Antimon (Körnung 100 mesh) zugegeben. Die Temperatur stieg auf 303 K (30 °C), pendelte sich dann auf 296 K (23 °C) ein. Die zu Anfang schwarz graue Mischung hellte sich nach einer Stunde auf – nach zwei Stunden lag eine hellgraue Suspension vor, die Reduktion war beendet. Perry et al. [4] nehmen an, daß die Aufhellung durch ausgefallenes, weißes SbCl_3 entsteht.

Bei 10 mm Hg und einer Temperatur von 348 K (75 °C) wurde das Rohprodukt CH_3PCl_2 abdestilliert und in einem Trockeneis-Aceton gekühltem Kolben aufgefangen [4]. Dieser Reaktionsschritt dauerte ca. 2 Stunden, wobei die Reaktionsmischung im Vorlagegefäß zunehmend zäher wurde. Zurück blieb eine graue polymere Masse, die nicht mehr aus dem Kolben entfernt werden konnte. Die Fraktionierung des Rohprodukts erfolgte bei 700 mm Hg. Bezogen auf die PCl_3 Einwaage ergab sich eine Ausbeute von 70 % gegenüber dem von PERRY *et al.* [4] angegebenen Wert von 90 %. Die spektroskopische Charakterisierung der Edukte und Produkte wurde ausführlich in meiner Diplomarbeit [5] diskutiert.

3.1.3 Durchführung der 3. Stufe: Pyrolyse von CH_3PCl_2

Bei der Pyrolyse wurde gasförmiges CH_3PCl_2 bei einem Druck von 0.07 - 0.09 mbar durch ein Mineralquarzglasrohr mit 8 mm innerem Durchmesser gepumpt (Rotations-Diffusionspumpenstand). Abbildung 3.2 zeigt den schematisch den Versuchsaufbau der Pyrolyse. Das Quarzrohr besaß auf einer Länge von 250 mm eine Temperatur von 900 °C. Die Thermolyseprodukte (HCl und HCP) wurden anschließend über 1,3,5-Tricyclohexylhexahydro-s-triazin (200 mm langes Rohr, 10 mm innerer Durchmesser, halb gefüllt) geleitet, um HCl abzufangen [1]. Gasförmiges HCl muß aus der HCP-Probe entfernt werden, um bei längeren Meßzeiten (HCP und HCl würden sich in der Meßzelle befinden) die stufenweise Rückreaktion zum Vorläufer CH_3PCl_2 zu verhindern:



Die Gas-Feststoff Reaktionszone wurde auf Raumtemperatur gehalten und das Triazin-Derivat zeigte einen Partialdampfdruck von 0.01 mbar. Diese Methode der HCl-Entfernung war effektiver, als die Reaktion von HCl und KOH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Trotzdem hat auch der Einsatz von Triazin-Derivaten als Base den Nachteil, daß diese im Vakuum langsam zerfallen. Eines der Zerfallsprodukte ist dabei HCN. In Abbildung 4.2 ist die ν_2 Bande von HCN bei 713.46 cm^{-1} deutlich zu sehen und überlappt noch mit der ν_2 Knickschwingungsbande von HCP. Nach dem Entfernen von HCl wurde HCP bei -77 K ausgefroren. Die ebenfalls in Abbildung 4.8 sichtbare HNO_3 Verunreinigung stammte von einem im Messablauf vorher stattgefundenen Experiment in der 3 m langen Absorptionszelle.

Die Optimierung der Pyrolyse-Reaktion bestand hauptsächlich in der Minimierung der Produktion von Nebenbestandteilen wie CO , CO_2 , C_2H_4 und C_2H_2 . Bei höheren Temperaturen als $900\text{ }^\circ\text{C}$ entstehen vor allem C_2H_4 und C_2H_2 . Der Kohlendioxidgehalt der synthetisierten HCP-Proben wurde leicht reduziert, indem die HCP-Proben aufgetaut und in einer VGSR (Vacuum Gas Solid Reaction) mit NaOH bei 113 K in Kontakt gebracht wurden. Dabei reagiert CO_2 teilweise mit NaOH zu Na_2CO_3 und H_2O . Allerdings nimmt dabei auch der HCP-Gehalt der Probe ab. Eine genaue Anleitung dazu kann aus meiner Diplomarbeit [5] entnommen werden.

Durch diese Synthese konnte HCP mit weniger Nebenbestandteilen, im Vergleich zur Synthese nach GIER [7], hergestellt werden. Gier setzte PH_3 in einer elektrischen Entladung zwischen zwei Graphitelektroden zu HCP und C_2H_2 in einem Verhältnis von $1 : 4\text{ um}$.

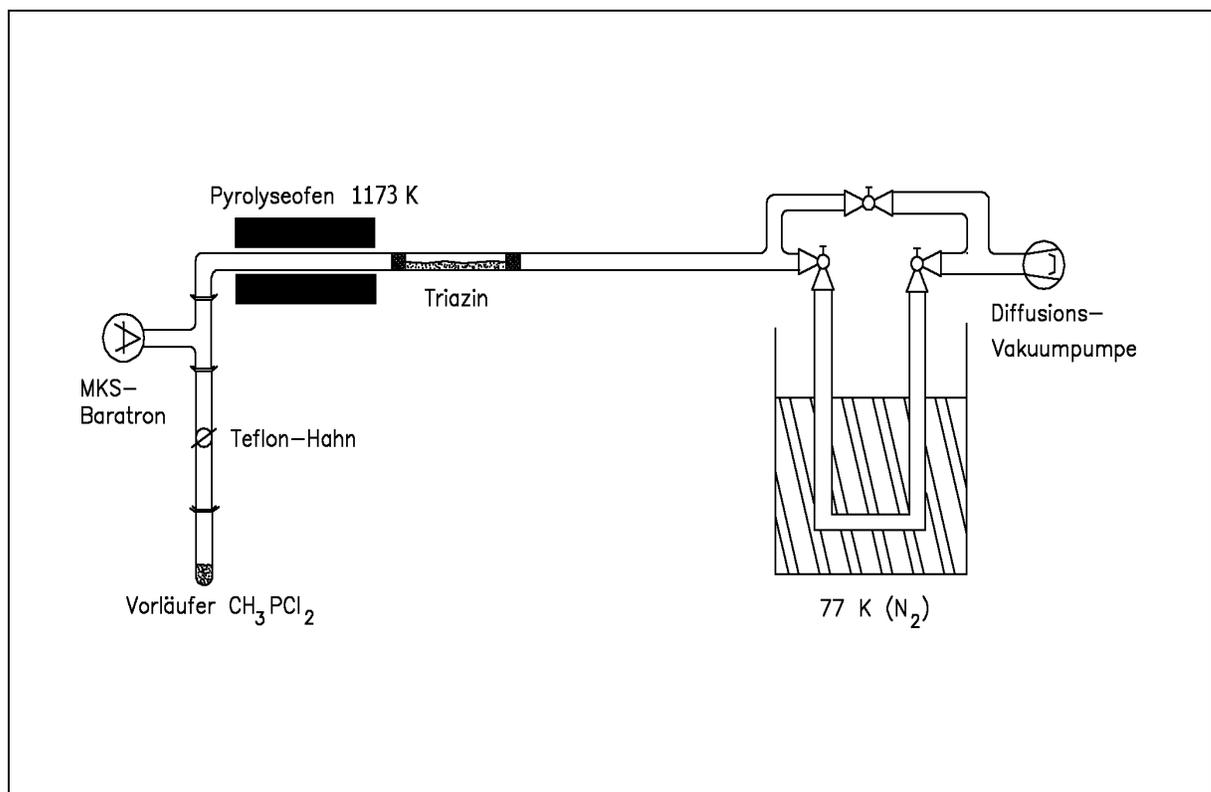


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der Pyrolyse von CH_3PCl_2 bei 1173 K zu HCP.

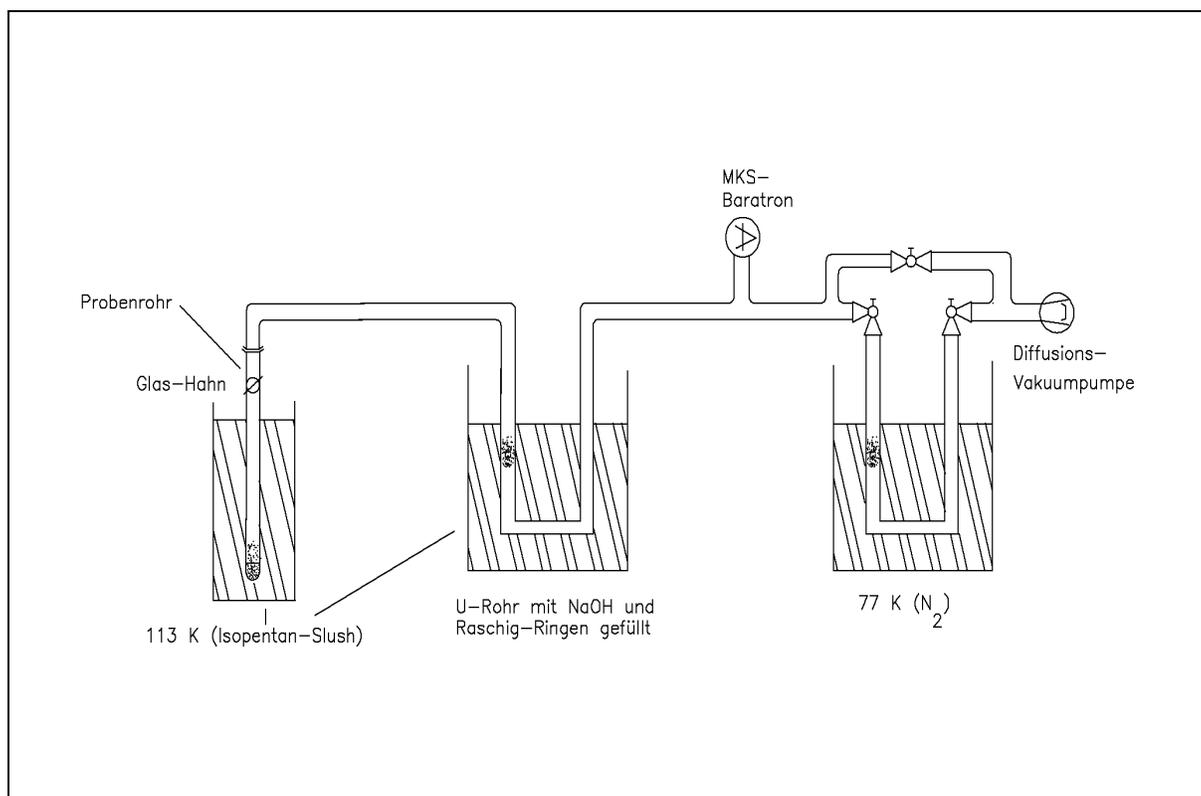


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Entfernung von CO₂ aus HCP-Proben mittels Sublimation über NaOH.

3.2 Darstellung von DCP

Bei der Darstellung von HCP ist im letzten Syntheseschritt, der Pyrolyse des Vorläufers CH₃PCl₂, eine Temperatur von 900 °C nötig. Für eine höhere Ausbeute an HCP aber wäre eine niedrigere Pyrolysetemperatur von Vorteil. In der Publikation von DREAN *et al.* [8] wurde von einer anderen Synthese berichtet. Diese Synthese beruht prinzipiell auf dem Aufbau des Vorläufers CHCl₂PH₂. Der Vorläufer besitzt verglichen mit CH₃PCl₂ den Vorteil, daß die P-H-Bindung leichter thermisch zu spalten ist, als die C-H-Bindung. Die Pyrolyse kann daher statt bei 900 °C schon bei 350 °C ablaufen. Die Darstellung von DCP aus dem Vorläufer CH₃PCl₂ ist auch aus Kostengründen nicht realisierbar, da man mit CD₃Cl arbeiten müßte, welches sehr teuer ist. Die von DREAN *et al.* [8] beschriebene Synthese zu HCP wurde leicht modifiziert. Durch die Einführung eines Hydrolyseschritts mittels D₂O konnte das benötigte Deuteriumatom in den Vorläufer CHCl₂PH₂ kostengünstig eingebaut werden. Für diesen Vorläufer muß auch nur ein Deuterium eingebaut werden, statt drei D-Atome für den Fall der anderen Synthese von CD₃PCl₂. Im Folgenden werden die einzelnen Stufen der Reaktion beschrieben.

1) Nach Kosolapoff [9] wurden 0,48 mol (110 ml) Triisopropylphosphit mit einem 20 prozentigen Überschuß von Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 6 h unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Destillationsapparatur wurde nicht mit einem Trockenrohr (CaCl₂ o. ä.) versetzt, da bei der Reaktion von Triisopropylphosphit mit CCl₄ Chlorpropan (Sdp. 36 °C) eliminiert wird (siehe Abb. 3.4). Bei zu starker Kühlung tropft das Nebenprodukt in das Reaktionsgefäß zurück, was die Reaktionsdauer erhöht. Die Auswaage des Reaktionsproduktes Trichlormethanphosphonsäure-diisopropylesters **1** ergab nach zweimaliger Vakuum-Destillation (Sdp. 130 °C / 12 mm) 0,44 mol

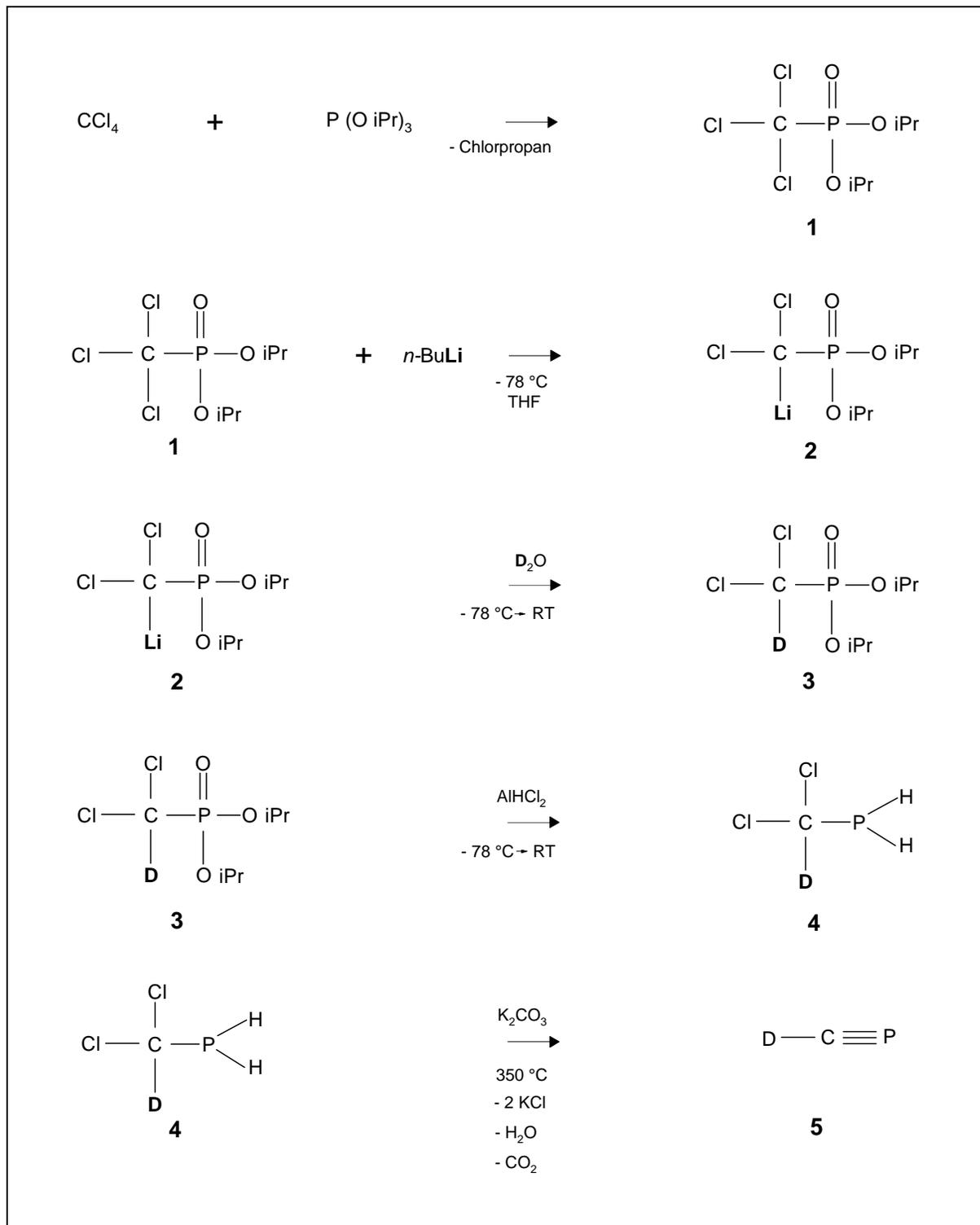


Abbildung 3.4 Syntheschema von DCP. Die iso-Propylgruppe ist mit iPr abgekürzt.

(124.24 g) (91 % Ausbeute).

2) In der zweiten Reaktionsstufe erfolgte ein Li/Cl Austausch durch eine Metallierung von 40 mmol (10.5 ml) **1** mit 44 mmol *n*-BuLi zum Dichlormethylphosphonat Anion (Seyfarth und Marmor [10]). Die Reaktion wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff in THF ausgeführt. Das in Hexan gelöste *n*-BuLi wurde tropfenweise innerhalb von 10 Minuten unter Rühren zugefügt. Die Reaktionslösung wurde weitere 5 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt.

3) Danach wurde das Reaktionsprodukt **2** mit 48 mmol (1ml) D₂O in 20 ml THF, ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, versetzt. Anschließend wurde der Reaktionskolben langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Dazu wurden weitere 80 ml D₂O gegeben. Unter Vakuum wurde die Reaktionslösung eingeeengt. Das über den Li/D Austausch erhaltene deuterierte Reaktionsprodukt **3** wurde aus der wässrigen Lösung 3 × mit je 30 ml Ether ausgeethert. Der Ether wurde mit Natriumsulfat getrocknet und mit einer Mikrodestille destilliert. Es wurden 0.032 mol (8.05 g) des Deuterodichlormethyl-diisopropylphosphonats **3**, welches einer Ausbeute von 80.5 % entspricht, erhalten.

4) Im vorletzten Reaktionsschritt wurde eine chemoselektive Reduktion mit Dichloralan (AlHCl₂) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt (Cabioch und Denis [11]). Dichloralan wird intermediär über LiAlH₄ und AlCl₃ dargestellt. Dazu wurden 0.045 mol (1.712 g) LiAlH₄ in 100 ml Diethylether auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schnell 0.136 mol (18.13 g) AlCl₃ zugegeben. Diese Suspension wurde auf $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das in 30 ml Diethylether gelöste Phosphonat **3** wurde über eine Spritze durch ein Septum zugetropft, so daß die Temperatur nicht über $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ stieg. Nach Ende der Zugabe wurde die Mischung auf $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum in eine Kühlfalle gepumpt. Aufgrund der geringen Menge des erhaltenen α, α' -Dichlor, α -Deuterophosphans, wurde die Diethylether/Phosphan Mischung zur Pyrolyse zum DCP eingesetzt. α, α' -Dichlor, α -Deuterophosphane polymerisieren bei Raumtemperatur langsam. Auf diese Weise (Verzicht der destillativen Reinigung) sollte eine weitere Reduktion der Phosphanausbeute verhindert werden. Zumal wird bei der Pyrolyse (Abbildung 3.4) nur das Phosphan und nicht der Ether zersetzt. Somit stört der Diethylether die Pyrolyse nicht [12,13]. Alle Reaktionen wurden in einem Abzug durchgeführt, da Dichloralkylphosphane und Phosphaalkine giftig und pyrophor sind.

5) Die abschließende Pyrolyse des Deuterodichlormethylphosphans zu DCP erfolgte im Vakuum über eine Gas-Feststoff-Reaktion (VGSR: Vacuum Gas Solid Reaction) an K₂CO₃ bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dazu wurde ein Glasrohr von 30 mm Ø über eine Länge von 420 mm halbvoll mit K₂CO₃ (3 Stunden bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet) gefüllt. Dieses Glasrohr, horizontal angeordnet, befand sich in einem Ofen mit einer beheizten Länge von 350 mm. Über ein Vorlagengefäß mit Teflon-Hahn wurde bei einem Druck von ca. 0.1 mbar einige Stunden pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte DCP, CO₂ und H₂O wurden in einem Probenrohr bei 77 K (N₂ flüssig) aufgefangen und für die spätere Messung bei 77 K gelagert. Der Aufbau der Pyrolyse kann einer Publikation von Drean et al. [8] entnommen werden.

3.3 Literaturverzeichnis

- [1] B. PELLERIN, J.-M. DENIS, J. PERROCHEAU UND R. CARRIE, **Unhindered Phosphaalkenes and Phosphaalkynes in Stable Condition from a Vacuum Multistep Sequence**, *Tetrahedron Lett.* **27**, 5723–5726 (1986).

- [2] J. B. REESOR, B. J. PERRY UND E. SHERLOCK, **The Synthesis of Highly Radioactive Isopropyl Methylphosphonofluoridate (Sarin) containing P^{32} as Tracer Element**, *Can. J. Phys.* **38**, 1416–1427 (1960).
- [3] A. M. KINNEAR UND E. A. PERREN, **Formation of Organo-phosphorous Compounds by the Reaction of Alkyl Chlorides with Phosphorous Trichloride in the presence of Aluminium Chloride**, *J. Chem. Soc.* 3437–3445 (1952).
- [4] B. J. PERRY, J. B. REESOR UND J. L. FERRON, **The Synthesis of Alkylphosphonous Dichlorides from Aluminium Chloride-Phosphorous Trichloride-Alkyl Chloride Complexes**, *Can. J. Phys.* **41**, 2299–2302 (1963).
- [5] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [6] T. A. COOPER, H. W. KROTO, J. F. NIXON UND O. OHASHI, **Detection of C-Cyanopolyene, NCCP, by Microwave Spectroscopy**, *J.C.S. Chem. Comm.* 333–334 (1980).
- [7] T. E. GIER, **HCP, A Unique Phosphorous Compound**, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769–1770 (1961).
- [8] P. DREAN, J. DEMAISON, L. POTEAU UND J. M. DENIS, **Rotational Spectrum and Structure of HCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 139–145 (1996).
- [9] G.M. KOSOLAPOFF, **Isomerization of Alkyl Phosphites. VI. Reactions with Chlorides of Singular Structure**, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1002–1003 (1947).
- [10] D. SEYFARTH UND R.S. MARMOR, **Diethyl Lithiodichloromethylphosphonate and Tetraethyl Lithiochloroethylenediphosphonate**, *J. Organomet. Chem.* **59**, 237–245 (1973).
- [11] J.L. CABIOCH UND J.M. DENIS, **Preparative Synthesis of Primary Vinylphosphines by Chemoselective Reduction of the Corresponding Vinylphosphonates**, *J. Organomet. Chem.* **377**, 227–233 (1989).
- [12] J.C. GUILLEMIN, T. JANATI P. GUENOT UND J.M. DENIS, **Synthese von nicht stabilisierten Phosphaalkinen durch HCl-Eliminierung in einer Vakuum-Gas-Feststoff-Reaktion**, *Angew. Chem.* **103**, 191–193 (1991).
- [13] J.M. DENIS, J.C. GUILLEMIN UND M. GUENNEC, **Synthesis of Primary α, α' -Dichlorophosphines, Precursors of Unhindered C-Chlorphospha-alkenes and Synthetic Equivalents of λ^3 -Phospha-alkynes**, *Phosphorous, Sulfur, and Silicon* **49**, 317–320 (1990).

Kapitel 4

FT-IR-SPEKTREN VON HCP

4.1 Einleitung

Das lineare Molekül HCP, das Phosphoranalogon zu HCN wurde zuerst 1961 von GIER [1] beschrieben. Gier untersuchte ein niedrig aufgelöstes Infrarotspektrum von HCP, welches auf ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Fenster kondensiert wurde. Mit diesem Spektrum konnten die drei fundamentalen Schwingungsbanden zugeordnet werden. Die Bandenzentren \tilde{G}_c der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von H^{12}CP liegen bei 3216.89 cm^{-1} und 1278.28 cm^{-1} . Das Bandenzentrum der fundamentalen, entarteten Knickschwingungsbande ν_2 liegt bei 674.03 cm^{-1} . Für H^{13}CP konnte dem Bandenzentrum der Streckschwingungsbande ν_1 ein Wert von 3204.64 cm^{-1} zugewiesen werden; die zweite fundamentale Streckschwingungsbande ν_3 ist sehr schwach. Trotz mehrerer Messungen mit höherem HCP-Druck und größerer Absorptionsweglänge des Infrarotmeßstrahl, konnte diese Bande nicht gefunden werden. Das Bandenzentrum der Knickschwingungsbande ν_2 der ^{13}C Spezies liegt bei 669.25 cm^{-1} .

Die ersten Mikrowellenspektren von HCP und drei seiner Isotopomere (H^{13}CP , DCP, D^{13}CP) wurden 1964 von TYLER [2] aufgenommen. JOHNS *et al.* [3] konnten 1971 diese Arbeiten in den Millimeterwellenbereich ausdehnen. Das UV-Absorptionsspektrum von HCP wurde 1968 ebenfalls von JOHNS *et al.* [4] untersucht. LEHMANN *et al.* [5], CHEN *et al.* [6] und ISHIKAWA *et al.* [7] studierten das Fluoreszenz-Spektrum von HCP sowie hochangeregte Vibrationszustände mittels SEP (stimulated emission pumping) Methoden. Aus der Vielzahl der theoretischen Arbeiten, die bereits in meiner Diplomarbeit [8] erwähnt und besprochen wurden, sollen hier nur zwei neuere zitiert werden. PUZZARINI *et al.* [9] und FARANTOS *et al.* [10] präsentieren neu berechnete Rotationsvibrationsenergieniveaus und exakte quantenmechanische bound-state Berechnungen.

Nach der Entdeckung von HCP wurden weitere Moleküle mit CP-Dreifachbindungen hergestellt und mit verschiedenen Methoden spektroskopisch charakterisiert. So konnten CH_3CP [11], FCP [12], ClCP [13, 14], NCCP [15], CH_3CP [11] und andere, kleine Moleküle mit CP-Dreifachbindungen nachgewiesen werden. Rotationsaufgelöste Infrarotmessungen von HCP und DCP wurden von CABANA und Mitarbeitern [16–22] durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit konnten Spektren mit einer weit höheren Auflösung (mit Doppler oder nahe Doppler Auflösung) und einer Reihe neuer Subbanden zu noch nicht gemessenen Rotationsvibrationsenergieniveaus erhalten werden. Die gemessenen Spektren wurden in den Wellenzahlbereichen der drei fundamentalen Vibrationsbanden mit ausreichender Empfindlichkeit aufgezeichnet. Zahlreiche *hot bands*, zwei Banden zu Obertonschwingungen der ν_2 und eine durch Fermi-Resonanz induzierte Differenzbande konnten zugeordnet werden. Die hohe Genauigkeit der erhaltenen Meßdaten ermöglichte die erste Fermi-Resonanz Analyse zwischen den Niveaus: (020)/(001), (030)/(011) und (040)/(021)/(002).

4.1.1 Fourier-Transform-Infrarot-Messungen

FT-IR-Spektren wurden in den Bereichen der drei Fundamentalen ν_1 , ν_2 und ν_3 mit einem BRUKER IFS 120 HR Interferometer aufgenommen. Der Aufbau des Spektrometers ist schematisch in Abbildung C.1 im Anhang dargestellt. Die Parameter der einzelnen Messungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der Zerfall von HCP während der Messungen in der 3 m Meßzelle aus Glas, über einen Zeitraum von 20 Stunden, war vernachlässigbar. GARNEAU und CABANA [16] berichten eine Halbwertszeit von 30 - 40 Stunden. Im Spektralbereich A ($400\text{--}725\text{ cm}^{-1}$) war das Interferometer mit einer 3 m langen Meßzelle aus Glas verbunden. In den Spektralbereichen B ($1200\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$), C ($1900\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$) und D ($2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) wurde eine White-Typ-Zelle, ebenfalls aus Glas mit einer Basislänge von 82 cm benutzt. Die jeweilige Absorptionsweglänge ist ebenfalls in Tabelle 4.1 angegeben. In jedem Spektralbereich wurde je ein Spektrum mit hohem Druck und ein Spektrum mit niedrigem Druck aufgenommen. Im Spektrum mit hohem Partialdruck konnten die Linienpositionen der intensivitätsstärksten Übergänge mit einer Transmission von 0 % nicht bestimmt werden. Die Linienpositionen dieser Übergänge konnten den Spektren mit niedrigem Druck oder kleinerer Weglänge entnommen werden.

4.2 Kalibration und Genauigkeit der FT-IR-Messungen

Die Kalibration der FT-IR-Linienpositionen wurde mit internen Kalibrationsgasen, wie in Tabelle 4.2 spezifiziert, ausgeführt. Sie sind Nebenprodukte der Synthese der HCP-Proben. Mit dem Programm AUTOCALIB [23] konnten präzise Kalibrationsdaten für jeden Spektralbereich erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Das im Spektralbereich B vorhandene Kalibrationsproblem wird im Folgenden noch besprochen werden.

In den Parameteranpassungen (Fits) wurden alle Übergänge entsprechend zu ihrem Signal-Rausch-Verhältnis gewichtet. Relative Unsicherheiten jeder Linienposition wurden mit dem Programm WEIGHTS [24] erhalten (siehe Kapitel 2.2). In einem simultanen Fit müssen die Unsicherheiten von FT-IR- und MMW-Linienpositionen einander kompatibel sein. Die relativen Unsicherheiten der MMW und FT-IR-Linienpositionen wurden dem geschätzten absoluten Fehler der Linienpositionen gleichgesetzt. Es wird angenommen, daß die Linienposition mit der höchsten relativen Genauigkeit die best erreichbare Genauigkeit einer Messung darstellt. Die höchste absolute Genauigkeit wurde auf der Basis der Standardabweichung der Kalibrationsfits, wie in Tabelle 4.2 genannt, zu 0.00002 cm^{-1} abgeschätzt. Dieser Wert ist eine Funktion vieler Parameter, limitiert durch die Genauigkeit des Experiments, und kann nicht exakt berechnet werden. Die geschätzten Fehler der MW-Linienpositionen liegen zwischen $30\text{--}1500\text{ kHz}$ und wurden von DREAN *et al.* [25] ermittelt.

4.3 Analyse und Zuordnung der HCP Spektren

Abbildung 4.1 zeigt den durch die FT-IR-Messungen bestimmten Teil des Termwertediagramms von H^{12}CP und H^{13}CP . Die durch Fermi-Resonanzen verknüpften Terme sind gekennzeichnet.

4.3.1 Darstellung und Beschreibung der aufgenommenen FT-IR-Spektren von H^{12}CP und H^{13}CP

Die folgenden Abbildungen der FT-IR-Transmissionsspektren von HCP geben einen Überblick der hochaufgelösten Messungen aus den vier Meßbereichen. Gleichzeitig werden eine Reihe

Tabelle 4.1 Zusammenstellung der Bedingungen für die FT-IR-Messungen von HCP.

Meßbedingungen	Spektralbereich A) 400–725 cm^{-1}	Spektralbereich B) 1200–1850 cm^{-1}	Spektralbereich C) 1900–2750 cm^{-1}	Spektralbereich D) 2500–3600 cm^{-1}				
Index	0	1	2	3	4	5	6	7
Gesamtdruck ^a / mbar	0.431	0.035	0.344	0.254	0.32	1.005	0.102	0.0069
Länge der Meßzelle / cm	300	300	300	82 ^b	82 ^b	82 ^b	82 ^b	82 ^b
Optische Weglänge / cm	300	300	300	328	1312	1968	328	1968
Optische Fenster	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr
Lichtquelle	Globar	Globar	Globar	Globar	Globar	Globar	Globar	Globar
Optische Filter / cm^{-1}	400–975	400–725	400–725	1200–1850	1200–1850	1900–2750	2500–3600	2500–3600
Apertur \varnothing / mm	1.7	1.7	1.7	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3
Strahlungssteiler	3.5 μ -Mylar	3.5 μ -Mylar	3.5 μ -Mylar	Ge auf KBr	Ge auf KBr	Ge auf KBr	Ge auf KBr	Ge auf KBr
Detektor, (T/K)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	In:Sb(77)	In:Sb(77)	In:Sb(77)
Auflösung ^c / cm^{-1}	0.0021	0.0018	0.0018	0.0024	0.0024	0.005	0.0048	0.0048
Doppelhinienbreite / cm^{-1}	0.00123	0.00123	0.00123	0.00234	0.00234	0.004	0.00589	0.00589
Scans pro Block	50	50	50	50	50	50	50	50
Gesamtsumme der Scans	312	250	300	350	500	100	600	150
Temperatur / K	297.6	296.6	297.6	296.1	296.2	296.3	295	295
Transmissionspektrum	^d ZTGHCPDS.1	^d ZTGHCPES.1	^d ZTGHCPGS.1	ZTGHCPGX.1	ZTGHCPFX.1	ZTHCPK.1	ZTGHCPHX.1	ZTGHCPHX.1

^a Summe des Drucks von HCP und der Nebenbestandteile (z.B. CO₂).

^b Basislänge der White-Typ-Meßzelle.

^c 1/Maximum Optical Path Difference.

^d Diese Spektren wurden bereits während meiner Diplomarbeit aufgenommen.

Die Tabelle mit der Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Hintergrundspektren und den daraus berechneten Transmissionspektren ist im Anhang C aufgeführt.

Tabelle 4.2 Interne Kalibration der FT-IR-Messungen von HCP.

Kalibrationsbedingungen	A) 400–725 cm^{-1}	B) 1200–1850 cm^{-1}	C) 1900–2750 cm^{-1}	D) 2500–3600 cm^{-1}				
Index	0	1	2	3	4	5	6	7
Kalibrationsgas	CO ₂ ^a	CO ₂ ^a	CO ₂ ^a	H ₂ O ^b	H ₂ O ^b	OCS ^c	OCS ^c	OCS ^c
Zahl der Linien im Fit	50	45	14	22	23	51	36	25
Standardabweichung des Fits / 10 ⁻⁵ cm^{-1}	1.2	1.5	1.2	1.8	1.7	1.3	1.3	1.5

^a Referenzlinien aus [26].

^b Referenzlinien aus [26] (siehe Text).

^c Referenzlinien aus [27].

Die Tabellen mit den Kalibrationslinienpositionen sind im Anhang A angegeben.

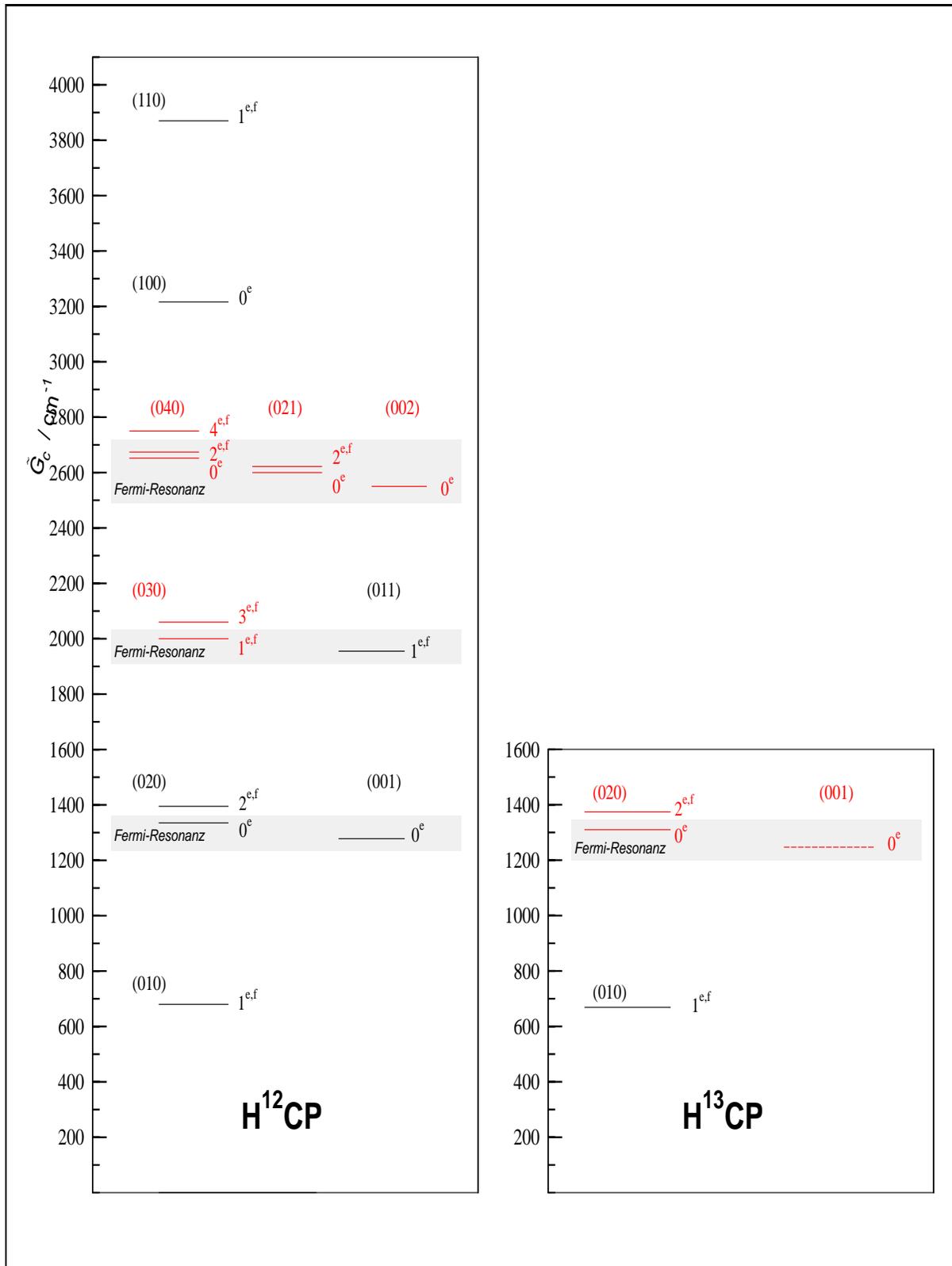


Abbildung 4.1 Ausschnitt aus dem Termwertediagramm von $H^{12}CP$ und $H^{13}CP$ mit Darstellung der analysierten Fermi-Resonanzen. Die Resonanzsysteme mit den beteiligten Termen sind schattiert, Übergänge zu dem gestrichelt dargestellten Niveau konnten nicht gemessen werden. Die Notation ist $(v_1v_2v_3)^{l_s}$ mit der Symmetrie $s = e$ oder f . In rot sind Terme dargestellt, die zuerst in Giessen aus hochaufgelösten FT-IR-Messungen bestimmt wurden.

von zugeordneten Bandensystemen durch Zuordnungskämme beschrieben. Die einzelnen Zacken der Kämme deuten auf die Linienpositionen der jeweiligen Bande. Die Linienpositionen aller Übergänge sind im Anhang angegeben. In Abbildung 4.2 ist der spektrale Bereich der Knickschwingung ν_2 dargestellt. In diesem Bereich überlagern sich die Spektren der Moleküle H^{12}CP und H^{13}CP . Zu letzterem sind keine Zuordnungskämme von P- und R-Übergängen eingezeichnet. Für H^{13}CP werden später einige Zuordnungskämme von Q-Zweigen aufgeführt. Die Zuordnungskämme von P- und R-Zweigen repräsentieren die Linien, die zur Bestimmung der Reihenentwicklungskonstanten der benannten Subbanden aus Tabelle 4.3 benutzt wurden. In Abbildung 4.3 ist das FT-IR-Transmissionspektrum aus dem Bereich der ν_3 aufgezeigt. Die stärksten Linien stammen von $\text{H}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, welches in einer vorausgegangenen Messung spektroskopisch untersucht wurde. Anscheinend war die Glasmeßzelle mit dieser Substanz verunreinigt. Für die Analyse von Rotationsvibrationsübergängen von HCP war dies aber nicht hinderlich.

Die nächste Abbildung 4.4 gibt einen Überblick zum IR-Spektrum, welches Übergänge zu den Energietermniveaus (002) und (021) zeigt. Die Messung dieser Subbanden war entscheidend für die Analyse der Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) (siehe Kapitel 4.3.7). Die mit einem Fragezeichen gekennzeichneten Linien gehören zu Molekülen die nicht identifiziert wurden (sie entstehen bei der Synthese von HCP).

Abbildung 4.5 zeigt ebenfalls eine prominente HCN Verunreinigung. Neben P/R-Übergängen sind auch einige Q-Zweig Übergänge der Subbanden $(110)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ eingezeichnet. Da Q-Zweige, verglichen mit P/R-Zweigen, sehr schmal sind (der Linienabstand beträgt ΔB , in P/R-Zweigen $2B$), gelingt die Darstellung einzelner Linien eines Q-Zweiges gemeinsam mit P/R-Zweigen nur mit schlechter Auflösung für die Q-Zweig Linien. Aus diesem Grunde werden im übernächsten Kapitel Ausschnitte von einigen Q-Zweigen abgebildet.

4.3.2 Reihenentwicklungskonstanten von H^{12}CP und H^{13}CP

Reihenentwicklungskonstanten von P/R-Übergängen von H^{12}CP sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Die entsprechenden Übergänge aus den zugeordneten Q-Zweigen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die Zuordnung von Übergängen zu Banden und die Berechnung der Reihenentwicklungskonstanten erfolgt nach den in Kapitel 2.1.1 und in Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren. Die Zusammenstellung der Reihenentwicklungskonstanten von H^{13}CP findet sich für P/R-Banden in Tabelle 4.5 und für Q-Zweig Banden in Tabelle 4.6. Zur Bestimmung der Termwerte \tilde{G}_c (definiert als Summe der einzelnen $\tilde{\nu}_c$; Gl. 2.8) wurden alle möglichen Kombinationen von $\tilde{\nu}_c$ benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

4.3.3 Darstellung und Beschreibung von Q-Zweigen

Einige der zugeordneten Q-Zweige von H^{12}CP und H^{13}CP sind in den Abbildungen 4.6 – 4.8 zusammengefaßt; sie dienen zur Illustration der vielfältigen Formen, abhängig von den relativen Änderungen der spektroskopischen Konstanten.

Der fundamentale Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ von H^{12}CP ist in Abbildung 4.6, Bild A zu sehen. Die Zuordnung erfolgte bis $J'' = 56$. In Bild C derselben Abbildung ist der Q-Zweig $(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1f}$ dargestellt. Zum nächst höher angeregten Knickschwingungszustand $\nu_2 = 3$ in Bild D (Abbildung 4.6) sind kaum noch Linien zu erkennen. Nachdem diese Bande zugeordnet war, wurde davon ausgegangen, daß Übergänge zum Zustand $\nu_2 = 4$ nicht mehr zugeordnet werden können. Aber aufgrund des sehr guten Signal-Rausch-Verhältnisses des Transmissionspektrums ZTGHCP.CS.DAT konnte die Subbande aus Bild G erfolgreich zugeordnet werden.

Die Subbanden $(020)^{2f,e} \leftarrow (010)^{1e,f}$ zeigen ein negatives und ein positives $\Delta\tilde{B}_{ps}$. Wie in

Abbildung 4.6 Teil B zu verfolgen, laufen dadurch beide Banden vom Bandenursprung aus in gegensätzliche Richtungen. Die $(020)^{2e} \leftarrow (010)^{1f}$ Subbande (Abbildung 4.6, Bild B) enthält einen Bandenkopf, jedoch konnte keine von den zurück zu größer werdenden Wellenzahlen laufenden Linien, zugeordnet werden.

Die zu $H^{12}CP$ korrespondierenden Subbanden von $H^{13}CP$ sind 4.67 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen, genau vor den Ursprung des fundamentalen Q-Zweiges von $H^{12}CP$, verschoben (siehe Abbildung 4.7 M).

Die $(020)^{2f} \leftarrow (010)^{1e}$ Subbande von $H^{13}CP$ ist nur bis $J'' = 15$ sichtbar. Übergänge zu höheren J -Quantenzahlen sind mit dem intensitätsstarken Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ überlappt (siehe Abbildung 4.7, Bild M).

Die Subbanden $(030)^{3e} \leftarrow (020)^{2f}$ und $(030)^{3f} \leftarrow (020)^{2e}$ aus Abbildung 4.6, Bild F, beide mit positivem $\Delta\tilde{B}_{ps}$, konnten jedoch trotz der Überlappung zugeordnet werden.

Die Intensität der $(040)^{4f,e} \leftarrow (030)^{3e,f}$ Q-Zweige (siehe Abbildung 4.6, Bild G) ist schwach, trotzdem erfolgte die Zuordnung bis $J'' = 23$. Die l -Typ-Aufspaltung kann anscheinend erst ab $J'' > 23$ beobachtet werden.

Der Q-Zweig $(011)^{1f} \leftarrow (001)^{0e}$ aus Abbildung 4.7, Bild H, ist zwar durch den fundamentalen Q-Zweig (ν_2) der Verunreinigung CO_2 überlagert, die Zuordnung ist jedoch eindeutig. In Bild I ist die Fermi-Resonanz induzierte Bande $(001)^{0e} \leftarrow (010)^{1f}$ abgebildet. Bild J aus Abbildung 4.7 zeigt zwei Q-Zweige des Oberton-Bandensystems $(030)^{1f,e} \leftarrow (010)^{1e,f}$. Die Q-Zweige sind nur sehr schwach ausgeprägt, trotzdem konnte eine Zuordnung bis $J'' = 6$ vorgenommen werden. Die Zuordnung erfolgte, nachdem die entsprechenden P- und R-Zweig Banden (bis $J'' = 29$) zugeordnet waren. Aus den daraus erhaltenen Konstanten (Tabelle 4.3) wurden dann die Linienpositionen der beiden Q-Zweige voraus berechnet. Die berechneten Linienpositionen stimmen sehr gut mit den im IR-Spektrum vorhandenen Linien überein.

Der fundamentale Q-Zweig von $H^{13}CP$ aus Bild K ist sehr gut zu erkennen, zu höheren J -Quantenzahlen läuft er, wie bei $H^{12}CP$, zu höheren Wellenzahlen, welches einem positiven $\Delta\tilde{B}_{ps}$ entspricht. Wie in den Bildern L und M aus Abbildung 4.7 zu verfolgen, nimmt die Transmission zu höher angeregten Übergängen bei $H^{13}CP$ schnell ab. Die Zuordnung einiger angeregter Rotationsschwingungsbanden von $H^{13}CP$ konnte nur aufgrund des guten Signal-Rauschen-Verhältnisses erfolgen.

In Abbildung 4.8 Bild O und P sind zwei Bandensysteme dargestellt, ohne die die komplette Beschreibung der Fermi-Resonanz-Triade $(040)/(021)/(002)$ für $l = 0, 2$ nicht hätte erfolgen können (Kapitel 4.3.7)! Erst nach einigen vergeblichen Versuchen andere Subbanden den Bandensystemen $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$ und $(040)^{2f,e} \leftarrow (030)^{1e,f}$ zuzuordnen, konnten die richtigen Zuordnungen getroffen werden.

Alle Q-Zweig Linien für $H^{12}CP$ und $H^{13}CP$, außer den Linien des $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ Systems, konnten im Rahmen der Diplomarbeit von JUNG [8] und der Publikation JUNG *et al.* [28] erstmals mitgeteilt werden.

Der P-Zweig der Subbande $(040)^{4e} \leftarrow (030)^{3e}$ fehlt aufgrund der schwachen Intensität relativ zum R-Zweig, wo einige Übergänge beobachtet wurden, die aber zu intensitätsschwach sind, um sie in einen Fit einzubeziehen. Eine Subbande mit fehlendem R-Zweig wurde im System $(030)^{1e} \leftarrow (020)^{2e}$ gefunden, welche auf die Intensitätsverteilung mit $\Delta l = -1$ zurückzuführen ist. Auch die Parallel-Subbande $(110)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1f,e}$ wurde zugeordnet, doch für die beiden zugehörigen Q-Zweige, mit negativem $\Delta\tilde{B}_{ps}$, ist durch die Überlappung und die geringe Intensität eine Zuordnung nicht möglich.

4.3.4 Kombinierte Fits von H¹²CP

Zur Ermittlung der Startwerte für das Fit-Programm LINC dienten die Reihenentwicklungskonstanten aus Tabelle 4.3. Das Programm LINC benutzt eine Routine, die eine nichtlineare Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchführt (siehe Abschnitt 2.3). Die erhaltenen Linienpositionen aus den FT-IR-Spektren wurden zusammen mit den von DREAN *et al.* [25] gemessenen Linienpositionen von Rotationsübergängen angepaßt. Insgesamt wurden Rotationsvibrationsdaten, die die Zustände (000), (010), (020), (030), (040), (011), (001), (100), (110), (002) und (021) verknüpfen, verwendet.

Zur Gewichtung der von DREAN [25] gemessenen Rotationsübergängen der Zustände (000), (010), (020) und (001) wurden die angegebenen Fehler benutzt. Alle gemessenen Daten konnten simultan angepaßt werden. Die Fermi-Resonanzpaare (020)/(001) und (030)/(011) stellen, bezogen auf das Fit-Programm LINC, je ein Rotationsvibrationsniveau dar. Daten, die die Niveaus (000), (010) und (020)/(001) verbinden, wurden zuerst gemeinsam gefittet. Die Übergänge zur (030)/(011) Diade wurden danach hinzugefügt und deren Parameter bei festgehaltenen Konstanten der Niveaus (000), (010) und (020)/(001) angepaßt. In diesem Stadium des Fits konnte H_v für (030) nicht bestimmt werden und wurde auf einen Mittelwert der H_v -Werte von (000), (010), und (020) festgehalten. Weiterhin wurden Rotationsvibrationsübergänge der Zustände (100) und (110) hinzugenommen. Die gemessenen Linienpositionen stammen aus vier verschiedenen Wellenzahlbereichen, wie in Tabelle 4.1 angegeben. Bei der Bearbeitung des globalen Fits dieser vier Bereiche trat ein Kalibrationsproblem auf. Zur Kalibrierung der Rotationsvibrationsübergänge wurden die in Tabelle 4.2 zitierten Daten benutzt, allerdings waren die Referenzdaten aus dem Bereich B nicht so genau wie die Kalibrationsdaten aus den Bereichen A, C und D. Die Subbanden (001) \leftarrow (000), (020) \leftarrow (000) und (030) \leftarrow (010) aus Bereich B zeigten im simultanen Fit eine systematische Abweichung (Offset) relativ zu den Bereichen A, C und D. Diese Abweichung wurde durch die Einführung eines Kalibrationsfaktors in das Fitprogramm LINC für den Bereich B, relativ zu A, C und D, kompensiert. Dieser Kalibrationsfaktor wurde gemeinsam mit den Molekülparametern im Fit angepaßt. Als für den Bereich B neue Kalibrationsdaten durch die Arbeit von GUELACHVILI *et al.* [29] erhältlich waren, wurden die Meßdaten neu kalibriert. Dadurch ergab sich eine Reduzierung des Offsets um den Faktor zwei. Trotzdem war noch immer eine kleine Abweichung erkennbar und wurde durch Anpassung eines relativen, linearen Kalibrationsfaktors ausgeglichen. Die durch die Kalibration nicht zu eliminierende Unsicherheit hat einen geschätzten, maximalen Fehler der Übergangswellenzahlen, und somit der Vibrationstermwerte, von $\pm 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ zur Folge. Dieser Fehler ist kleiner als der Fehler der Standardabweichungen von \tilde{G}_v der Resonanz-Diaden (020)/(001) und (030)/(011). Die für H¹²CP angepaßten spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Am Verlauf der einzelnen Parameter mit der Quantenzahl v , \tilde{q}_J ausgenommen, kann eine gleichmäßige Änderung, festgestellt werden. Das zur Datenreduktion benutzte Modell liefert somit auch in diesem Punkt eine physikalisch sinnvolle Beschreibung. Die Werte für \tilde{q}_J von (030) und (011) zeigen dagegen eine Abweichung von einer gleichmässigen Änderung. Aber auch das Festhalten der \tilde{q}_J Werte auf gleichmässige Abstände lieferte für den Fit mit LINC keine besseren Ergebnisse.

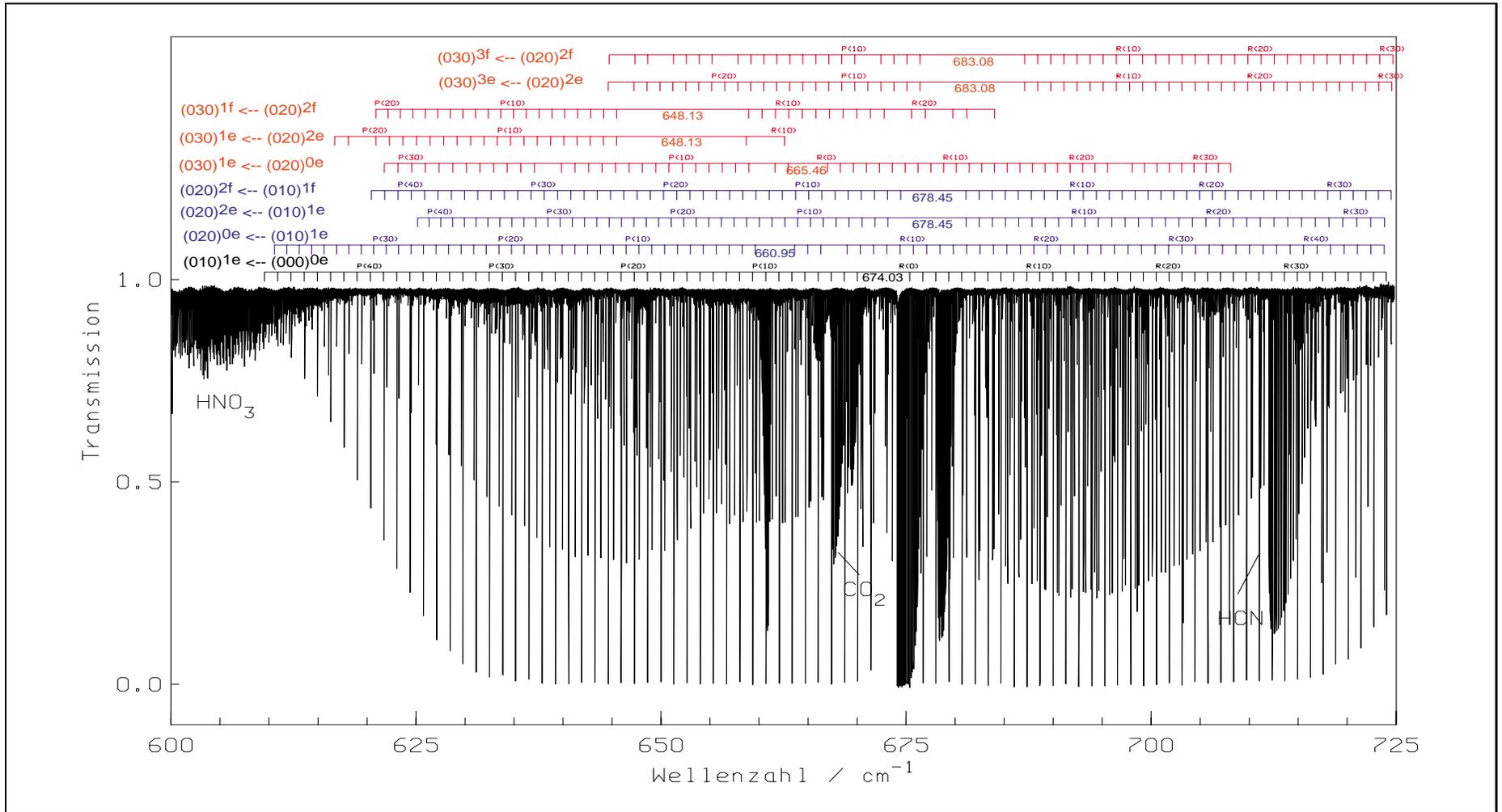


Abbildung 4.2 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPS.1, Gesamtdruck 0.431 mbar) zum ν_2 Bandensystem von HCP. Die Verunreinigung HCN stammt aus der Synthese von HCP. Ebenfalls als Verunreinigung von einer vorhergehenden Messung war HNO₃ in der Meßzelle enthalten. Daß es HNO₃ ist, konnte erst einige Zeit nach der Messung aufgeklärt werden. Die Zuordnungskämme zeigen etwa die Hälfte der im Bereich der ν_2 zugeordneten Bandensysteme von P- und R-Übergängen. Die Werte der Bandenzentren ν_0 sind angegeben. Weitere Reihenentwicklungskonstanten können aus Tabelle 4.3 entnommen werden.

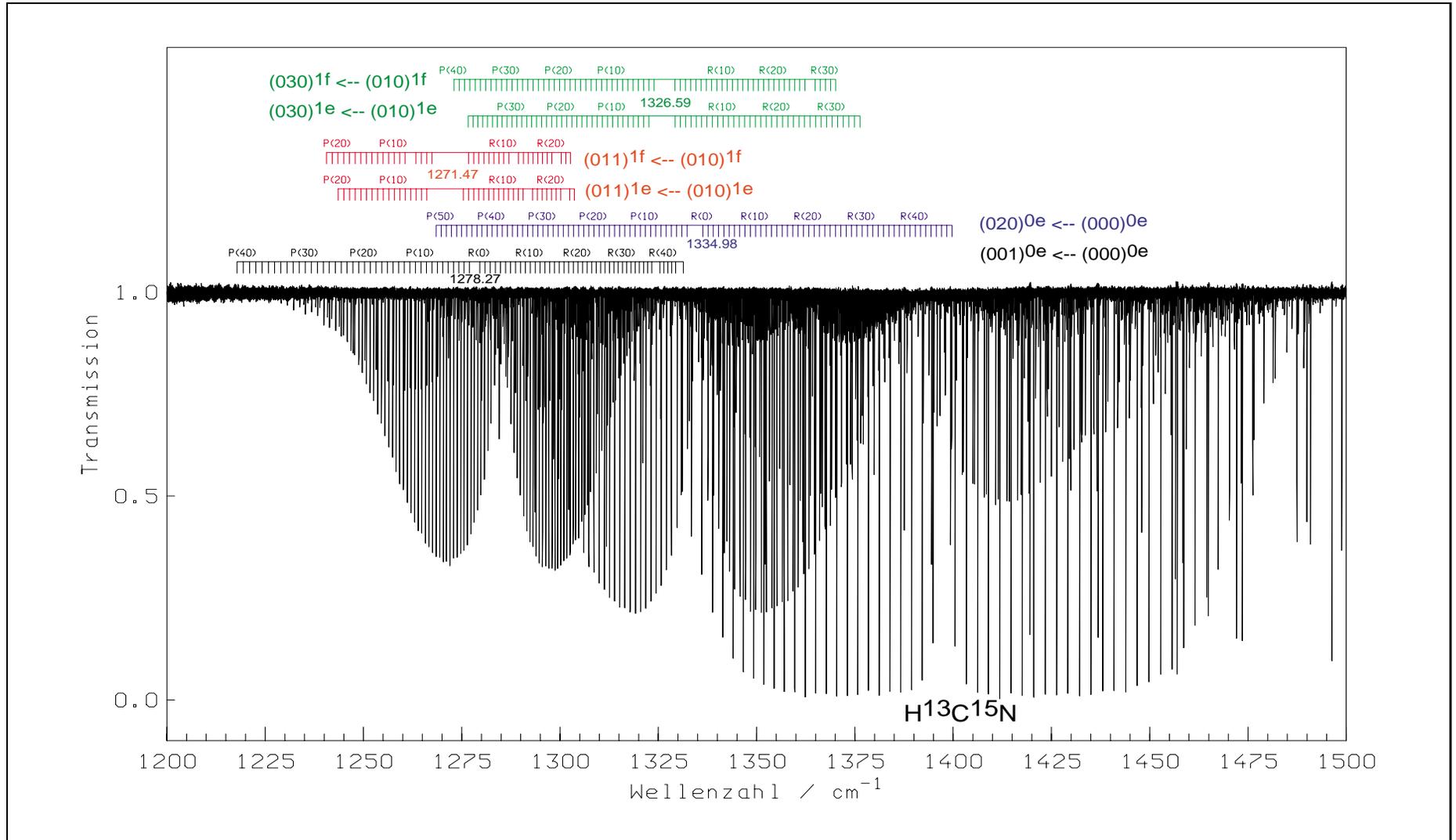


Abbildung 4.3 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPGX.1, Gesamtdruck 0.254 mbar) zum ν_3 Bandensystem von HCP. Die Verunreinigung $H^{13}C^{15}N$ stammt aus einer vorhergehenden Messung. Die für HCP getroffenen Zuordnungen von P- und R-Übergängen sind durch Zuordnungskämme dargestellt.

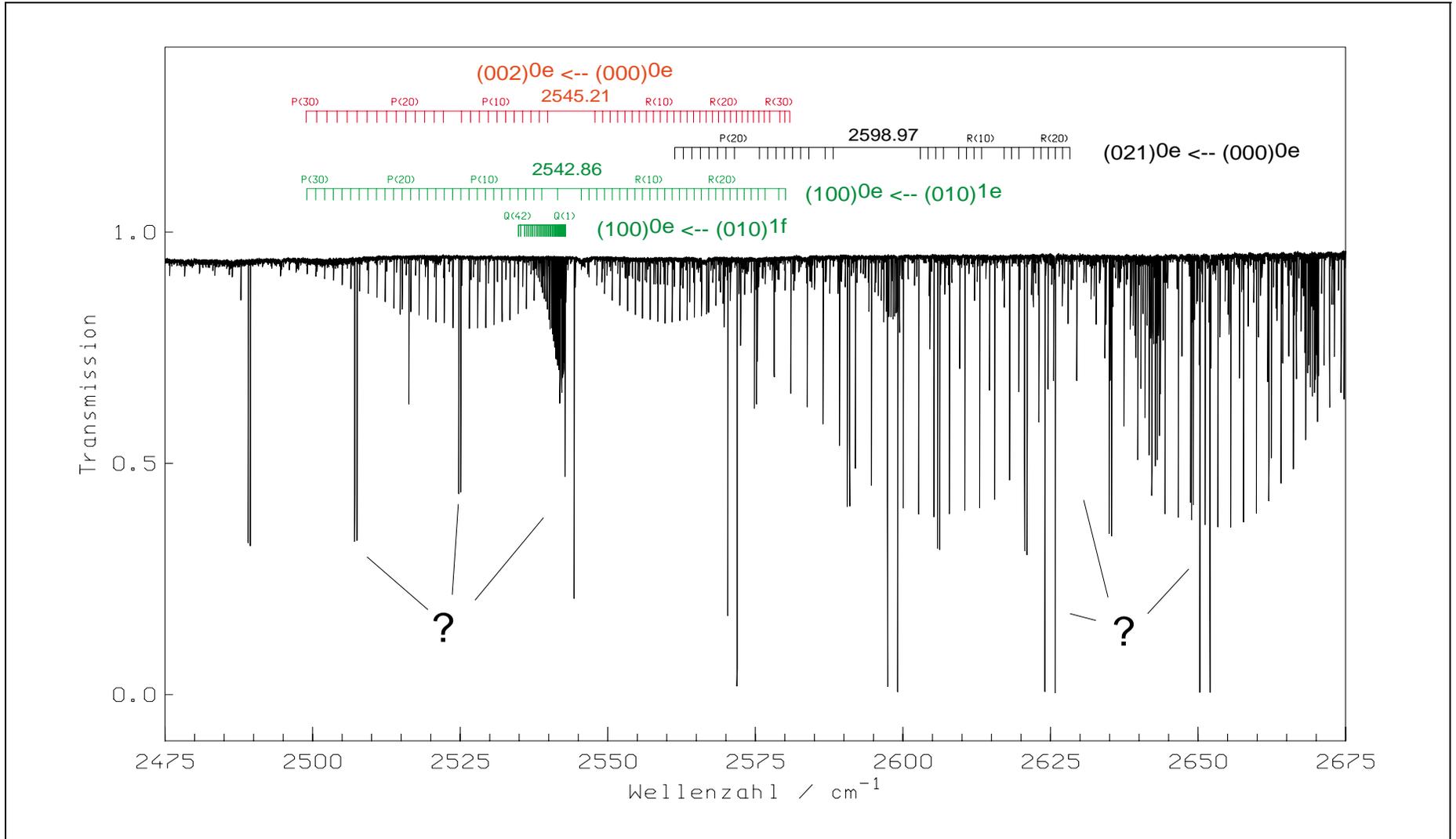


Abbildung 4.4 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPK.1, Gesamtdruck 1.005 mbar) von HCP im Meßbereich von 2475 – 2675 cm^{-1} . Übergänge des Bandensystems $(100)0e \leftarrow (010)1e,f$ sind auch im FT-IR-Spektrum von DCP zu erkennen (Abbildung 5.3).

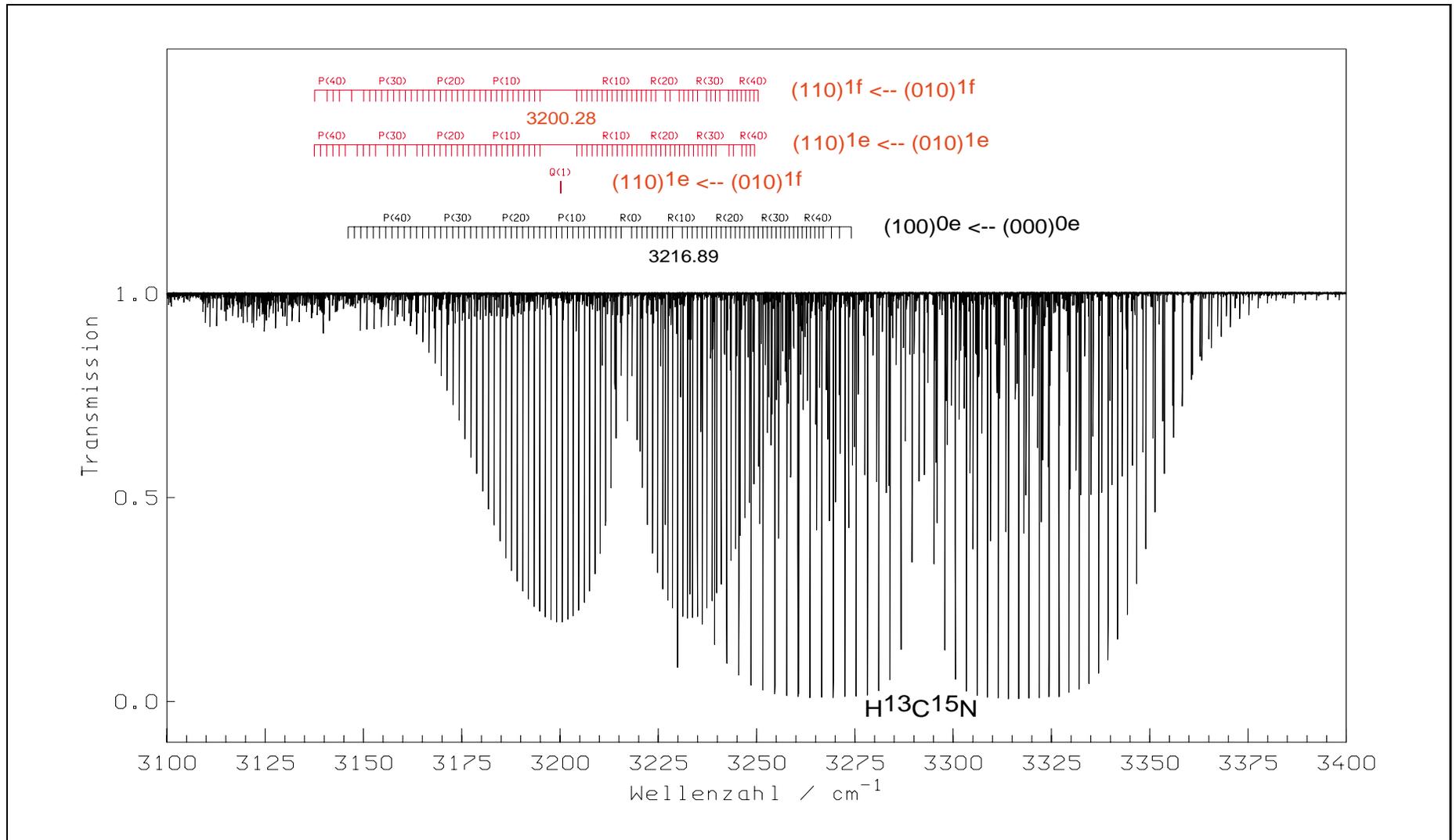


Abbildung 4.5 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPHX.1, Gesamtdruck 0.102 mbar) von HCP im Bereich der fundamentalen Schwingung ν_3 . Die Zuordnungen der beobachteten Bandensysteme sind in der Form von Zuordnungskämmen angegeben.

Tabelle 4.3 Spektroskopische Reiheneentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für P, R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von H¹²CP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm ⁻¹	\tilde{B}_{ps}'' / cm ⁻¹	\tilde{B}_{ps}' / cm ⁻¹	\tilde{D}_{ps}'' / 10 ⁻⁷ cm ⁻¹	\tilde{D}_{ps}' / 10 ⁻⁷ cm ⁻¹	\tilde{H}_{ps}' / 10 ⁻¹² cm ⁻¹	\tilde{L}_{ps}' / 10 ⁻¹⁶ cm ⁻¹	σ / 10 ⁻⁵	#
(010) _{1e} ← (000) _{0e}	674.032 790 7 (26)	0.666 327 323 (74)	0.665 969 679 (77)	7.034 95 (40)	7.079 58 (44)			1.18	83
(020) _{0e} ← (010) _{1e}	660.946 836 2 (56)	0.665 969 54 (15)	0.667 118 83 (16)	7.078 6 (11)	8.517 3 (16)	1.96 3 (68)		2.01	71
(020) _{2e} ← (010) _{1e}	678.454 531 0 (46)	0.665 969 41 (10)	0.667 152 41 (12)	7.070 77 49 (95)	5.664 5 (25)	-1.50 (28)	-9.2 (12)	1.3	71
(020) _{2f} ← (010) _{1f}	678.454 526 0 (26)	0.667 599 87 4 (93)	0.667 152 96 (10)	7.152 9 (10)	7.188 1 (11)			1.00	63
(030) _{1e} ← (020) _{0e}	665.641 97 9 (14)	0.667 118 49 (40)	0.665 720 88 (51)	8.497 5 (50)	7.430 9 (54)			4.29	53
(030) _{1e} ← (020) _{2e}	648.134 529 4 (93)	0.667 163 9 (93)	0.665 722 2 (78)	8.082 (35)	10.010 (40)			15.19	23
(030) _{1f} ← (020) _{2f}	648.134 225 (64)	0.667 156 0 (27)	0.668 963 5 (25)	7.190 (43)	7.429 (37)			14.38	36
(030) _{3e} ← (020) _{2e}	683.082 157 (15)	0.667 15 48 (10)	0.667 427 44 (99)	5.714 (13)	6.734 (12)			5.87	45
(030) _{3f} ← (020) _{2f}	683.082 103 (25)	0.667 15 00 (16)	0.667 421 7 (16)	7.155 (21)	6.624 (21)			7.17	39
(040) _{4e} ← (030) _{3e}	687.913 31 (67)	0.667 627 (85)	0.667 748 (75)	-7.1 (11)	-			7.17	39
(040) _{0e} ← (020) _{0e}	1318.696 46 (13)	0.667 112 4 (38)	0.667 402 8 (35)	8.428 (44)	10.858 (38)			35.98	41
(040) _{2f} ← (020) _{2f}	1318.679 85 (15)	0.667 150 1 (58)	0.667 442 9 (62)	7.120 (70)	7.114 (81)			39.29	33
(040) _{2e} ← (020) _{2e}	1318.679 32 (11)	0.667 161 9 (52)	0.667 457 0 (48)	5.812 (71)	2.905 (60)			25.26	25
(002) _{0e} ← (000) _{0e}	25.45.211 580 (60)	0.666 330 7 (13)	0.659 034 3 (14)	7.052 (12)	7.584 (24)	-5.0 (17)		14.00	51
(100) _{0e} ← (010) _{1e}	25.42.856 352 (30)	0.665 969 61 (70)	0.663 146 64 (75)	7.076 2 (40)	6.944 8 (90)	-3.25 (76)	12.0 (21)	9.99	69
(021) _{0e} ← (000) _{0e}	2598.971 31 (13)	0.666 330 7 (34)	0.666 406 00 (39)	7.075 (43)	9.150 (70)	-2.49 (66)		21.60	27
(021) _{2e} ← (011) _{1e}	671.556 87 (22)	0.662 544 9 (68)	0.664 057 7 (70)	7.78 (12)	6.49 (13)			41.20	30
(021) _{2f} ← (011) _{1f}	671.556 53 (24)	0.664 277 2 (85)	0.664 055 1 (91)	7.74 (16)	8.34 (28)	48. (27)		42.34	30
(011) _{1e} ← (001) _{0e}	667.223 390 (22)	0.662 696 66 (69)	0.662 535 55 (71)	7.253 (10)	7.419 (10)			5.95	44
(001) _{0e} ← (010) _{1e}	604.245 275 (45)	0.665 969 5 (19)	0.662 698 7 (19)	7.086 (28)	7.293 (27)			15.43	42
(020) _{0e} ← (000) _{0e}	1334.980 126 (13)	0.666 327 97 (31)	0.667 120 37 (32)	7.037 0 (16)	8.539 5 (21)	3.051 (66)		5.45	81
(030) _{1e} ← (010) _{1e}	1326.589 367 (43)	0.665 972 5 (13)	0.665 723 6 (13)	7.104 (18)	7.455 (18)			12.76	42
(030) _{1f} ← (010) _{1f}	1326.589 324 (30)	0.667 601 02 (66)	0.668 958 88 (81)	7.159 8 (73)	7.344 (16)	-7.3 (11)		6.32	43
(011) _{1e} ← (010) _{1e}	1271.469 040 (38)	0.665 970 7 (14)	0.662 538 1 (13)	7.084 2 (25)	7.437 (21)			8.81	36
(011) _{1f} ← (010) _{1f}	1271.469 202 (51)	0.667 599 7 (18)	0.664 278 5 (17)	7.155 (31)	7.727 (27)			12.17	38
(001) _{0e} ← (000) _{0e}	1278.278 557 (16)	0.666 327 11 (16)	0.662 698 11 (68)	7.028 5 (33)	7.275 4 (48)	1.35 (12)		5.90	69
(100) _{0e} ← (000) _{0e}	3216.889 200 0 (86)	0.666 327 65 (20)	0.663 148 14 (21)	7.036 1 (11)	6.981 7 (14)	0.116 (48)		3.34	80
(110) _{1e} ← (010) _{1e}	3200.275 372 (11)	0.665 969 60 (29)	0.662 837 76 (30)	7.080 2 (31)	7.027 9 (32)			3.80	61
(110) _{1f} ← (010) _{1f}	3200.275 365 (21)	0.667 599 65 (64)	0.664 493 86 (64)	7.15 13 (72)	7.101 9 (71)			6.80	47

 σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang A angegeben.

Tabelle 4.4 Spektroskopische Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für Q-Zweige im FT-IR-Spektrum von H¹²CP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ /cm ⁻¹	B''_a /cm ⁻¹	$\Delta B''_s$ /10 ⁻³ cm ⁻¹	$\Delta D''_s$ /10 ⁻⁸ cm ⁻¹	$\Delta H''_s$ /10 ⁻¹⁴ cm ⁻¹	$\Delta I''_s$ /10 ⁻¹⁶ cm ⁻¹	σ /10 ⁻⁵	#
(010) _H ← (000) _{0e}	674.032 801 (33)	0.666 0	1.272 608 (17)	1.179 6 (16)	2.07 (45)		1.10	54
(020) _{0e} ← (010) _H	660.946 851 (50)	0.667 6	-0.481 547 (68)	13.430 (22)	-99. (25)	12.17 (88)	1.41	42
(020) _{2e} ← (010) _H	678.454 550 4 (47)	0.667 6	-0.447 528 (68)	-14.93 4 (24)	-222. (29)	-6.7 (12)	1.03	36
(020) _{2f} ← (010) _{1e}	678.454 543 0 (22)	0.665 9	1.183 331 2 (91)	1.083 76 (76)			0.77	44
(030) _{1e} ← (020) _{2f}	648.134 341 (32)	0.667 2	-1.432 47 (23)	2.397 (31)			5.89	23
(030) _H ← (020) _{0e}	665.642 006 (11)	0.667 1	1.839 08 (14)	-11.749 (46)	-898. (42)		1.84	29
(030) _H ← (020) _{2e}	648.134 187 (50)	0.667 16	1.806 96 (37)	17.304 (52)			9.95	25
(030) _{2e} ← (020) _{2f}	683.081 823 (83)	0.667 2	0.274 55 (74)	-4.60 (10)			24.12	27
(030) _{3f} ← (020) _{2e}	683.082 523 (68)	0.667 2	0.269 58 (65)	9.452 (98)			17.60	22
(040) _{0e} ← (030) _H	653.061 90 (85)	0.668 963 5	-1.713 (14)	-3.69 (52)			62.66	7
(040) _{2e} ← (030) _H	670.545 51 (29)	0.668 963 5	-1.521 9 (30)	-4.825 (66)			27.36	10
(040) _{2f} ← (030) _{1e}	670.544 50 (20)	0.665 722 2	1.727 8 (24)	-2.18 (52)			33.38	14
(040) _{4e} ← (030) _{3f}	687.914 325 (37)	0.667 417	0.169 77 (38)	1.116 (73)			42.59	12
(040) _{2e} ← (030) _H	670.545 52 (28)	0.0	-1.522 22 (28)	-4.832 (55)			24.10	10
(040) _{2e} ← (030) _H	670.544 53 (20)	0.0	-1.727 80 (24)	-2.11 (52)			28.60	14
(011) _H ← (001) _{0e}	667.223 379 (24)	0.662 7	1.581 05 (16)	4.591 (21)			5.77	32
(001) _{0e} ← (010) _H	604.245 213 (38)	0.667 599 9	-4.901 12 (43)	1.44 (13)	247. (99)		7.04	31
(030) _H ← (010) _{1e}	1326.589 021 (56)	0.665 969	3.036 9 (99)	0.016 9 (24)			7.36	5

σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.
Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang A angegeben.

Tabelle 4.5 Spektroskopische Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für P, R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von H^{13}CP .

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}'' / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}' / cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}'' / 10^{-7}cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}' / 10^{-7}cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
(010) ^{1e} ← (000) ^{0e}	669.2549132 (41)	0.63841848 (12)	0.63799528 (12)	6.4958 (12)	6.5335 (12)	1.66	75
(020) ^{0e} ← (010) ^{1e}	655.13683 (10)	0.6380093 (53)	0.6391298 (56)	6.85 (11)	8.21 (13)	23.01	32
(020) ^{2f} ← (010) ^{1f}	673.77979 (19)	0.6395628 (77)	0.639047 (11)	5.8 (15)	5.8 (13)	2.42	16
(020) ^{2e} ← (010) ^{1e}	673.780071 (60)	0.6379908 (30)	0.6389928 (29)	6.426 (63)	5.299 (55)	13.24	27
(020) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1324.39266 (32)	0.63844 (11)	0.63913 (13)	6.2 (30)	7.5 (32)	11.61	17
(100) ^{0e} ← (000) ^{0e}	3204.638567 (32)	0.638567 (32)	0.63555058 (98)	6.506 (10)	6.455 (11)	10.61	50

σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang B angegeben.

Tabelle 4.6 Spektroskopische Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für Q-Zweige im FT-IR-Spektrum von H^{13}CP .

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}'' / cm^{-1}	$\Delta\tilde{B}_{ps}$ / 10^{-3}cm^{-1}	$\Delta\tilde{D}_{ps}$ / 10^{-8}cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
(010) ^{1f} ← (000) ^{0e}	669.2549267 (59)	0.6384	1.085026 (32)	1.0063 (33)	1.89	40
(020) ^{0e} ← (010) ^{1f}	655.136915 (78)	0.6395	-0.39031 (67)	12.25 (10)	1.11	19
(020) ^{2e} ← (010) ^{1f}	673.780331 (57)	0.6395	-0.50748 (42)	-12.140 (58)	6.04	18
(020) ^{2f} ← (010) ^{1e}	673.78007 (12)	0.6380	1.0041 (18)	1.93 (60)	8.55	12

σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang B angegeben.

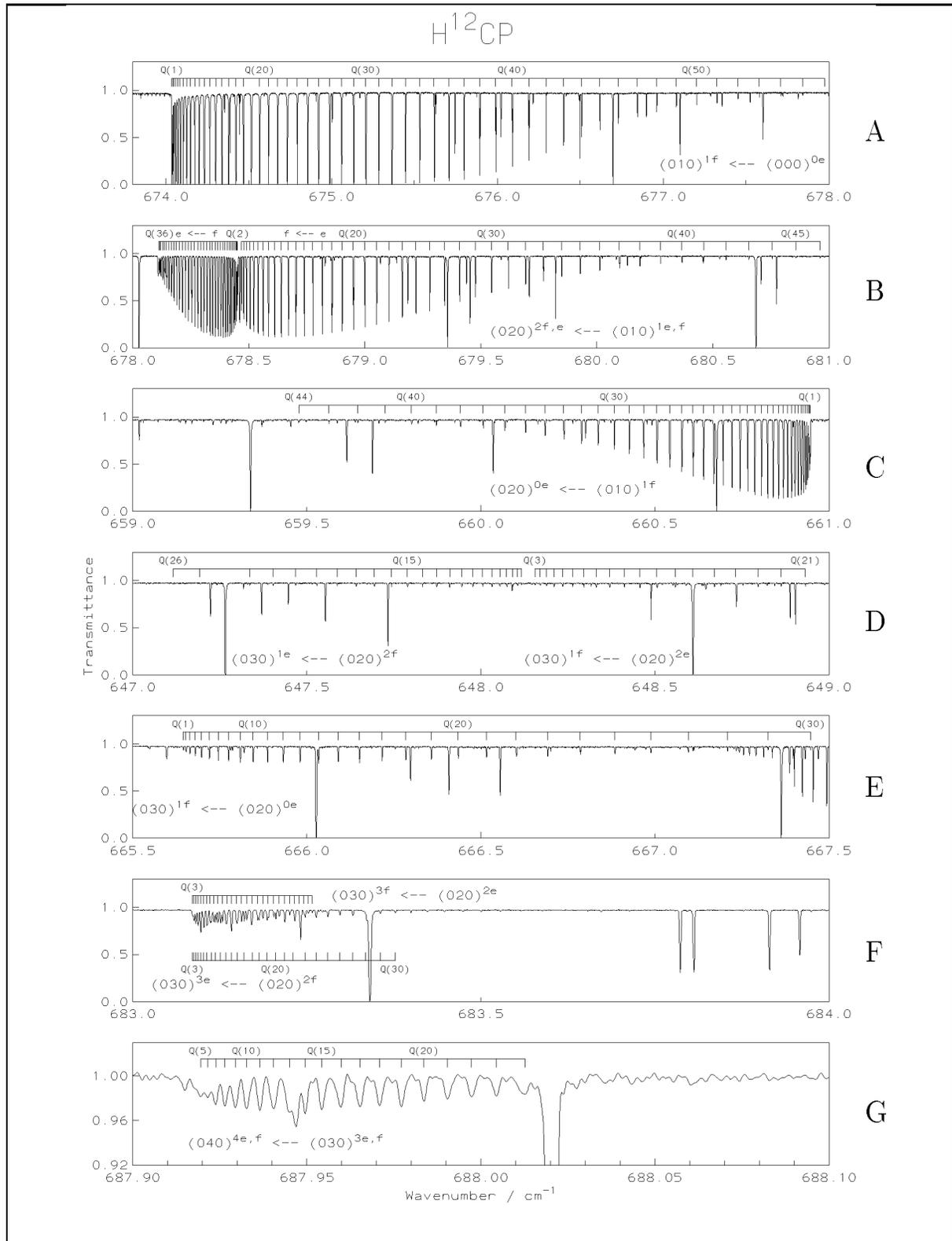


Abbildung 4.6 Zusammenstellung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von $H^{12}CP$.

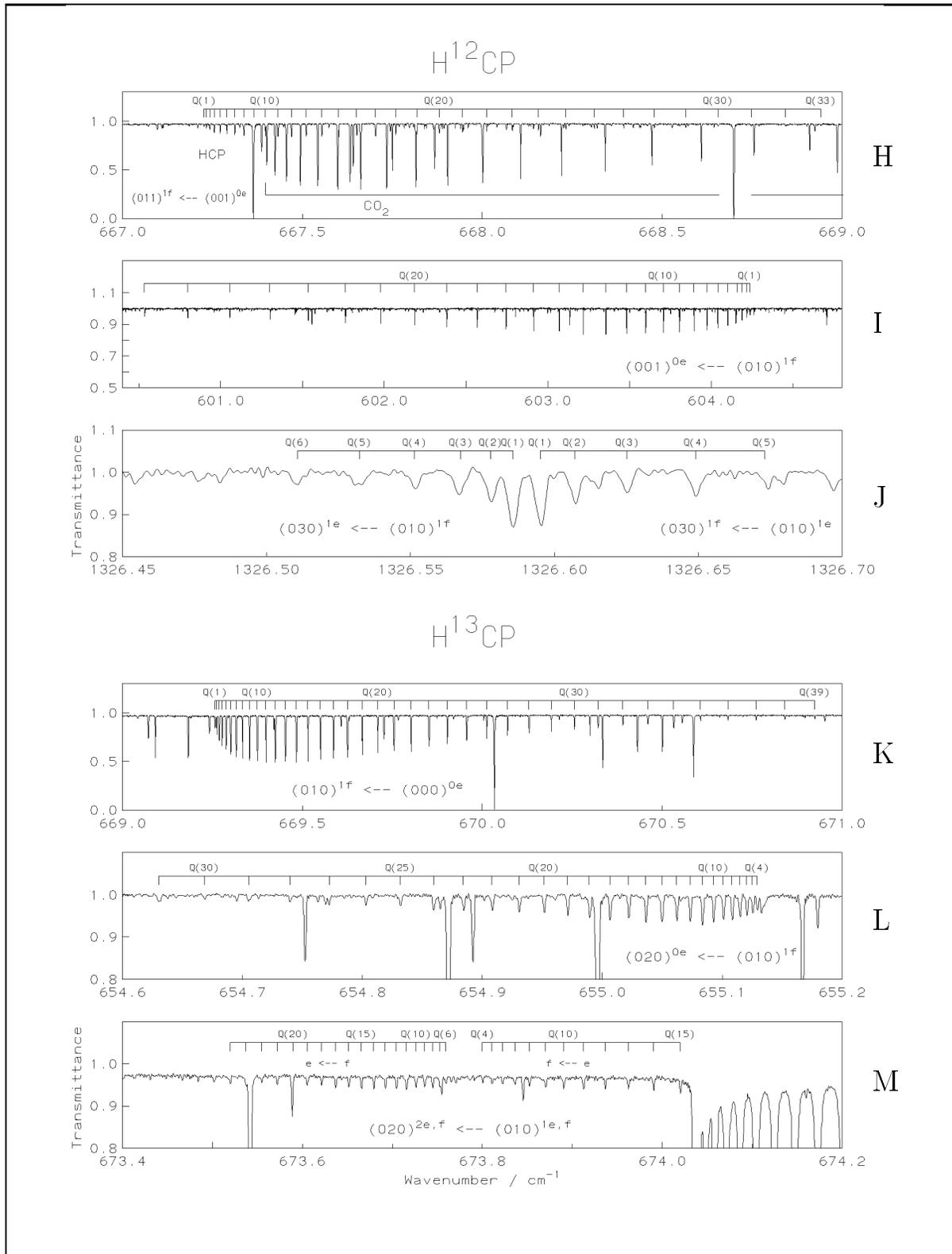


Abbildung 4.7 Fortsetzung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von H¹²CP und H¹³CP.

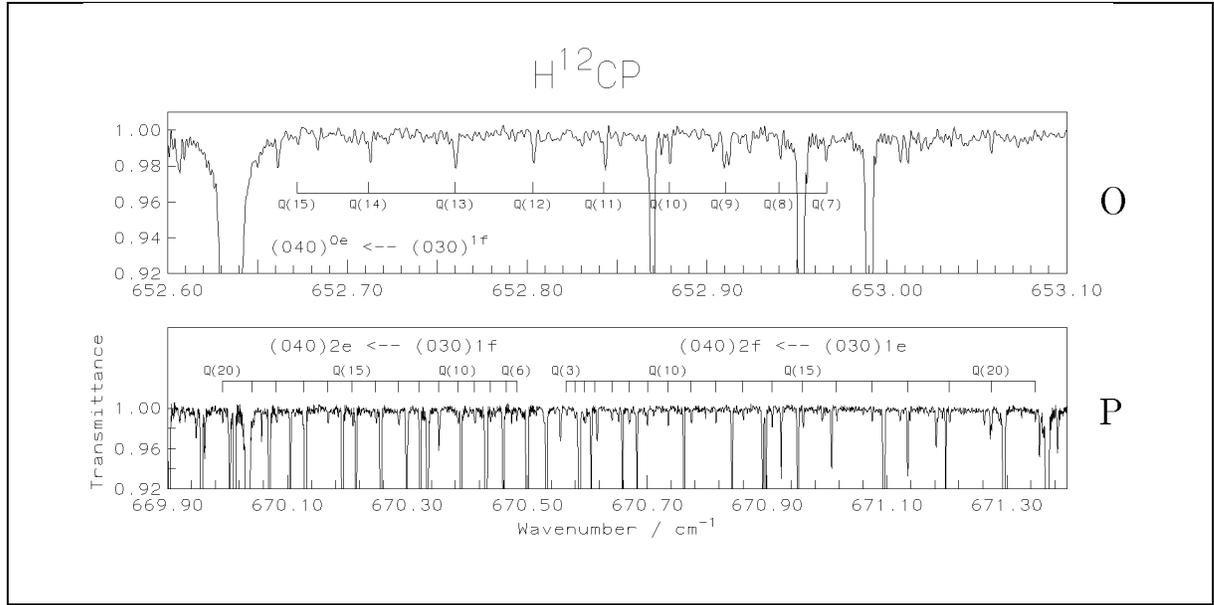


Abbildung 4.8 Übersicht der zugeordneten Q-Zweige $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$ und $(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e,f}$ von $H^{12}CP$. Die intensitätsstarken Linien gehören zum fundamentalen Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ von $H^{13}CP$.

Tabelle 4.7 \tilde{G}_c -Werte von $H^{12}CP$ und $H^{13}CP$, berechnet als gewichtete Mittelwerte der Werte aus den Tabellen 4.3–4.6.

$(v_1 v_2 v_3)^{l_2 s}$	$\tilde{G}_c / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_c / \text{cm}^{-1}$
	$H^{12}CP$	$H^{13}CP$
$(010)^{1e}$	674.032 790 7 (26)	669.254 913 2 (41)
$(010)^{1f}$	674.032 801 1 (33)	669.254 926 7 (59)
$(001)^{0e}$	1278.278 44 (16)	
$(020)^{0e}$	1334.979 69 (10)	1324.391 83 (12)
$(020)^{2e}$	1352.487 336 (15)	1343.035 07 (13)
$(020)^{2f}$	1352.487 331 1 (32)	1343.034 91 (12)
$(011)^{1e}$	1945.501 907 (57)	
$(011)^{1f}$	1945.501 952 (29)	
$(030)^{1e}$	2000.621 779 (49)	
$(030)^{1f}$	2000.621 679 (53)	
$(030)^{3e}$	2035.569 481 (38)	
$(030)^{3f}$	2035.569 484 (80)	
$(002)^{0e}$	2545.211 580 (60)	
$(040)^{0e}$	2653.676 15 (16)	
$(040)^{2e}$	2671.166 66 (11)	
$(040)^{4e}$	2723.483 79 (15)	
$(021)^{0e}$	2598.971 31 (13)	
$(021)^{2e}$	2617.058 78 (23)	
$(100)^{0e}$	3216.889 200 0 (86)	3204.638 567 (32)
$(110)^{1e}$	3874.308 163 (11)	
$(110)^{1f}$	3874.308 166 (21)	

Tabelle 4.8 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [30] für Grund- und angeregte Zustände der Knickschwingung ν_2 von H^{12}CP .

$(v_1v_2v_3)$	$\tilde{G}_v/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_i/\text{cm}^{-1}$
(010)	674.699 584 2 (32)	
(020)	1332.345 2 (30)	5.702 69 (74)
(030)	1989.720 (16)	5.761 8 (18)
(040)	2641.423 (78)	5.834 20 (20)
(001)	1280.912 5 (30)	
(011)	1951.197 2 (15)	
(100)	3216.889 192 (6)	
(110)	3874.971 832 (8)	

$(v_1v_2v_3)$	$\tilde{B}_v/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{d}_{JI}/10^{-5}\text{cm}^{-1}$
(000)	0.666 327 465 (21)	
(010)	0.666 783 507 (20)	
(020)	0.667 344 65 (27)	-4.932 7 (65)
(030)	0.667 918 3 (18)	-5.618 (20)
(040)	0.668 543 (17)	-6.06 (11)
(001)	0.662 472 33 (28)	
(011)	0.662 883 6 (16)	
(100)	0.663 148 080 (58)	
(110)	0.663 664 734 (73)	

$(v_1v_2v_3)$	$\tilde{q}/10^{-3}\text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J/10^{-9}\text{cm}^{-1}$
(010)	1.630 324 0 (66)	-7.385 9 (67)
(020)	1.659 701 (72)	-7.577 (79)
(030)	1.718 11 (32)	-12.01 (12)
(040)	1.723 5 (36)	97.(59)
(011)	1.543 47 (66)	1.82 (39)
(110)	1.656 338 (43)	-7.650 (72)

$(v_1v_2v_3)$	$\tilde{D}_v/10^{-6}\text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v/10^{-13}\text{cm}^{-1}$
(000)	0.704 010 (55)	3.68 (28)
(010)	0.712 134 (54)	3.95 (29)
(020)	0.719 160 (62)	2.93 (33)
(030)	0.727 48 (12)	3.52 ^a
(040)	0.726 5 (39)	3.52 ^a
(001)	0.708 68 (13)	4.32 (86)
(011)	0.715 69 (26)	4.4 ^b
(100)	0.698 92 (14)	6.90 (96)
(110)	0.707 14 (17)	4.5 (11)

$(v_1v_2v_3)/(v_1v_2v_3)$	$\tilde{W}_F/\text{cm}^{-1}$
(020)/(001)	11.934 7 (64)
(030)/(011)	16.922 (19)

^a Fixiert auf den Mittelwert der \tilde{H}_v der Niveaus (000), (010) und (020).

^b Auf diesen Wert fixiert.

4.3.5 Die Fermi-Resonanz (020)/(001) im IR-Spektrum von H^{12}CP

Die im Energieniveaudiagramm niedrigst liegende Fermi-Resonanz (020)/(001) ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es handelt sich um ein globale Resonanz, die alle Rotationsvibrationsübergänge der beiden Energieniveaus (020) und (001) erfaßt.

Für Zustände mit Anregung der Knickschwingung ν_2 wird die Hamiltonmatrix in symmetrischen Rotationsbasiswellenfunktionen entwickelt und für jeden J -Wert faktorisiert und diagonalisiert. Die Außerdiagonalmatrixelemente in l und die Diagonalmatrixelemente sind dann durch die Gleichungen 2.3.1 gegeben.

Eine wichtige Bedeutung kommt der Wahl der Startwerte für den jeweiligen Fit zu. Grundsätzlich benutzt man die Ergebnisse einfacher Reihenentwicklungen als Startwerte. Details dazu werden in den Unterkapiteln 4.3.4 und 4.3.8 besprochen.

Im Folgenden wird die mathematische Formulierung der Fermi-Resonanz zwischen den Vibrationszuständen (020)/(001) beschrieben. Im Fall der Vibrationszustände (020) und (001) ist die Hamiltonmatrix in der faktorisierten Basis $|v_1 v_2 v_3, l s\rangle$, wobei s die Symmetrie (s : e/f, Symmetrie) spezifiziert, aufzustellen. Die faktorisierte Basis erhält man aus Matrix \mathbf{H} (Gl. 4.1), indem man sie nach Gleichung (4.2) Wang-Transformiert (p : Parität der Wellenfunktion $+$ oder $-$). Die resultierende Matrix \mathbf{H}' (Gl. 4.4) wird dann in die beiden Submatrizen 4.5 zerlegt. Diese beiden Matrizen werden für das Programm LINC programmiert. Für die Indexbezeichnung der Außerdiagonalelemente besteht aufgrund der Symmetrie der Matrizen entlang der Diagonalen kein Unterschied zwischen Elementen z. B. U_{13} und U_{31} . Die entsprechenden Außerdiagonalelemente werden daher im Folgenden nicht unterschieden.

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|cccc} |v_1 v_2 v_3, p l\rangle & |020, -2\rangle & |020, +0\rangle & |020, +2\rangle & |001, +0\rangle \\ \hline \langle 020, -2| & E_{22} & U_{02} & 0 & 0 \\ \hline \langle 020, +0| & U_{02} & E_{00} & U_{02} & W_F \\ \langle 020, +2| & 0 & U_{02} & E_{22} & 0 \\ \langle 001, +0| & 0 & W_F & 0 & E'_{00} \end{array} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^T \mathbf{H} \mathbf{X} \quad (4.2)$$

mit

$$\mathbf{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix}. \quad (4.3)$$

Durch die Wang-Transformation nehmen die in Gleichung 4.1 rechtwinklig eingerahmten Matrixelemente den Wert Null an, somit können e- und f-Blöcke getrennt weiter bearbeitet werden,

wie in den Matrizen 4.5 dargestellt.

$$\mathbf{H}' = \begin{array}{c|ccc|c} |v_1 v_2 v_3, l_s\rangle & |020, 2f\rangle & |020, 0e\rangle & |020, 2e\rangle & |001, 0e\rangle \\ \hline \langle 020, 2f| & E_{22} & 0 & 0 & 0 \\ \hline \langle 020, 0e| & 0 & E_{00} & \sqrt{2}U_{02} & W_F \\ \langle 020, 2e| & 0 & \sqrt{2}U_{02} & E_{22} & 0 \\ \langle 001, 0e| & 0 & W_F & 0 & E'_{00} \end{array} \quad (4.4)$$

$$\begin{array}{c|ccc} |v_1 v_2 v_3, l_s\rangle & |020, 0e\rangle & |020, 2e\rangle & |001, 0e\rangle \\ \hline \langle 020, 0e| & E_{00} & \sqrt{2}U_{02} & W_F \\ \langle 020, 2e| & \sqrt{2}U_{02} & E_{22} & 0 \\ \langle 001, 0e| & W_F & 0 & E'_{00} \end{array} \quad \begin{array}{c|c} |v_1 v_2 v_3, l_s\rangle & |020, 2f\rangle \\ \hline \langle 020, 2f| & E_{22} \end{array} \quad (4.5)$$

Das Matrixelement E'_{00} des $(001)^{0e}$ Vibrationsniveaus wird mit Gleichung (2.13) und die Matrixelemente der Knickschwingung (020) , E_{00} und E_{22} , werden mit Gleichung (2.14) berechnet. Die Definition des Fermi-Resonanzmatrixelements \tilde{W}_F ist in Kapitel 4.3.10 detailliert beschrieben [31].

4.3.6 Die Fermi-Resonanz $(030)/(011)$ im IR-Spektrum von $\mathbf{H}^{12}\text{CP}$

Für die Resonanz-Diade $(030)/(011)$, siehe Abbildung 4.1, bei der insbesondere e-e- und f-f-Symmetriewechselwirkungen, in der Form $(030)^{1e}/(011)^{1e}$ und $(030)^{1f}/(011)^{1f}$, zu betrachten sind, wurde die folgende Matrix aufgestellt:

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|ccc|ccc} |v_1 v_2 v_3, p l\rangle & |030, +1\rangle & |030, +3\rangle & |011, +1\rangle & |030, -1\rangle & |030, -3\rangle & |011, -1\rangle \\ \hline \langle 030, +1| & E_{11} & U_{13} & W_F & U_{11} & 0 & 0 \\ \langle 030, +3| & U_{13} & E_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 011, +1| & W_F & 0 & E_{11} & 0 & 0 & U'_{11} \\ \hline \langle 030, -1| & U_{11} & 0 & 0 & E_{11} & U_{13} & W_F \\ \langle 030, -3| & 0 & 0 & 0 & U_{13} & E_{33} & 0 \\ \langle 011, -1| & 0 & 0 & U'_{11} & W_F & 0 & E_{11} \end{array} \quad (4.6)$$

Vor der Diagonalisierung dieser Matrix wird diese durch eine Wang-Faktorisierung, wie in Abschnitt 2.3.6 theoretisch beschrieben, transformiert:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^T \mathbf{H} \mathbf{X} \quad (4.7)$$

mit

$$\mathbf{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{H}' = \begin{array}{c|ccc|ccc}
|v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |030, 1f\rangle & |030, 3f\rangle & |011, 1f\rangle & |030, 1e\rangle & |030, 3e\rangle & |0111, e\rangle \\
\hline
\langle 030, 1f| & E_{11} - U_{11} & U_{13} & W_F & 0 & 0 & 0 \\
\langle 030, 3f| & U_{13} & E_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 011, 1f| & W_F & 0 & E_{11} - U'_{11} & 0 & 0 & 0 \\
\hline
\langle 030, 1e| & 0 & 0 & 0 & E_{11} + U_{11} & U_{13} & W_F \\
\langle 030, 3e| & 0 & 0 & 0 & U_{13} & E_{33} & 0 \\
\langle 011, 1e| & 0 & 0 & 0 & W_F & 0 & E_{11} + U'_{11}.
\end{array} \quad (4.9)$$

Durch die Transformation wird bewirkt, daß in der 6×6 Matrix die Matrixelemente von zwei Quadranten den Wert Null annehmen. Das war vor der Transformation, wie in Matrix 4.6 zu sehen, nicht für alle Matrixelemente dieser Quadranten der Fall. Durch die Transformation geht die Nomenklatur von pl (p : Parität + oder $-$, l : l -Typ-Quantenzahl) in die Bezeichnung sl (s : Symmetriebezeichnung e , f ; l -Typ-Quantenzahl) über. Die Symmetrie der Subniveaus wird mit e und f gekennzeichnet. Matrix 4.9 kann nun in zwei Submatrizen (4.10 und 4.11) mit e - und f -Subniveaus ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{c|ccc}
|v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |030, 1e\rangle & |030, 3e\rangle & |011, 1e\rangle \\
\hline
\langle 030, 1e| & E_{11} + U_{11} & U_{13} & W_F \\
\langle 030, 3e| & U_{13} & E_{33} & 0 \\
\langle 011, 1e| & W_F & 0 & E'_{11} + U'_{11},
\end{array} \quad (4.10)$$

$$\begin{array}{c|ccc}
|v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |030, 1f\rangle & |030, 3f\rangle & |011, 1f\rangle \\
\hline
\langle 030, 1f| & E_{11} - U_{11} & U_{13} & W_F \\
\langle 030, 3f| & U_{13} & E_{33} & 0 \\
\langle 011, 1f| & W_F & 0 & E'_{11} - U'_{11}.
\end{array} \quad (4.11)$$

Diese beiden Matrizen können dann getrennt für jeden J -Wert diagonalisiert werden. Durch die Transformation ändert sich nicht einfach nur die Position der Matrixelemente U_{11} , sondern in der Folge auch ihr Wert, weil sich durch den Positionswechsel die Symmetrie eines der beiden verknüpften Niveaus ändert. Dies ist ein entscheidender Punkt, der natürlich bei der Programmierung berücksichtigt werden muß. In Abschnitt 2.3.1 ist die mathematische Darstellung der Matrixelemente gegeben. Für die Beschreibung der l -Typ-Resonanz maßgebend sind Terme nach Gleichung 2.15. Erst die Darstellung der Matrix mit e/f -Symmetrie bildet die Physik der zu beschreibenden Rotationsvibrationszustände korrekt ab. Anhand der in der vorliegenden Matrixdarstellungen in e/f -Symmetrie ist deutlich zu erkennen, daß e - und f -Zustände nicht gegenseitig wechselwirken. Physikalisch können Niveaus untereinander nur dann wechselwirken, wenn die zugehörigen Wellenfunktionen gleiche Symmetrie besitzen. Niveaus mit e - bzw. f -Symmetrie können nicht wechselwirken, also müssen die Matrixelemente, die Niveaus mit e - und f -Symmetrie verbinden, gleich null sein. Aus diesem Grunde liefert eine Diagonalisierung ohne vorhergehende Wang-Transformation keine physikalisch sinnvollen Werte, da es Matrixelemente gibt, welche Wellenfunktionen verschiedener Parität (+ oder $-$) koppeln und somit eine

physikalische Wechselwirkung vortäuschen, die nicht existiert. Noch vor einigen Jahren war die Reduktion dieses 6×6 Matrix-Problems auf ein zwei mal 3×3 Problem ebenfalls ein wichtiger Faktor für eine speicherschonende Programmierung. Dies spielt heute durch die Entwicklung leistungsfähiger Computer mit sehr großem Hauptspeicher keine so entscheidende Rolle mehr. Weiterhin kann durch die Diagonalisierung von kleinen gegenüber großen Matrizen eine Rechenzeitverkürzung erreicht werden. Dies spielt für kleine Matrizen heute ebenfalls keine große Rolle mehr. Zusätzlich ist das Wang-Konzept in Bezug auf die Auswahlregeln und Nomenklatur in der Spektroskopie sehr elegant und didaktisch wertvoll. Die Nomenklatur, als Beschreibung der Physik der Molekülzustände, wird ebenfalls in der Buchhaltung der Computerrechenprogramme abgebildet.

4.3.7 Die Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002) im IR-Spektrum von H^{12}CP

Die Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) gliedert sich in resonante Zustände mit $l = 0$ und $l = 2$. Da bei einer Fermi-Resonanz nur Energieniveaus mit einem $\Delta l = 0$ in Wechselwirkung treten können, ergeben sich zwei Gruppen von Resonanzzuständen: $(040)^0/(021)^0/(002)^0$ und $(040)^2/(021)^2$, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Neben den Resonanzgruppen mit $l = 0$ und $l = 2$ sind auch e-e- und f-f-Symmetriewechselwirkungen, in der Form $(040)^{0e}/(021)^{0e}/(002)^{0e}$, $(040)^{2e}/(021)^{2e}$ und $(040)^{2f}/(021)^{2f}$ zu betrachten. Für das Programm LINC wurde die folgende Matrix aufgestellt und programmiert:

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|cccccccccc}
 |v_1 v_2 v_3, p l\rangle & \langle 021, -2| & \langle 040, -4| & \langle 040, -2| & \langle 040, +0| & \langle 040, +2| & \langle 040, +4| & \langle 021, +0| & \langle 021, +2| & \langle 002, +0| \\
 \hline
 \langle 021, -2| & E_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{U_{02}} & 0 \\
 \langle 040, -4| & 0 & E_{44} & U_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 040, -2| & 0 & U_{42} & E'_{22} & \boxed{U_{02}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 \langle 040, +0| & 0 & 0 & \boxed{U_{02}} & E_{00} & U_{02} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 040, +2| & 0 & 0 & 0 & U_{02} & E_2 & U_{42} & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 040, +4| & 0 & 0 & 0 & 0 & U_{42} & E_{44} & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 021, +0| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E'_{00} & U'_{02} & 0 \\
 \langle 021, +2| & \boxed{U_{02}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & U'_{02} & E_{22} & 0 \\
 \langle 002, +0| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E''_{00}
 \end{array} \quad (4.12)$$

Um diese 9×9 Matrix programmieren zu können, wird zunächst eine Wang-Faktorisierung (siehe Kapitel 2.3.6) durchgeführt. Durch die Transformation gehen die Matricelemente, die mit den kleinen Rechtecken eingerahmt sind, in den Wert 0 über und die Matrix \mathbf{H} liegt dann in der transformierten Form als \mathbf{H}' blockdiagonal vor. Die Blöcke mit e/f-Symmetrie können dann anschließend separat diagonalisiert werden.

(4.13)

$$\mathbf{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

$$\mathbf{H}' = \begin{array}{c|cccc|cccccc}
|v_1 v_2 v_3, ls\rangle & \langle 021, 2f| & \langle 040, 4f| & \langle 040, 2f| & \langle 040, 0e| & \langle 040, 2e| & \langle 040, 4e| & \langle 021, 0e| & \langle 021, 2e| & \langle 002, 0e| \\
\hline
\langle 021, 2f| & E_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, 4f| & 0 & E_{44} & U_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, 2f| & 0 & U_{42} & E'_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
\langle 040, 0e| & 0 & 0 & 0 & E_{00} & \sqrt{2}U_{02} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, 2e| & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}U_{02} & E_2 & U_{42} & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, 4e| & 0 & 0 & 0 & 0 & U_{42} & E_{44} & 0 & 0 & 0 \\
\langle 021, 0e| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E'_{00} & \sqrt{2}U'_{02} & 0 \\
\langle 021, 2e| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}U'_{02} & E_{22} & 0 \\
\langle 002, 0e| & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E''_{00}
\end{array} \quad (4.15)$$

Aufgrund der Fermi-Resonanz müssen noch die entsprechenden Matrixelemente \tilde{W}_F, \tilde{W}_E und \tilde{W}_I in \mathbf{H}' eingefügt werden. Diese Elemente stehen nur im e- und/oder f-Block; die vorher durchgeführte Wang-Faktorisierung ist davon nicht betroffen. Die für das Programm LINC programmierte Matrix ist mit \mathbf{H}'' bezeichnet:

$$\mathbf{H}'' = \begin{array}{c|cccc|cccccc}
|v_1 v_2 v_3, ls\rangle & \langle 021, 2f| & \langle 040, 4f| & \langle 040, 2f| & \langle 040, 0e| & \langle 040, 2e| & \langle 040, 4e| & \langle 021, 0e| & \langle 021, 2e| & \langle 002, 0e| \\
\hline
\langle 021, 2f| & E_{22} & 0 & W_I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, 4f| & 0 & E_{44} & U_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\langle 040, f| & W_I & U_{42} & E'_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
\langle 040, 0e| & 0 & 0 & 0 & E_{00} & \sqrt{2}U_{02} & 0 & W_E & 0 & W_F \\
\langle 040, 2e| & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}U_{02} & E_2 & U_{42} & 0 & W_I & 0 \\
\langle 040, 4e| & 0 & 0 & 0 & 0 & U_{42} & E_{44} & 0 & 0 & 0 \\
\langle 021, 0e| & 0 & 0 & 0 & W_E & 0 & 0 & E'_{00} & \sqrt{2}U'_{02} & 0 \\
\langle 021, 2e| & 0 & 0 & 0 & 0 & W_I & 0 & \sqrt{2}U'_{02} & E_{22} & 0 \\
\langle 002, 0e| & 0 & 0 & 0 & W_F & 0 & 0 & 0 & 0 & E''_{00}
\end{array} \quad (4.16)$$

Die aus den anschließenden Fits erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 4.9 zusammengefaßt.

4.3.8 Kombinierte Fits von H^{13}CP

Zur Untersuchung der Fermi-Resonanz von H^{13}CP benötigt man experimentelle Daten für das Resonanz-Paar (020)/(001). Die hier vorgelegten Daten geben nur Information zu den Rotationsvibrationsenergieniveaus von (000), (010) und (020). Die Streckschwingungsbande ν_3 ist die intensitätsschwächste fundamentale Schwingung von HCP, welche nicht gemessen werden konnte. Um den Effekt der erwarteten Fermi-Resonanz für H^{13}CP zu simulieren, wurden die Werte von \tilde{B}_v und \tilde{D}_v für den (001) Vibrationszustand geschätzt. Der Fermi-Resonanz-Parameter wurde auf den bei H^{12}CP ermittelten Wert festgesetzt. Für \tilde{G}_v von H^{13}CP konnte ein von BOTSCHWINA and SEBALD [32] berechneter Wert von 1247.3 cm^{-1} benutzt werden. Um Informationen über die Verlässlichkeit dieses Wertes zu erhalten, bietet es sich an, den analogen, für H^{12}CP berechneten Termwert mit dem experimentell bestimmten Wert zu vergleichen (siehe Tabelle 4.3). BOTSCHWINA und SEBALD geben für das (001) Niveau von H^{12}CP einen *ab initio*-Wert von 1278.2 cm^{-1} an, der dem gemessenen Wert entspricht. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung kann davon ausgegangen werden, daß der Termwert des Niveaus (001) von H^{13}CP nahe beim wirklichen aber experimentell nicht zugänglichen Wert liegt und stellt für die durchgeführte Berechnung die best mögliche Approximation dar. Bevor allerdings der *ab initio*-Wert der Streckschwingungsbande von H^{13}CP für eine Anpassung der Parameter der Hamiltonmatrix (Abschnitt 2.3.1) an die gemessenen Daten benutzt werden kann, muß dieser gestörte Termwert des Niveaus (001) in einen ungestörten Termwert korrigiert werden. Die Werte von 1247.3 cm^{-1} und 1278.3 cm^{-1} beziehen sich auf die gestörten Bandenzentren von H^{13}CP und H^{12}CP , welche sich aus den IR-Spektren ergeben. Die ungestörten Termwerte lassen sich durch die Lösung der

Tabelle 4.9 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [30] für Grund- und angeregte Zustände der Knickschwingung ν_2 und der Streckschwingung ν_3 von HCP der Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002).

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_I / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{y}_I / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$
(002)	2551.03 (93)		
(021)	2605.41 (80)	5.85 (21)	
(040)	2641.423 (78)	5.834 (20)	-2.3 (13)
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{d}_{J1} / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$	
(002)	0.658 498 (42)		
(021)	0.663 454 (78)	-6.6 (21)	
(040)	0.668 543 (17)	-6.06 (11)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$	
(002)	0.702 6 (64)	4.32 ^a	
(021)	0.726 5 (39)	4.4 ^b	
(040)	0.735 3 (36)	3.52 ^c	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q}_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$	
(021)	1.540 (21)	1.8	
(040)	1.723 5 (48)	97. (59) ^d	
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$		
(002) ^{0e} / (040) ^{0e}	17.79 (79)		
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_E / \text{cm}^{-1}$		
(021) ^{0e} / (040) ^{0e}	23.5 (10)		
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_I / \text{cm}^{-1}$		
(021) ^{2e,f} / (040) ^{2e,f}	20.252 (85)		

^a Der Wert des Parameters konnte nicht bestimmt werden und wurde auf dem Wert von \tilde{H}_v (001) festgehalten.

^b \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des (011) Zustandes festgehalten.

^c \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des (030) Zustandes festgehalten.

inversen Säkulargleichung der Fermi-Resonanzmatrix der in Wechselwirkung stehenden Zustände (020)/(001) abschätzen. Dabei muß der Wert des Resonanzparameters \tilde{W}_F festgehalten werden. Dieses Verfahren liefert einen entstörten Termwert von 1249.2 cm^{-1} für das (001) Niveau von H^{13}CP . Da die Wechselwirkung der Niveaus (020) und (001) nicht sehr groß ist, ist eine grobe Schätzung von \tilde{B}_v and \tilde{D}_v ausreichend. Die Werte dieser beiden Konstanten wurden für $v_3 = 1$ von H^{13}CP auf die Werte von H^{12}CP für $v_1 = 1$ fixiert. In Abbildung 4.9 wird eine graphische Darstellung der Lage der gestörten und ungestörten Termwerte von H^{12}CP und H^{13}CP gegeben. Die für H^{13}CP erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 4.10 zusammengefaßt. Die Unsicherheiten der Parameter des Niveaus (020) in Tabelle 4.10 für H^{13}CP sind unrealistisch klein, da $\tilde{W}_F, \tilde{G}_v, \tilde{B}_v$ und \tilde{D}_v des (001) Vibrationszustandes während der Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate festgehalten werden mußten.

Tabelle 4.10 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [30] für Grund- und angeregte Zustände der Knickschwingung ν_2 und für den Grundzustand der Streckschwingung ν_1 von H^{13}CP .

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_l / \text{cm}^{-1}$
(010)	669.893 668 1(36)	
(020)	1322.497 310 (3)	5.773 420 (17)
(001)	1249.2 ^a	
(100)	3204.638 566 (42)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{d}_J / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$
(000)	0.638 418 619 (30)	
(010)	0.638 748 219 (36)	
(020)	0.639 202 98 (27)	-5.267 (13)
(001)	0.635 551 ^b	
(100)	0.635 549 93 (27)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q} / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$
(010)	1.508 305 (26)	-6.350 (34)
(020)	1.530 9 (26)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	
(000)	0.649 716 (91)	
(010)	0.656 637 (94)	
(020)	0.662 93 (45)	
(001)	0.645 ^b	
(100)	0.644 55 (35)	
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_F / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	
(020)/(001)	11.934 7 ^c	

^a Geschätzter Wert für das ungestörte Bandenzentrum von ν_3 (siehe Text).

^b Auf die Werte des Niveaus (100) gesetzt.

^c Auf dem analogen Wert von H^{12}CP festgehalten.

4.3.9 Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten von H^{12}CP

Für ein dreiatomiges ($i = 3$), lineares Molekül können die harmonischen Wellenzahlen $\tilde{\omega}_i$ und die Anharmonizitätskonstanten \tilde{x}_{ij} , \tilde{y}_{232} und \tilde{y}_{ll} wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_v = \sum_{i=1}^3 \tilde{\omega}_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i \geq j} \tilde{x}_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \tilde{g}_{22} l^2 \\ + \tilde{y}_{232} (v_2 + 1)^2 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + \tilde{y}_{ll} l^2 (v_2 + 1) . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Für ein dreiatomiges Molekül liefert diese Reihenentwicklung im Folgenden 12 verschiedene Konstanten, wie in Tabelle 4.13 benannt. Um diese 12 verschiedenen spektroskopischen Konstanten zu ermitteln, muß mindestens ein Datensatz von 12 verschiedenen Vibrationszuständen vorhanden sein. Diese Arbeit gibt präzise Daten für die Zustände (000), (010)¹, (020)^{0,2}, (030)^{1,3}, (040)^{0,2,4} (100), (001), (002), (011)¹, (110)¹ und (021)^{0,2} an. Der experimentell

verfügbare Datensatz erlaubte die Bestimmung von 10 bzw. 11 Konstanten; lediglich nur \tilde{x}_{13} konnte nicht bestimmt werden, da die Summationsbande (101) nicht gemessen werden konnte. Um \tilde{x}_{33} zu bestimmen, wurde ein entstörter Termwert für das $(002)^0$ Niveau benötigt. Der für das Energieniveau $(002)^0$ durch hochaufgelöste FT-IR-Messungen bestimmte Termwert (\tilde{G}_c) betrug $2545.20942(52) \text{ cm}^{-1}$ [20]. Dieser Zustand ist Teil der Fermi-Triade $(040)^0/(021)^0/(002)^0$. Die Triade ist mittlerweile vollständig beschrieben (Kapitel 4.3.7). Das bedeutet, daß Übergänge zu allen zur Beschreibung der Fermi-Resonanz nötigen Subniveaus $(040)^4$, $(040)^2$, $(040)^0$, $(021)^2$, $(021)^0$ und $(002)^0$, gemessen wurden. Die im Rahmen der Datenreduktion ermittelten Reihenentwicklungsparameter sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 zusammengefaßt. Diese experimentellen Ergebnisse sind die Basis zur Bestimmung der ungestörten Termenergiewerte über den Hamiltonian von YAMADA *et al.* [30] (siehe Tabelle 4.9). Da diese Daten zum Zeitpunkt unserer Publikation JUNG *et al.* [28] noch nicht vorlagen, wir die erzielten Teilergebnisse zur Fermi-Resonanz-Triade $(040)/(021)/(002)$ aber mitteilen wollten, mußten wir die ungestörten Termwerte durch eine Simulation bestimmen. Dabei lieferte die auf einem Monte-Carlo-Verfahren basierende Simulation der ungestörten Termwerte, Ergebnisse (Tabelle 4.11), die erstaunlich gut mit den später, experimentell vollständig bestimmten Termwerten des effektiven Hamiltonoperators übereinstimmen (Tabelle 4.9). Das Vorgehen zur Abschätzung der ungestörten Energietermwerte war dabei wie folgend:

Aus der Literatur standen experimentelle, gestörte Termwerte der Zustände $(002)^0$ [20] und $(021)^0$ [5] zur Verfügung. Aus dem \tilde{G}_c -Wert des Niveaus $(040)^4$ wurde der Termwert für das $(040)^0$ Rotationsvibrationsniveau extrapoliert. Zur Berechnung der anharmonischen Konstanten muß aber ein entstörter Termwert verwendet werden. Dies wurde erreicht, indem zuerst die Fermi-Resonanz-Wechselwirkung $(021)^0/(040)^0$ betrachtet wurde. Der Fermi-Wechselwirkungsparameter wurde dabei, wie im nächsten Abschnitt gezeigt, auf der Basis von \tilde{W}_F der Fermi-Diade $(001)^0/(020)^0$ bestimmt. Der durch Fermi-Resonanz gestörte Termwert des $(040)^0$ Niveaus sollte, anhand der vorliegenden Extrapolation aus dem Termwert des $(040)^4$ Niveaus, im Bereich von $2653.6\text{--}2656.4 \text{ cm}^{-1}$ zu finden sein. Die aufgezeichneten FT-IR-Spektren wurden daraufhin auf entsprechende Übergänge untersucht. Tatsächlich wurde ein intensitätsschwacher Q-Zweig bei 653.45 cm^{-1} der Subbande $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$ (Abbildung 4.8) zugeordnet. Daraus ergab sich ein gestörter Vibrationstermwert von 2654.02 cm^{-1} für das $(040)^0$ Niveau, der im abgeschätzten Bereich lag. Damit war der Q-Zweig bei 653.45 cm^{-1} ein guter Kandidat für die gesuchten Übergänge zum Niveau $(040)^0$. Ein anderer, sehr schwacher Q-Zweig bei 670.55 cm^{-1} , der durch den H^{13}CP Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ überlappt ist, wurde dem Q-Zweig-Subbandensystem $(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e,f}$ zugeordnet (Abbildung 4.8). Die J -Zuordnung war zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich, da keine entsprechenden Übergänge aus P- und R-Zweigen zugeordnet waren. Der Termwert des gestörten $(040)^2$ Niveaus konnte nun berechnet werden und lag bei 2671.17 cm^{-1} . Zuordnungen zu den $(040)^0$ und $(040)^2$ Niveaus durch Q-Zweig-Subbanden wurden in der Folge durch Übergänge aus P- und R-Zweigen bestätigt (siehe Tabelle 4.3). Für jeden Q- oder P/R-Zweig konnten 10 - 20 Linien gemessen werden. Die in diesem Abschnitt erläuterten Berechnungen dienten als Modell für die zu diesem Zeitpunkt experimentell nicht zugänglichen gestörten Termwerte der Niveaus $(040)^{0e}$ und, $(021)^{0e,2e,f}$, die Eigenwerte der Fermi-Triade $(040)^0/(021)^0/(002)^0$ (Abbildung 4.1):

$v_1 v_2 v_3, l$	$ 002, 0\rangle$	$ 021, 0\rangle$	$ 040, 0\rangle$	
$\langle 002, 0 $	E_{11}	W_F	0	(4.18)
$\langle 021, 0 $	W_F	E_{22}	W_E	
$\langle 040, 0 $	0	W_E	E_{33} .	

Erst nach der durchgeführten Monte-Carlo Simulation der Fermi-Resonanz-Triade wurden Übergänge zu allen Subniveaus gemessen. Bezieht man für die Fermi-Resonanz-Triade die l -Typ-Resonanz mit ein, kann das Problem durch die folgende sechsdimensionale Matrix für Niveaus mit e-Symmetrie,

$$\begin{array}{c|cccccc}
 v_1 v_2 v_3, l & |040, 0\rangle & |040, 2\rangle & |040, 4\rangle & |021, 0\rangle & |021, 2\rangle & |002, 0\rangle \\
 \hline
 \langle 040, 0| & E_{00} & \sqrt{2}U_{02} & 0 & W_E & 0 & 0 \\
 \langle 040, 2| & \sqrt{2}U_{02} & E_{22} & U_{24} & 0 & W_I & 0 \\
 \langle 040, 4| & 0 & U_{24} & E_{44} & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 021, 0| & W_E & 0 & 0 & E''_{00} & \sqrt{2}U'_{02} & W_F \\
 \langle 021, 2| & 0 & W_I & 0 & \sqrt{2}U'_{02} & E'_{22} & 0 \\
 \langle 002, 0| & 0 & 0 & 0 & W_F & 0 & E'_{00}
 \end{array} \tag{4.19}$$

und analog für Niveaus mit f-Symmetrie beschrieben werden:

$$\begin{array}{c|ccc}
 v_1 v_2 v_3, l & |040, 2\rangle & |040, 4\rangle & |021, 2\rangle \\
 \hline
 \langle 040, 2| & E_{22} & U_{24} & W_I \\
 \langle 040, 4| & U_{24} & E_{44} & 0 \\
 \langle 021, 2| & W_I & 0 & E'_{22}
 \end{array} \tag{4.20}$$

Im Rahmen der Monte-Carlo Simulation der Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002) wurde zunächst nur das Vibrationsproblem für $l = 0$, wie in Gleichung (2.13) und Matrix 4.18 gezeigt, bearbeitet. Erst später konnten auch IR-Übergänge zu den Subenergieniveaus $(040)^2$, $(021)^2$ und $(021)^0$ hochaufgeöst gemessen und zugeordnet werden. Wie im nächsten Abschnitt zu sehen ist, wurde die Fermi-Resonanz-Wechselwirkungskonstante \tilde{W}_F als Funktion von v_2 , v_3 und l voraus berechnet, um den Effekt der Fermi-Resonanz für die Triade simulieren zu können. Anschließend wurde durch ein Monte-Carlo-Verfahren die Säkulargleichung gelöst. Durch Minimierung der Fehlerquadratsumme der Differenz aus gestörten und ungestörten Termwerten wurden in 10^6 Rechenzyklen die besten Werte der ungestörten Terme (040), (021) und (002) für $l = 0$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Der ungestörte Termwert des $(002)^0$ Niveaus wurde zur Berechnung der Anharmonizitätskonstante \tilde{x}_{33} benötigt.

Tabelle 4.11 Gestörte und ungestörte Termwerte der Fermi-Resonanz-Triade $(040)^0/(021)^0/(002)^0$.

$(v_1 v_2 v_3)^l$	Gestört / cm^{-1}	Ungestört / cm^{-1}
$(040)^0$	2653.68	2642.773 0 (10) ^a
$(021)^0$	2598.(5) ^b	2604.5
$(002)^0$	2545.209 42 (52) ^c	2550.2

^a Erste Abschätzung. Zu Anfang der Analyse waren nur Übergänge zu $l = 4$ des (040) Niveaus zugeordnet.

^b Der Termwert wurde aus der Referenz [5] entnommen.

^c Der Termwert wurde der aus Referenz [20] entnommen.

Die aus den IR-Spektren bestimmten \tilde{G}_v -Termwerte sind in Tabelle 4.12 zusammengefaßt; die daraus berechneten Werte der Konstanten \tilde{x}_{ii} , \tilde{x}_{ij} und $\tilde{\omega}_i$ sind in Tabelle 4.13 aufgeführt.

Tabelle 4.12 Vibrationstermwerte \tilde{G}_v von H¹²CP.

$(v_1 v_2 v_3)^l$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$
(010) ¹	674.699 584 2 (32)
(001) ⁰	1280.912 5 (30)
(020) ⁰	1332.350 0 2 (60)
(020) ²	1355.14 (19)
(011) ¹	1951.2 (66)
(030) ¹	1995.720 (24)
(030) ³	2041.58 (36)
(002) ⁰	2551.03 (93)
(021) ⁰	2605.41 (80)
(040) ⁰	2641.423 (78)
(040) ²	2664.760 (86)
(040) ⁴	2734.71 (80)
(100) ⁰	3216.889 192 (6)
(110) ¹	3874.971 832 (8)
(200) ⁰	6322.386 8 (13) ^a

^a Termwert aus Ref. [20] entnommen.**Tabelle 4.13** Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten von H¹²CP.

Konstanten	/ cm ⁻¹ A	/ cm ⁻¹ B	Strey & Mills Ref. [33] ^a	Puzzarini <i>et al.</i> Ref. [9] ^b	Puzzarini <i>et al.</i> Ref. [9] ^c	Kopot Ref. [34] ^d
$\tilde{\omega}_1$	3346.47 (22)	3346.4700 (66)	3392.7 ^f	3336.9	3346.6	3345.1
$\tilde{\omega}_2$	689.03 (16)	688.218 (51)	682.4 ^f	688.9	687.9	688.2
$\tilde{\omega}_3$	1298.67 (31)	1297.7 (46)	1296.5 ^f	1288.7	1290.5	1294.9
\tilde{x}_{11}	-55.696 (57)	-55.6958 (33)	-87.7	-52.64	-56.34	-56.79
\tilde{x}_{22}	-3.151 (34)	-2.884 (13)	-2.2	-2.45	-2.21	-2.32
\tilde{x}_{33}	-5.398 (57)	-5.4 (23)	-5.0	-5.70	-3.67	-5.64
\tilde{x}_{12}	-16.610 (75)	-16.6169 0 (50)	-5.3	-15.66	-15.63	-16.26
\tilde{x}_{13}	[-3.15] ^e	[-3.15] ^e	-2.1	-2.78	-2.65	-3.15
\tilde{x}_{23}	-5.88 (26)	-4.415 (17)	-7.0	-6.02	-5.75	-5.10
\tilde{g}_{22}	5.552 (26)	5.595 (24)	5.1	4.29	4.18	4.36
\tilde{y}_{11}	0.0695 5 (69)	0.054 (11)	0.0	0.0	0.0	0.0
\tilde{y}_{232}	0.491 (64)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

A Ohne gewichteten Fehler berechnet.

B Mit gewichtetem Fehler berechnet.

^a Die Methode der Berechnung ist im Text und der dort angeführten Referenz erklärt.^b CASSCF + MRCI.^c Skalieretes Kraftfeld und angepaßte Gleichgewichtsgeometrie.^d CCSD(T)/cc-pVQZ.^e Der Wert für \tilde{x}_{13} ist Ref. [34] entnommen.^f Berechnet aus ν_i , \tilde{x}_{ii} und \tilde{x}_{ij} wie in Ref. [33] angegeben.

Nachdem, wie in Kapitel 4.3.7 beschrieben, die ungestörten Termwerte der Niveaus (040), (021) und (002) auch experimentell aus dem IR-Spektrum bestimmt werden konnten, wurden die anharmonischen Konstanten aus Tabelle 4.13 auf der Basis der ungestörten Termwerte neu berechnet, es wurde kein geschätzter Termwert mehr für das (002) Energieniveau benutzt. Die Werte in Tabelle 4.13 unterscheiden sich daher leicht von den in unserer Publikation JUNG *et al.* [28] genannten Daten. Die Werte Spalte A und Spalte B aus Tabelle 4.13 beziehen sich auf einen Fit mit und ohne gewichteten Fehler. Die Werte aus Spalte B besitzen aufgrund der Gewichtung der Fehler der effektiven Werte der Rotationsvibrationstermwerte eine höhere Verlässlichkeit als Werte aus Spalte A. Weiterhin wurde im Fit, der zu den Ergebnissen aus Spalte B führt, ein Parameter weniger angepaßt. Damit liegt der Freiheitsgrad des Fits aus Spalte B eins höher als bei Spalte A [siehe Gleichung (2.26)]. Je größer der Freiheitsgrad eines Fits ist, je verlässlicher sind die Ergebnisse.

Für \tilde{x}_{13} wurde ein *ab initio*-Wert [34] benutzt, der festgehalten wurde. Daraus folgt, daß die Werte von $\tilde{\omega}_1$ und $\tilde{\omega}_3$ nur entsprechend der Güte von \tilde{x}_{13} bestimmt sind. In Tabelle 4.13 wird zusätzlich ein Vergleich der harmonischen Wellenzahlen und der Anharmonizitätskonstanten gegeben, die aus berechneten Termwerten nach verschiedenen Verfahren ermittelt wurden. Die erste Abschätzung dieser Parameter wurde von STREY und MILLS [33] vorgenommen. Das exakte Vorgehen kann der genannten Literatur [33] entnommen werden. Die Werte der drei letzten Spalten in Tabelle 4.13 sind die Ergebnisse von *ab initio*-Berechnungen und zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten.

4.3.10 Fermi-Resonanzmatrixelemente von HCP

Kombinierte Fits von FT-IR- und Rotationsübergängen [25] für H¹²CP ergaben die folgenden Fermi-Resonanz-Matrixelemente: $\tilde{W}_F (001)^0/(020)^0 = 11.9347 (64) \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{W}_F (011)^1/(030)^1 = 16.922 (19) \text{ cm}^{-1}$. Der Resonanzparameter \tilde{W}_{FJ} , gemäß

$$\tilde{W}_F = \tilde{W}_F + \tilde{W}_{FJ}J(J+1) \quad (4.21)$$

war im Fit nicht bestimmbar. Aus dem Matrixelement \tilde{W}_F kann der Parameter \tilde{k}_{223} der Potentialfunktion von HCP nach der Formel von PAPOUŠEK and ALIEV [31]:

$$\tilde{W}_F = -\frac{\tilde{k}_{223}}{\sqrt{2}} \sqrt{(v_2+2)^2 - l_2^2} \frac{\sqrt{v_3}}{2}. \quad (4.22)$$

berechnet werden. Das Matrixelement \tilde{W}_F ist als Funktion der Vibrationsquantenzahlen der Fermi-Resonanzpolyaden mit dem Potentialparameter \tilde{k}_{223} verknüpft. Wie bei den übrigen Molekülparametern z.B. \tilde{B}_v , \tilde{D}_v , \tilde{q}_v etc. sollte, wie auch für \tilde{k}_{223} , eine gleichmäßige Änderung in positive oder negative Richtung vom Grundzustand aus zu angeregten Schwingungsbanden zu beobachten sein.

In den nächsten Abschnitten werden die exakten und kompletten Meßdaten der Triade (040)/(021)/(002) für $l = 0, 2$ besprochen (siehe Abbildung 4.1).

Zur Bestimmung von \tilde{k}_{223} der Resonanzdiade (001)⁰/(020)⁰, werden in Gleichung 4.22 die Quantenzahlen $v_2 = 0$, $v_3 = 1$ und $l_2 = 0$ eingesetzt und man erhält:

$$\tilde{k}_{223} = -\frac{\tilde{W}_F}{\sqrt{2}} = -16.8782 (91) \text{ cm}^{-1}. \quad (4.23)$$

Die Differenz der beiden \tilde{k}_{223} Werte von etwa 0.05 cm^{-1} mit zunehmender Vibrationsanregung könnte eine langsame Zunahme im effektiven Wert des Potentialparameters bedeuten. Für Werte der Fermi-Resonanzelemente der Triade (040)/(021)/(002) findet man gegenüber \tilde{k}_{223} aus der Diade (001)/(020) beides, leichte Zunahmen und leichte Abnahmen.

Tabelle 4.14 Rotationsvibrationstermwerte \tilde{G}_v von H^{12}CP nach Gleichung (4.17) berechnet.

$(v_1v_2v_3)$	$^1) \tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$	$^2) \tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$	$(v_1v_2v_3)$	$^1) \tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$	$^2) \tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$
(000)	0.0	0.0	(005)	6296.6 (27)	6297. (74)
(010)	674.69 (93)	674.700 (64)	(200)	6322.39 (57)	6322.390 (23)
(001)	1280.91 (42)	1280.9 (66)	(024)	6359.9 (46)	6356. (50)
(020)	1332.33 (56)	1332.33 (15)	(112)	6410.9 (15)	6410.9 (17)
(011)	1951.20 (83)	1951.2 (66)	(043)	6416.6 (73)	6399. (31)
(030)	1989.78 (93)	1989.85 (25)	(150)	6421.1 (20)	6421.39 (51)
(002)	2551.03 (88)	2551. (17)	(131)	6424.3 (23)	6421.4 (66)
(040)	2641.42 (14)	2641.60 (37)	(0 100)	6429.2 (59)	6431.0 (16)
(100)	3216.89 (26)	3216.890 (93)	(062)	6454.9 (92)	6426. (17)
(012)	3216.9 (15)	3217. (17)	(210)	6963.86 (69)	6963.850 (73)
(050)	3287.2 (19)	3287.58 (51)	(034)	7007.6 (67)	6996. (50)
(003)	3810.4 (14)	3810. (31)	(103)	7017.8 (14)	7018. (31)
(022)	3867.7 (24)	3866. (17)	(160)	7044.5 (27)	7044.99 (68)
(110)	3874.97 (40)	3874.97 (70)	(122)	7045.9 (25)	7043.1 (17)
(060)	3927.3 (26)	3927.80 (68)	(141)	7057.9 (32)	7052.1 (66)
(013)	4471.8 (22)	4472. (31)	(053)	7061.0 (98)	7032. (31)
(101)	4494.15 (50)	4494.7 (66)	(006)	7523.6 (34)	7524. (102)
(120)	4516.00 (67)	4515.99 (14)	(220)	7588.28 (94)	7588.25 (14)
(032)	4520.3 (37)	4514. (17)	(025)	7589.8 (57)	7584.8 (74)
(070)	4561.5 (33)	4562.25 (88)	(201)	7597.00 (71)	7597.0 (66)
(004)	5085.9 (20)	5089. (50)	(0 120)	7645.3 (82)	7648.0 (22)
(023)	5119.2 (35)	5116. (31)	(132)	7681.0 (37)	7675. (17)
(111)	5148.33 (88)	5148.3 (66)	(151)	7686.6 (44)	7677.1 (66)
(130)	5156.8 (10)	5156.89 (25)	(230)	8212.5 (13)	8212.54 (25)
(042)	5169.0 (52)	5157. (17)	(0 130)	8244.6 (93)	8247.6 (26)
(080)	5189.9 (41)	5190.9 (11)	(104)	8275.8 (20)	8263. (50)
(014)	5715.9 (30)	5715. (50)	(123)	8293.4 (35)	8290. (31)
(121)	5785.9 (15)	5784.9 (66)	(221)	8855.1 (16)	8854.0 (66)
(102)	5767.92 (92)	5768. (17)	(202)	8860.8 (10)	8861. (17)
(033)	5769.3 (52)	5760. (31)			
(140)	5791.9 (15)	5792.02 (37)			
(090)	5812.4 (50)	5813.8 (13)			
(052)	5813.9 (70)	5794. (17)			

¹⁾ Nach Gleichung 5.18, ohne gewichteten Fehler berechnet; $\sigma_{Fit} = 5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

²⁾ Nach Gleichung 5.18, mit gewichtetem Fehler berechnet; $\sigma_{Fit} = 6.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

4.3.11 Berechnung von \tilde{G}_v -Werten der Fermi-Resonanz (040)/(021)/(002)

Die zuvor bestimmten Konstanten aus Tabelle 4.12 wurden benutzt, um einen Satz von \tilde{G}_v -Werten zu berechnen. Wie in Tabelle 4.14 beschrieben, wurden dazu Fits mit und ohne Berücksichtigung eines gewichteten Fehlers durchgeführt. Ohne gewichtete Fehlerbetrachtung wurde für jeden aus den IR-Spektren bestimmten Termwert ein Fehler von 1 cm^{-1} angenommen.

Weiterhin wurden aus den experimentell bestimmten Rotationskonstanten die Wechselwirkungskonstanten von Rotation und Vibration in einem Fit nach Gleichung 5.22 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Die aus diesen Konstanten wiederum berechneten Rotationskonstanten sind in Tabelle 4.16 den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 4.15 Die Rotationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten von H^{12}CP aus einem gewichtetem Fit an die Rotationskonstanten \tilde{B}_v des effektiven Hamiltonoperators angepaßt.

Konstante	/ cm^{-1}
B_e	0.6693850 (59)
$\tilde{\alpha}_1$	0.003147 (54)
$\tilde{\alpha}_2$	-0.0003969 (56)
$\tilde{\alpha}_3$	0.0038280 (35)
$\tilde{\gamma}_{11}$	-0.0000547 (53)
$\tilde{\gamma}_{22}$	0.0000217 (13)
$\tilde{\gamma}_{33}$	0.0 ^a
$\tilde{\gamma}_{12}$	0.00007661(23)
$\tilde{\gamma}_{13}$	0.0 ^a
$\tilde{\gamma}_{23}$	-0.0000272 (34)
$\tilde{\gamma}_{ll}$	0.0000131 (14)
$\sigma_{Fit} = 6.47 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	

^a Der Wert konnte im Fit nicht bestimmt werden, *ab initio* berechnete Werte für $\tilde{\gamma}_{13}$ und $\tilde{\gamma}_{33}$ standen nicht zur Verfügung.

Tabelle 4.16 Gegenüberstellung von \tilde{B}_v -Werten mit nach Gleichung (5.22) berechneten Rotationskonstanten \tilde{B}_v^{calc} . Die Fehler wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{B}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$
(000)	0.666327465 (21)	0.666327 (10)
(010)	0.666783507 (20)	0.666814 (15)
(020)	0.66734465 (27)	0.667345 (23)
(030)	0.6679183 (18)	0.667919 (33)
(040)	0.668543 (17)	0.668536 (45)
(001)	0.66247233 (28)	0.662472 (12)
(011)	0.6628836 (16)	0.662932 (19)
(021)	0.663454 (78)	0.663435 (27)
(100)	0.663148080 (58)	0.663148 (22)
(110)	0.663664734 (73)	0.663725 (25)
(002)	0.658498 (42)	0.658617 (16)
(200)	0.6598593 (47)	0.659859 (43)

4.4 Diskussion

Spektroskopische Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach YAMADA *et al.* [30] konnten für die Vibrationszustände (001), (011), (010), (020), (030), (040), (100), (110), (002) und (021) für H^{12}CP und (010), (020) und (100) für H^{13}CP bestimmt werden. Die Lage der einzelnen Energieniveaus im Energietermschema kann in Abbildung 4.1 verfolgt werden. Die Konstanten des Grundzustandes liegen gerade außerhalb des 3σ Bereichs der Rotationsdaten, die von DREAN *et al.* [25] angegeben wurden. Die in dieser Arbeit gemessenen FT-IR-Übergänge wurden gemeinsam mit den von DREAN [25] erhaltenen Rotationsübergängen gefittet. Mit einer Unsicherheit von durchschnittlich 50 MHz sind die Rotationsdaten um einen Faktor 80-100

präziser als die FT-IR-Linienpositionen. Somit bringt die simultane Bearbeitung aller Daten einen Gewinn an Genauigkeit für alle Parameter. Für die meisten Vibrationszustände konnten Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bis \tilde{H}_v und J -abhängige Terme \tilde{q}_J der l -Typ-Aufspaltungsparameter gewonnen werden.

Die Analyse der Fermi-Resonanz-Parameter der drei Polyaden (020)/(001), (030)/(011) und (040)(021)/(002) wurden ausgeführt. Trotz starker Korrelation unter den Parametern \tilde{G}_v , \tilde{x}_l , \tilde{q} and \tilde{W}_F konvergierten die Fits an den Hamiltonian nach YAMADA *et al.* [30]. Die Parameter des (040) Niveaus konnten anfangs nur für $l = 4$ bestimmt werden. Allerdings konnten die Vibrationsniveaus (040)⁰ und (040)² in einer Abschätzung bestimmt werden, die dann in die Simulation der Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) einfloß. Die Abschätzung für Vibrationsniveaus von (040) mit $l = 0, 2$ führte dann auch zur Identifikation zugehöriger Subbanden in den neu gemessenen Spektren von HCP. Anschliessend konnte diese Fermi-Resonanz-Triade komplett analysiert (gefittet) werden, die dabei resultierenden Werte standen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dazu vorher durchgeführten Simulation, wie sie auch von JUNG *et al.* [28] veröffentlicht wurde. Weiterhin wurde die Fermi-Resonanz induzierte Subbande (001) \leftarrow (010) zugeordnet. Die Intensität dieser Bande ist schwächer als die Intensität der (030) \leftarrow (020) Banden, aber größer als die des (040)^{4e,f} \leftarrow (030)^{3e,f} Banden Systems. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in den Tabellen 4.8 und 4.10 zusammengefaßt und erlauben die Reproduktion der Linienpositionen bis zu einer Genauigkeit von 10^{-5} bis 10^{-4} cm^{-1} . Eine Zusammenfassung der gestörten und ungestörten Termwerte der (020)/(001) Fermi-Resonanz-Diade von H^{12}CP und H^{13}CP ist in Abbildung 4.9 gegeben.

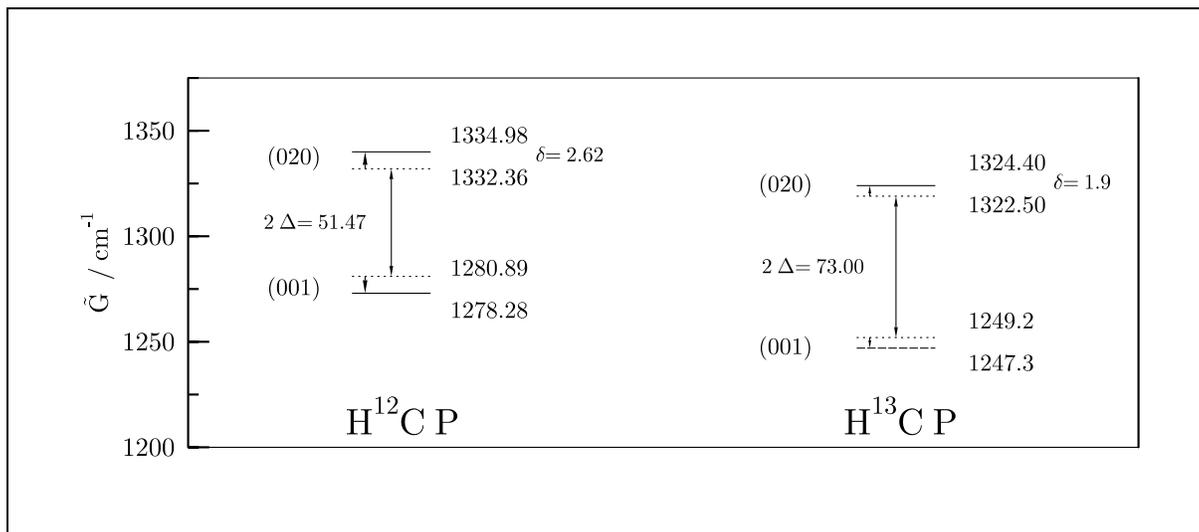


Abbildung 4.9 Effekt der Fermi-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Niveaus (020)/(001) von H^{12}CP und H^{13}CP . Die gepunkteten Linien beschreiben die entörten Niveaus und die gestrichelte Linie zeigt den Termwert des berechneten Niveaus (001) von H^{13}CP .

Die Differenz der wechselwirkenden Termwerte ist für H^{13}CP etwa 20 cm^{-1} größer, nimmt man an, daß der *ab initio*-Wert für das (001) Niveau von H^{13}CP verläßlich ist [32]. Die Isotopenabhängigkeit von \tilde{W}_F kann aber möglicherweise nicht vernachlässigt werden, sie wurde bisher noch nicht theoretisch bearbeitet.

Im Vergleich dazu beträgt die isotopenabhängige Verschiebung bei CO_2 1.5 cm^{-1} oder $\approx 3 \%$ von \tilde{W}_F [35] ($^{12}\text{CO}_2$ 52.84 cm^{-1} und, $^{13}\text{CO}_2$ 51.34 cm^{-1}).

Während der Auswertung der HCP-Spektren zeigte sich, daß die ermittelten Werte für den Fermi-Resonanz-Parameter \tilde{W}_F für zwei andere Spektroskopiegruppen, eine am MIT (USA) um

Prof. R. W. Field und eine an der Tohoku Universität (Japan), zur Analyse von hoch angeregten Vibrationszuständen bis $\nu_2 = 42$, von Bedeutung sind [7]. Solch hoch angeregte Zustände können mit Methoden der stimulierten Emission (SEP, stimulated emission pumping) populiert werden. Experimentelle und theoretische Studien in der Region hoch angeregter Zustände benötigen zur Auswertung nicht nur spektroskopische Parameter die niedrig liegende Zustände beschreiben, sondern auch Parameter, die zufällige Anharmonische- und Rotationswechselwirkungen kennzeichnen. Aus Resonanzen in der Region niedriger Dichte von Rotationsvibrationszuständen kann das Auftreten von korrespondierenden Störungen in der Region mit hoher Dichte von Rotationsvibrationszuständen abgeleitet werden. HCP und HCN sind dreiatomige Moleküle, die in hoch angeregten Zuständen eine Isomerisierungsreaktion durch das Verschieben eines H-Atoms um die CP- oder CN-Gruppe ausführen können. Im Gegensatz zu HNC ist HPC auf der Potentialenergie-Hyperfläche nach den zur Zeit besten Berechnungen allerdings nicht durch ein Energieminimum gekennzeichnet [5]. Aus diesem Grunde sollten die Moleküle HCN und HCP signifikante Unterschiede im Verhalten hoch angeregter Zustände nahe der Isomerisierungsbarriere zeigen.

4.5 Literaturverzeichnis

- [1] T. E. GIER, **HCP, A Unique Phosphorus Compound**, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769–1770 (1961).
- [2] J. K. TYLER, **Microwave Spectrum of Methinophosphide, HCP**, *J. Chem. Phys.* **40**, 1170–1171 (1964).
- [3] J. W. C. JOHNS, J. M. R. STONE UND G. WINNEWISSER, **Millimeter Wave Spectra of HCP and DCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 437–440 (1971).
- [4] J. W. C. JOHNS, H. F. SHURVELL UND J. K. TYLER, **A Spectroscopic Study of HCP, the Phosphorous Analogues of Hydrocyanic Acid**, *Can. J. Phys.* **47**, 893–920 (1968).
- [5] K. K. LEHMANN, S. C. ROSS UND L. L. LOHR, **Experimental and *ab initio* Determination of the Bending Potential of HCP**, *J. Chem. Phys.* **82**, 4460–4469 (1985).
- [6] Y.-T. CHEN, D. W. WATT, R. W. FIELD UND K. K. LEHMANN, **Observation of Highly Vibrationally Excited $\tilde{X}^1\Sigma^+$ HCP by Stimulated Emission Pumping Spectroscopy**, *J. Chem. Phys.* **93**, 2149–2151 (1990).
- [7] H. ISHIKAWA, Y.-T. CHEN, Y. OHSHIMA, B. RAJARAM, J. WANG UND R. W. FIELD, **Stimulated Emission Pumping Spectroscopy of HCP near the Isomerization Barrier: $E_{vib} \leq 25315 \text{ cm}^{-1}$** , *J. Chem. Phys.* **105**, 7383–7401 (1996).
- [8] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid (HCP) und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [9] C. PUZZARINI, R. TARRONI, P. PALMIERI, J. DEMAISON UND M. L. SENENT, **Ro-vibrational Energy Levels and Equilibrium Geometry of HCP**, *J. Chem. Phys.* **105**, 3132–3141 (1996).
- [10] S. C. FARANTOS, H.-M. KELLER, R. SCHINKE, K. YAMASHITA UND K. MOROKUMA, **Normal Mode and Isomerization Bending States in HCP: periodic Orbit Assignment and Spectroscopic Signature**, *J. Chem. Phys.* **104**, 10055–10058 (1996).
- [11] M. J. HOPKINSON, H. W. KROTO, J. F. NIXON UND N. C. P. SIMMONS, **The Detection of the Reactive Molecule 1-Phosphapropyne, CH_3CP** , *Chem. Phys. Letters* **42**, 460–461 (1976).
- [12] H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. C. P. SIMMONS UND N. C. P. WESTWOOD, **FCP, C-Fluorophosphaethyne: Preparation and Detection by Photoelectron and Microwave Spectroscopy**, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 446–448 (1978).

- [13] S. FIRTH, S. KHALAF UND H. W. KROTO, **Microwave Spectrum of Chlorophosphaethyne, CICP**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 3393–3395 (1992).
- [14] D. McNAUGHTON UND D. N. BRUGET, **The Infrared Spectrum of Chlorophosphaethyne, CICP**, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 336–350 (1993).
- [15] T. A. COOPER, H. W. KROTO, J. F. NIXON UND O. OHASHI, **Detection of C-Cyanophosphaethyne, NCCP, by Microwave Spectroscopy**, *J.C.S. Chem. Comm.* 333–334 (1980).
- [16] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **The ν_1 and $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ Infrared Absorption Bands of H^{12}CP** , *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 319–325 (1978).
- [17] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **High-Resolution Infrared Absorption spectrum of H^{12}CP . The ν_3 Band**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 502–506 (1980).
- [18] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of Methinophosphide: *l*-Type Resonance and the ν_2 , $2\nu_2$ and $3\nu_2$ Bands of H^{12}CP ; The ν_1 and ν_2 Bands of H^{13}CP** , *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 490–505 (1981).
- [19] J.-M. GARNEAU UND A. CABANA, **The ν_3 Vibration-Rotation Band of DCP and the Equilibrium Structure of Methinophosphide**, *Can. J. Phys.* **60**, 304–306 (1981).
- [20] A. CABANA, Y. DOUCET, J. M. GARNEAU, C. PEPIN UND P. PUGET, **The Vibration-Rotation Spectrum of Methinophosphide: The Overtone Bands $2\nu_1$ and $2\nu_3$, the Summation Bands $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$, and the Difference Band $\nu_1 - \nu_2$** , *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 342–350 (1982).
- [21] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **Vibration-Rotation Spectrum of DCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 203–208 (1983).
- [22] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of D^{12}CP in the Region of the ν_2 Band: The Spectroscopic Constants for the States 00^0_0 , 01^1_0 , 02^0_0 , and 02^2_0 and the Bond Lengths of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 49–58 (1984).
- [23] G. CH. MELLAU, B. P. WINNEWISSER UND M. WINNEWISSER, **Absolute FT-IR Line Positions with a Relative Error of 10^{-10}** , *Mikrochimica Acta, [Suppl.]* **14**, 575–577 (1997).
- [24] K. A. KEPPLER, , *Dissertation* (1995).
The Ohio State University, Columbus, Ohio.
- [25] P. DREAN, J. DEMAISON, L. POTEAU UND J. M. DENIS, **Rotational Spectrum and Structure of HCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 139–145 (1996).
- [26] G. GUELACHVILI UND K. NARAHARI RAO, **Handbook of Infrared Standards**, Academic Press, London, Academic Press, London, 1986.
- [27] A. DAX, J. S. WELLS, L. HOLLENBERG, A. G. MAKI UND W. URBAN, **Sub Doppler Frequency Measurements on OCS at 87 THz (3.4μ) with the CO Overtone Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 416–428 (1994).
- [28] M. JUNG, B. P. WINNEWISSER UND M. WINNEWISSER, **High Resolution FT-IR Spectra of the ν_1 , ν_2 , and ν_3 bands of H^{12}CP and of the ν_1 and ν_2 bands of H^{13}CP** , *J. Mol. Struct.* **413–414**, 31–48 (1997).
- [29] G. GUELACHVILI, M. BIRK, CH. J. BORDÉ, J. W. BRAULT, L. R. BROWN, B. CARLI, A. R. H. COLE, K. M. EVENSON, A. FAYT, D. HAUSAMANN, J. W. C. JOHNS, J. KAUPPINEN, Q. KOU, A. G. MAKI, K. NARAHARI RAO, R. A. TOTH, W. URBAN, A. VALENTIN, J. VERGÈS, G. WAGNER, M. H. WAPPELHORST, J. S. WELLS, B. P. WINNEWISSER UND M. WINNEWISSER, **High Resolution Wavenumber Standards for the Infrared**, *Pure & Appl. Chem.* **68**, No. 1, 193–208 (1996).
- [30] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

-
- [31] D. PAPOUŠEK UND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational-Rotational Spectra**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- [32] P. BOTSCHWINA UND P. SEBALD, **Vibrational Frequencies from Anharmonic *ab initio*/Empirical Potential Energy Functions: Stretching Vibrations of Hydroisocyanic Acid, Phosphaethyne, Isocyanoacetylene, and Phosphabutadiyne**, *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 1–23 (1983).
- [33] G. STREY UND I. M. MILLS, **The Anharmonic Force Field and Equilibrium Structure of HCN and HCP**, *Mol. Phys.* **26**, 129–138 (1973).
- [34] J. KOPUT, **The Equilibrium Structure and Spectroscopic Constants of HCP - an *ab initio* Study**, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 401–406 (1996).
- [35] I. SUZUKI, **General Anharmonic Force Constants of Carbon Dioxide**, *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 479–500 (1968).

Kapitel 5

FT-IR-SPEKTREN VON DCP

5.1 Einleitung

Die ersten spektroskopischen Arbeiten an DCP wurden 1964, vier Jahre nach der ersten wissenschaftlichen Arbeit über HCP, von TYLER [1] beschrieben. Die wichtigsten Literaturstellen zu DCP sind im folgenden Kapitel erläutert und sind in den Bereichen Mikrowellen- und Infrarotspektroskopie angesiedelt. Die vorliegende Arbeit leistet einen umfangreichen Beitrag zur FT-IR-Spektroskopie von DCP. In Abbildung 5.1 wird ein Überblick zu den in Giessen bestimmten Termwerten gegeben.

5.1.1 Fourier-Transform-Infrarot-Messungen

FT-IR-Spektren wurden in den spektralen Bereichen der drei Fundamentalen ν_1 , ν_2 und ν_3 mit einem BRUKER IFS 120 HR Interferometer aufgenommen. Die entsprechenden Bandenzentren \tilde{G}_c liegen bei 2419.43 cm^{-1} , 524.65 cm^{-1} und 1231.40 cm^{-1} . Die Aufnahmebedingungen der einzelnen Messungen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Der Zerfall von DCP während der Messungen in der White-Typ-Meßzelle aus Glas war im Zeitraum der Messungen von ein bis zwei Tagen vernachlässigbar. In jedem Spektralbereich wurde je ein Spektrum mit hohem Druck und ein Spektrum mit niedrigem Druck aufgenommen, wie in Tabelle 5.1 angegeben. Im Spektrum mit hohem Gesamtdruck konnten die Linienpositionen der intensitätsstärksten Übergänge mit sehr kleinen Transmissionswerten nicht immer bestimmt werden. Die Linienpositionen dieser Übergänge konnten den Spektren mit niedrigem Druck oder kleinerer optischer Weglänge (Multireflexionszelle) entnommen werden. Die Kalibration wurde mit den gleichen Hilfsmitteln wie für HCP durchgeführt. Die Kalibrationsdaten sind in Tabelle 5.2 dargestellt; alle verwendeten Kalibrationslinienpositionen sind im Anhang B angegeben. Mit den erhaltenen Kalibrationsfaktoren wurden die Transmissionspektren kalibriert, aus denen dann die Listen der Linienpositionen erzeugt wurden. Die gemessenen Interferogramme, die Background-, Einkanal- und Transmissionspektren sind im Anhang in Tabelle C angegeben.

5.2 Analyse und Zuordnung der DCP-Spektren

Abbildung 5.1 zeigt den durch die FT-IR-Messungen bestimmten Teil des Termwertediagramms von $D^{12}\text{CP}$. Die durch Fermi-Resonanzen verknüpften Terme sind gekennzeichnet.

5.2.1 Darstellung und Beschreibung der aufgenommenen FT-IR-Spektren

Die folgenden Abbildungen von FT-IR-Transmissionsspektren von DCP geben einen Überblick zu den fünf Meßbereichen. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. In den

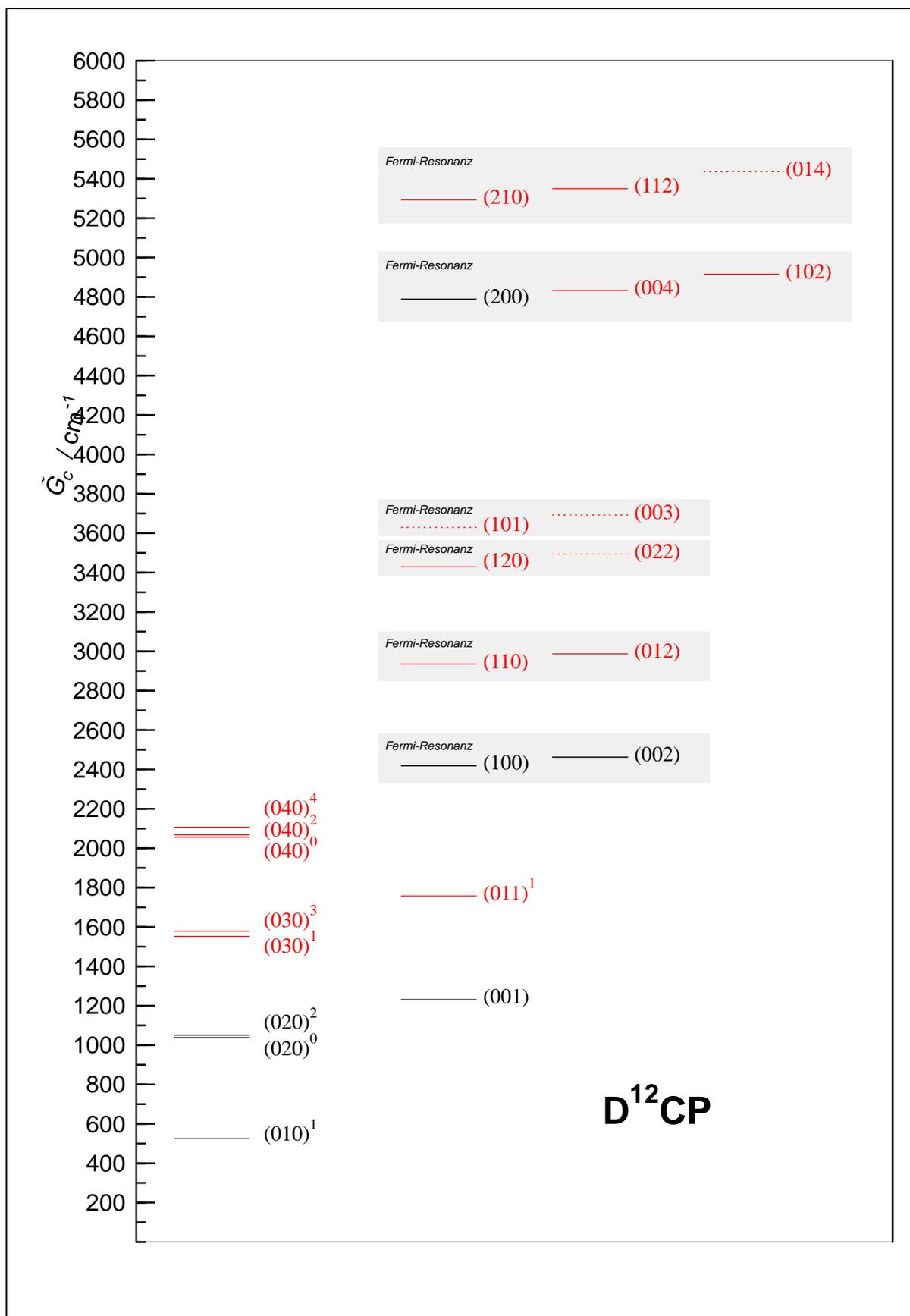


Abbildung 5.1 Ausschnitt aus dem Termwertdiagramm von $D^{12}CP$ mit Darstellung der auftretenden Resonanzen. Die Resonanzsysteme mit den beteiligten Termen sind schattiert. *Ab initio*-Werte der gepunkteten Terme sind aus Tabelle 5.20 [4] entnommen. Übergänge zu diesen Niveaus konnten nicht gemessen werden. In rot sind Terme dargestellt, die in zuerst in Giessen aus hochaufgelösten FT-IR-Messungen bestimmt wurden.

Tabelle 5.1 Zusammenstellung der Bedingungen für die FT-IR-Messungen von DCP

Meßbedingungen	Spektralbereich A) 375–850 cm ⁻¹			Spektralbereich B) 1900–2750 cm ⁻¹	
	0	1	2	3	4
Index					
Gesamtdruck ^a /mbar	1.72	0.156	0.008	1.85	0.55
Länge der Meßzelle ^b /cm	82	82	82	82	82
Optische Weglänge /cm	1630	1630	1630	1968	1968
Optische Fenster	KBr	KBr	KBr	KBr	KBr
Lichtquelle	Globar	Globar	Globar	Globar	Globar
Optische Filter / cm ⁻¹	375–850	375–850	375–850	1900–2750	1900–2750
Apertur Ø /mm	1.7	1.7	1.7	1.3	1.3
Strahlungsteiler	3.5µ-Mylar	3.5µ-Mylar	3.5µ-Mylar	Ge auf KBr	Ge auf KBr
Detektor, (T/K)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	Ge:Cu (4.2)	In:Sb (77)	In:Sb (77)
Auflösung ^c / cm ⁻¹	0.00189	0.00189	0.00189	0.00356	0.00356
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.001	0.001	0.001	0.0040	0.0040
Scans pro Block	50	40	30	50	50
Gesamtsumme der Scans	200	40	30	200	200
Temperatur / K	297.05	296.85	296.65	296.4	296.65
Transmissionspektrum	ZTDCPKS.1	ZTDCPL.1	ZTDCPM.1	TDCPAS.1	TDCPBS.1

Meßbedingungen	Spektralbereich C) 3300–4200		Spektralbereich D) 4600–5500	Spektralbereich E) 4500–5900
	5	6	7	8
Index				
Gesamtdruck ^a /mbar	2.0	0.28	3.64	3.0
Länge der Meßzelle ^b /cm	82	82	82	82
Optische Weglänge /cm	1968	1968	1968	1968
Optische Fenster	KBr	KBr	KBr	KBr
Lichtquelle	Wolfram	Wolfram	Wolfram	Globar
Optische Filter / cm ⁻¹	3300–4200	3300–4200	4600–5500	4500–5900
Apertur Ø /mm	1.5	1.5	1.5	1.3
Strahlungsteiler	Ge auf KBr	Ge auf KBr	Ge auf KBr	Ge auf KBr
Detektor, T/K	In:Sb (77)	In:Sb (77)	In:Sb (77)	In:Sb (77)
Auflösung ^c / cm ⁻¹	0.0070	0.0070	0.00967	0.01667
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.0065	0.0065	0.009	0.009
Scans pro Block	50/25	50	50	50/10
Gesamtsumme der Scans	325	50	300	60
Temperatur / K	296.15	296.15	295.55	296.15
Transmissionspektrum	ZTDCPGS.1	ZTDCPFS.1	ZTDCPDS.1	ZTDCPJS.1

^a Summe des Drucks von DCP und der Nebenbestandteile.^b White-Typ-Meßzelle.^c 1/Maximum Optical Path Difference.

Die Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Hintergrundspektren und den daraus berechneten Transmissionspektren ist im Anhang C aufgeführt.

Tabelle 5.2 Interne Kalibration der FT-IR-Messungen von DCP

	A) 375–850 cm ⁻¹			B) 1900–2750 cm ⁻¹	
	0	1	2	3	4
Kalibrationsgas	CO ₂ ^a	CO ₂ ^a	CO ₂ ^a	CO	CO
Zahl der Linien im Fit	18	18	18	18	22
Standardabweichung des Fits /10 ⁻⁵ cm ⁻¹	4.9	4.9	4.9	4.5	3.7

	C) 3300–4200 cm ⁻¹		D) 4600–5500 cm ⁻¹	E) 4500–5900 cm ⁻¹
	5	6	7	8
Kalibrationsgas	H ₂ O ^b			
Zahl der Linien im Fit	11	22	8	4
Standardabweichung des Fits /10 ⁻⁵ cm ⁻¹	3.4	4.9	5.0	24.5

^a Referenzlinien aus Ref. [2].^b Referenzlinien aus Ref. [2] (siehe Text).^c Referenzlinien aus Ref. [3].

Die Tabellen mit den Kalibrationslinienpositionen sind im Anhang B angegeben.

Abbildungen der IR-Spektren werden einige der zugeordneten Banden durch sogenannte Zuordnungskämme dargestellt, wobei die einzelnen Zacken der Käme auf die jeweilige Lage eines Übergangs (Linie) deutet. Zur besseren Gliederung sind die Zuordnungskämme farbig dargestellt. Die Linienpositionen der einzelnen Banden sind im Anhang J und B abgedruckt. In Abbildung 5.2 ist das FT-IR-Spektrum im spektralen Bereich der Knickschwingung ν_2 von 470–780 cm^{-1} angeführt. Da sich in diesem Meßbereich die meisten Banden (P/R- und vor allem Q-Zweige) befinden, werden hier keine Zuordnungen in Form von Zuordnungskämmen gezeigt. Diese werden im übernächsten Kapitel speziell für einzelne Q-Zweige vorgestellt. Bei der Synthese von DCP entstand auch HCP, somit sind IR-Spektren von DCP und HCP in Abbildung 5.2 zu sehen. Das Bandenzentrum der ν_2 von HCP liegt bei 674 cm^{-1} , etwa 150 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, so daß die betrachteten Spektren beider Moleküle kaum überlappen.

In der nächsten Abbildung 5.3 des Transmissionsspektrums TDCPAS.1 ist der Meßbereich von 2220–2570 cm^{-1} dargestellt. Dieser Bereich ist sehr wichtig, da Subbanden zweier Fermi-Resonanz-Systeme (100)/(002) und (110)/(012) zugeordnet wurden. Die in grün dargestellte Zuordnung wurde aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHCPK.1 von HCP gewonnen (siehe Kapitel 4.3.1). Linienpositionen von Linien mit zu kleinen Transmissionswerten wurden aus dem Spektrum TDCPBS.1 bestimmt (siehe Abbildung 5.4). Bei zu kleinen Transmissionswerten oder bei „angeschlagenen“ Linien ist der Fehler der Linienposition zu groß. Solche Linien sind für die Datenreduktion nicht geeignet. In Kapitel 2.2 wird beschrieben, wie der Transmissionswert einer Linie mit der relativen Unsicherheit ihrer Linienposition zusammenhängt. Für alle in dieser Arbeit zugeordneten Linien wurde ein entsprechender Wert der Unsicherheit der Linienposition berechnet. Im Spektrum TDCPAS.1 mit hohem Gesamtdruck, ist das Bandensystem $(100)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$ von HCP schwach zu erkennen.

Die FT-IR-Spektren der Abbildungen 5.5 und 5.6 wurden aufgezeichnet, um die Banden $(101)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ und $(003)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ zuzuordnen. Die beiden Terme (101) und (003) stehen, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, ebenfalls in einer Fermi-Resonanz zueinander. In dem Meßbereich von 3500–3950 cm^{-1} befinden sich mehrere starke CO_2 Banden (CO_2 entstand bei der Darstellung von DCP). Eine Zuordnung der gesuchten Übergänge von DCP gelang bisher noch nicht.

In Abbildung 5.7 werden die Banden der ersten Fermi-Resonanz-Triade (200)/(004)/(102) in der Form von Zuordnungskämmen dargestellt. Die unterschiedliche Strichlänge der Zacken der Zuordnungskämme soll dabei auf die zu höheren Wellenzahlen zunehmende Transmission der einzelnen Banden hinweisen. Die Lage der Bandenzentren wird explizit genannt. Das gleiche Transmissions-FT-IR-Spektrum ist in Abbildung 5.8 gezeigt. In diesem Meßbereich sind neben der Fermi-Resonanz-Triade (200)/(004)/(102) auch Übergänge zur gleichen Fermi-Resonanz-Triade mit einer einfach angeregten Knickschwingung ν_2 , nämlich (210)/(112)/(014), zugeordnet. Die Linien sind sehr schwach, und ihre Lage kann nur durch die Zuordnungskämme erahnt werden. Es war nicht möglich, Übergänge des intensitätsschwächsten Bandensystems $(014)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ zuzuordnen. Die Berechnung des Termwertes und die anschließende Auswertung werden in Kapitel 5.6 beschrieben.

Im Übersichtsspektrum in Abbildung 5.9 (Transmissionsspektrum ZTDCPJS.1) ist der Meßbereich von 5390–5690 cm^{-1} dargestellt. Die getroffenen Zuordnungen von vier Subbanden sind noch unvollständig. Bisher konnte nur die Zuordnung für die unteren Terme der IR-Übergänge auf der Basis von Kombinationsdifferenzen getroffen werden. Die Termwerte der oberen Niveaus liegen um 8000 cm^{-1} . Da die Dichte der Zustände zu größeren Wellenzahlen zunimmt, wird die Zuordnung der oberen Terme schwieriger. Zusätzlich erschwert wird diese durch das Auftreten von Resonanzpolyaden. Eine korrekte Zuordnung kann nur dann erfolgen, wenn Übergänge zu

allen Niveaus vorliegen.

5.2.2 Reihenentwicklungskonstanten von D¹²CP und D¹³CP

Die Reihenentwicklungskonstanten für D¹²CP sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgeführt. Die entsprechenden Konstanten für D¹³CP finden sich in den Tabellen 5.6 und 5.7. Die Berechnung dieser Konstanten ist in Kapitel 2.2 erläutert. Die aus den Werten dieser Tabellen berechneten \tilde{G}_c -Termwerte sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Zur Berechnung wurden alle Subbanden in den möglichen Kombinationen zu einem Term unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung benutzt. Die angegebenen \tilde{G}_c -Werte wurden dann durch eine gewichtete Mittelwertbildung erhalten.

Tabelle 5.3 \tilde{G}_c , berechnet als gewichteter Mittelwert aus den Tabellen 5.4–5.7

$(v_1 v_2 v_3)^{l_2}$	$\tilde{G}_c / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_c / \text{cm}^{-1}$
	D ¹² CP	D ¹³ CP
(010) ¹	524.652 451 3 (76)	518.341 891 9 (13)
(020) ⁰	1037.501 763 5 (31)	1025.611 478 (83)
(020) ²	1050.655 112 2 (96)	1038.103 507 (35)
(001) ⁰	1231.403 600 (42)	
(011) ¹	1756.829 00 (69)	
(030) ¹	1552.207 957 3 (49)	
(030) ³	1578.083 533 (39)	
(040) ⁰	2055.992 883 (14)	
(040) ²	2068.765 621 (69)	
(040) ⁴	2107.013 592 (38)	
(100) ⁰	2419.426 768 (29)	2388.470 66 (12)
(002) ⁰	2462.572 656 (27)	2422.825 057 (63)
(110) ¹	2935.071 259 (16)	
(012) ¹	2986.990 504 2 (61)	
(120) ⁰	3438.547 861 7 (69)	
(120) ²	3451.400 79 (15)	
(200) ⁰	4789.052 934 (32)	
(004) ⁰	4832.277 555 (27)	
(102) ⁰	4915.021 50 (16)	
(210) ¹	5293.803 002 (18)	
(112) ¹	5350.809 89 (23)	

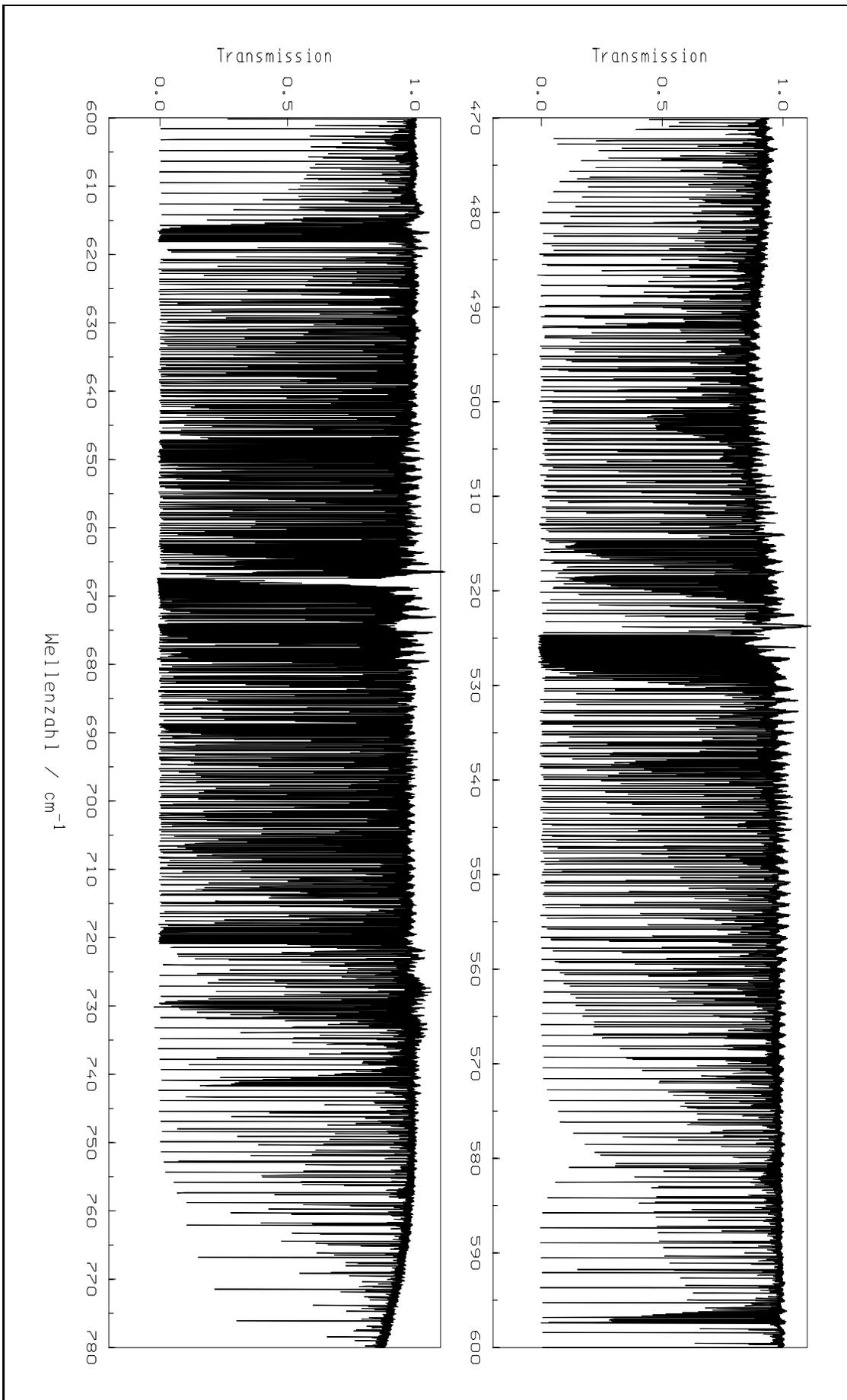


Abbildung 5.2 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZITDCPKS.1, Gesamtdruck 1.72 mbar) des ν_2 Bandensystems im Meßbereich von 400–780 cm^{-1} .

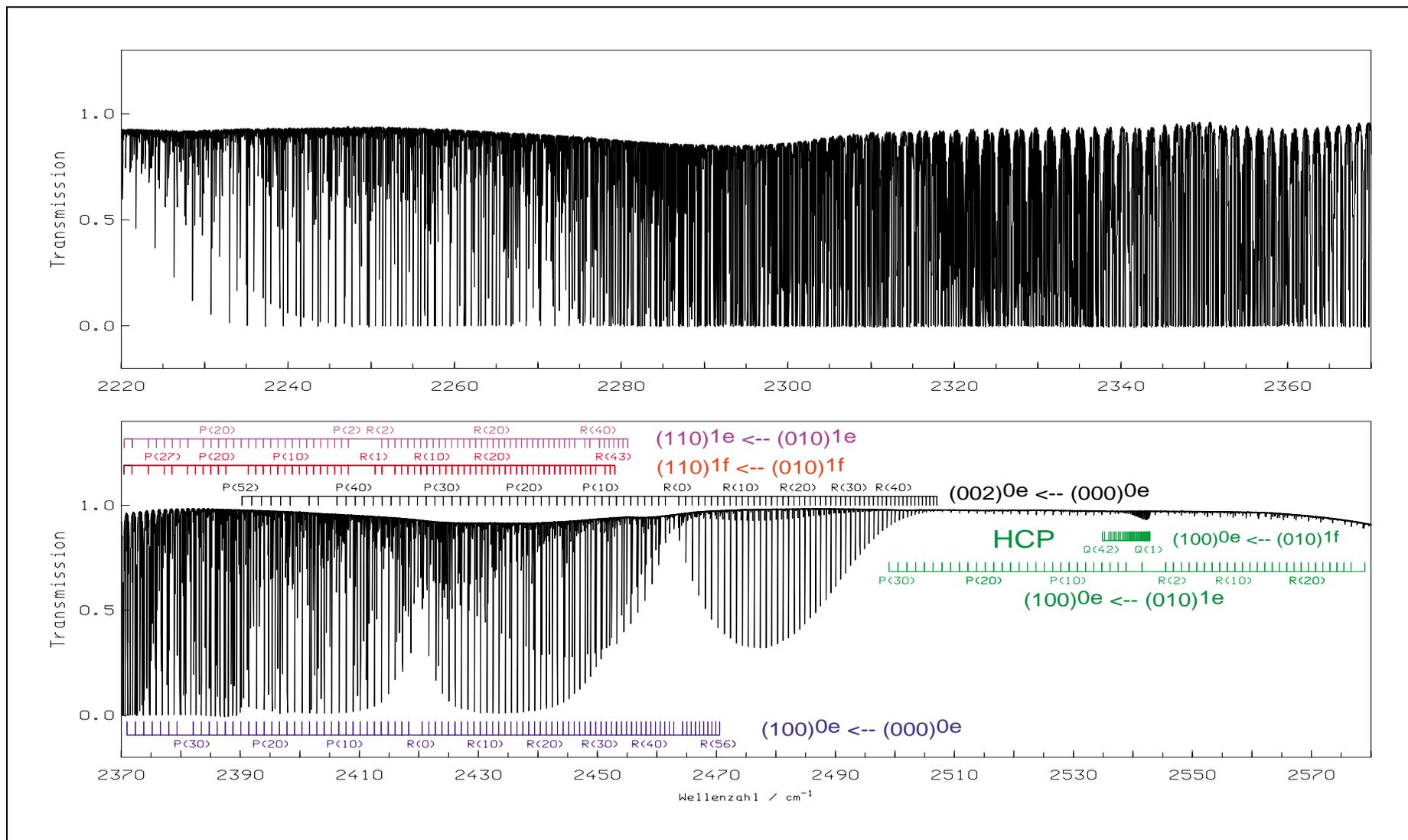


Abbildung 5.3 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (TDCPAS.1, Gesamtdruck 1.85 mbar) zur niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Diade aus dem Meßbereich von 2220–2580 cm^{-1} . Zu den fehlenden Zacken der Zuordnungskämme konnte die Zuordnung aufgrund von überlagerten Linien nicht erfolgen. Der obere Teil der Abbildung zeigt verschiedene Banden von CO_2 , die sich überlagern.

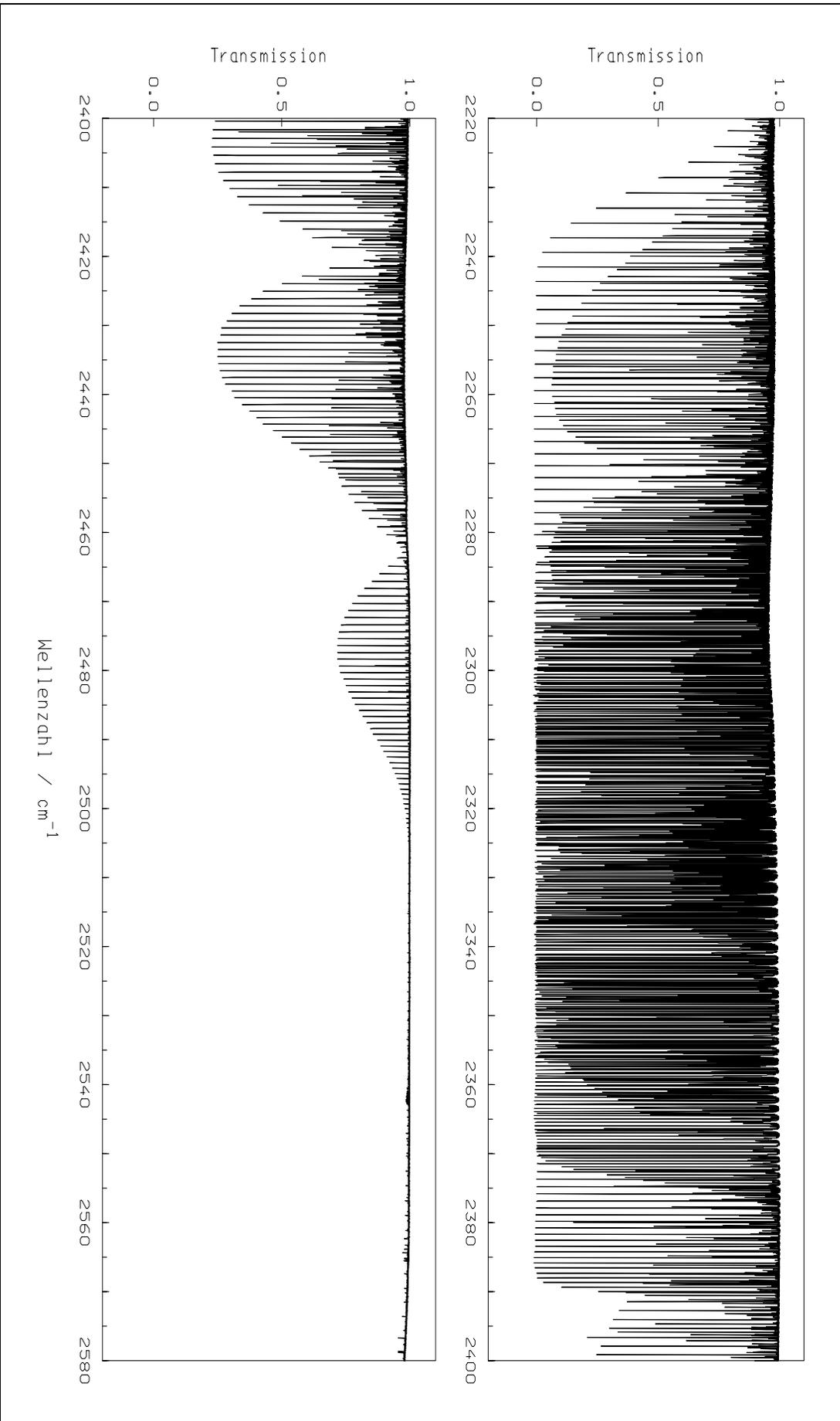


Abbildung 5.4 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (TDCPBS,1, Gesamtdruck 0.55 mbar) aus dem Bereich der niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Diade. Dieses Spektrum wurde aufgenommen, um Linien der Bande $(100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ mit sehr kleinen Transmissionswerten zu bestimmen.

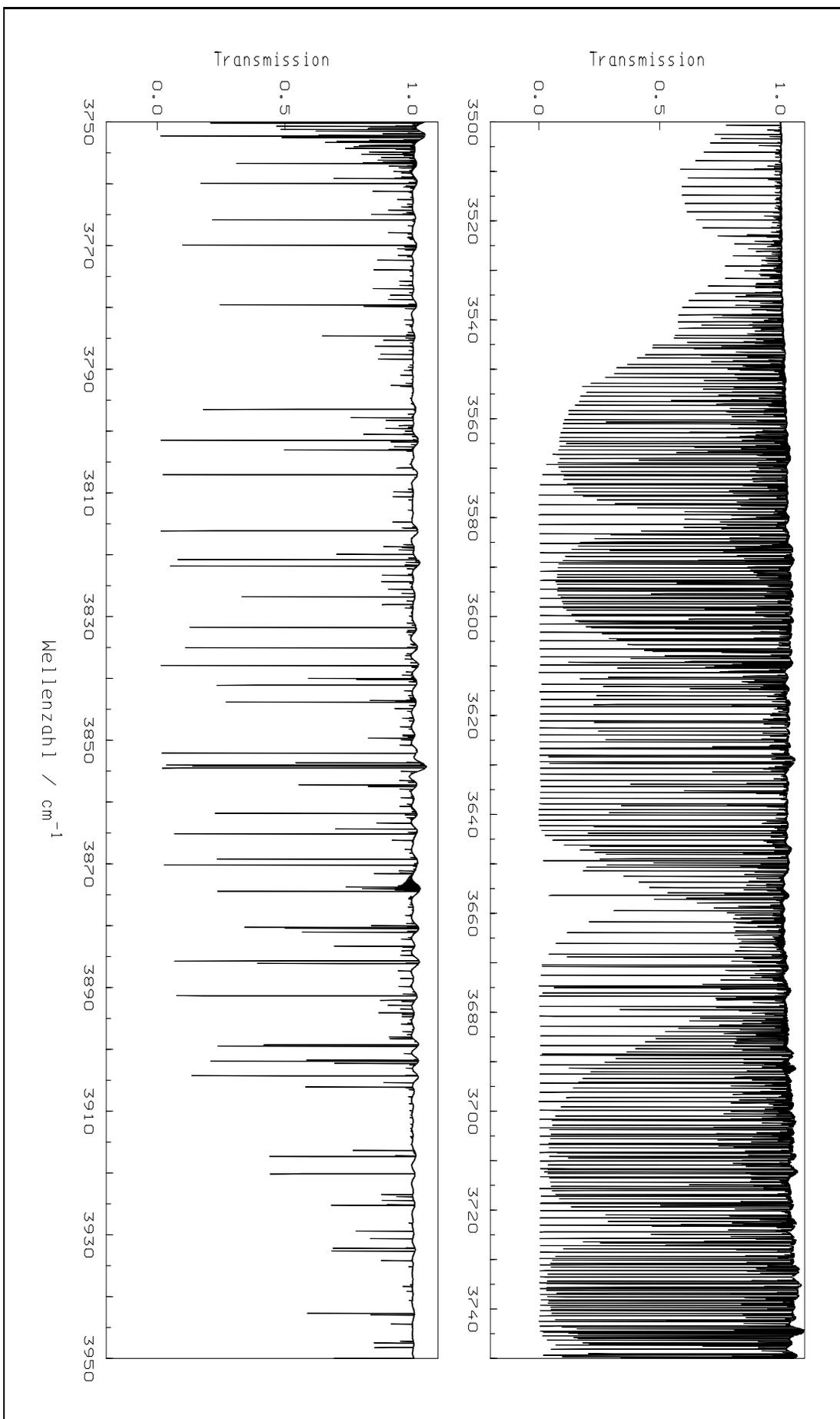


Abbildung 5.5 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZITDCPGS.1, Gesamtdruck 2.0 mbar) der $\nu_1 + \nu_3$ Bandensysteme. Die in diesem Bereich vermuteten DCP-Banden (101)^{0e} ← (000)^{0e} und (003)^{0e} ← (000)^{0e} konnten nicht zugeordnet werden.

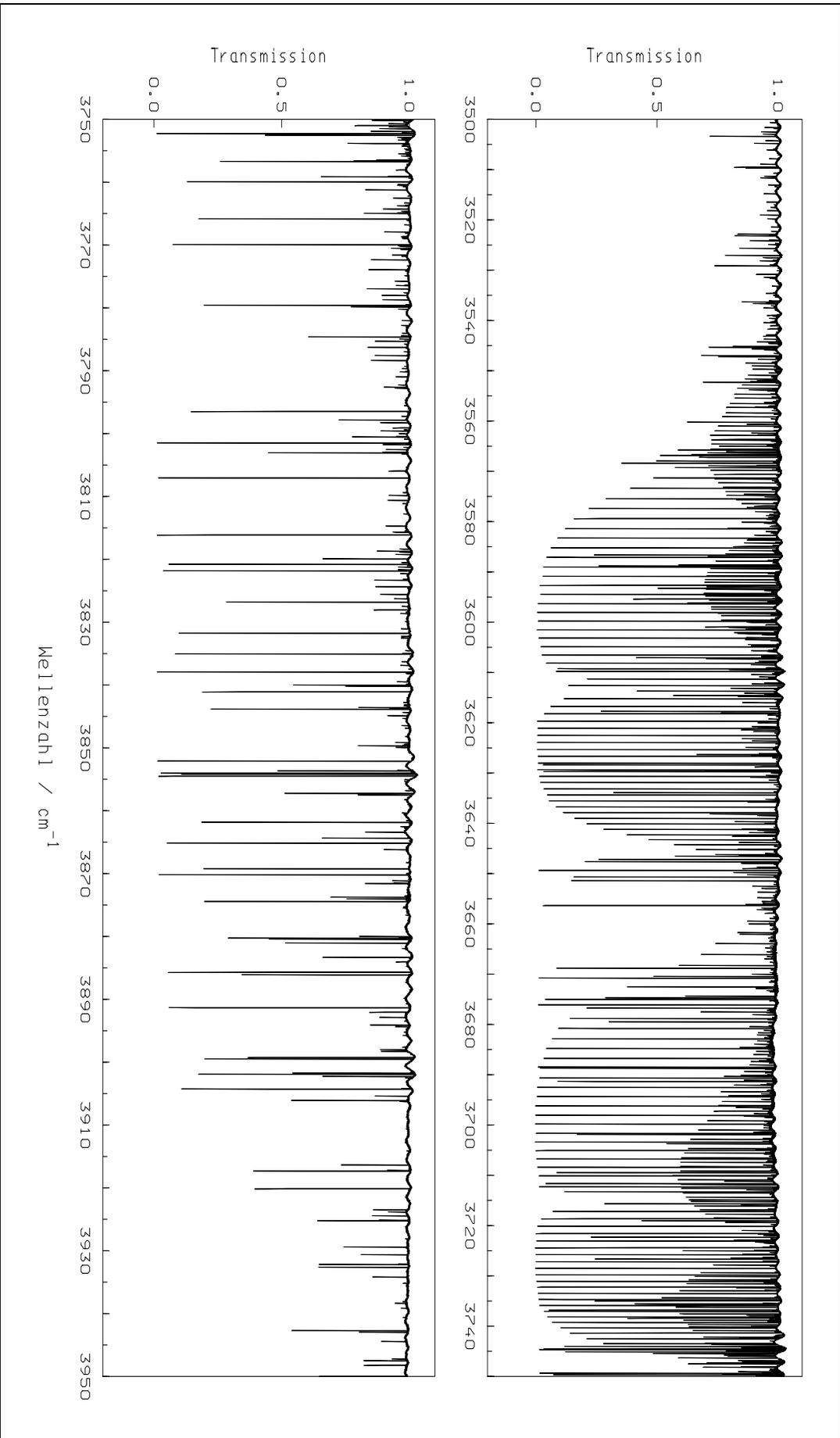


Abbildung 5.6 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZTDCPFS.1, Gesamtdruck 0.28 mbar) der $\nu_1 + \nu_3$ Bandensysteme. Der Meßbereich entspricht Abbildung 5.5, allerdings wurde mit einem geringeren Gesamtdruck gemessen, um auch Linien mit sehr kleinen Transmissionswerten auswerten zu können. Dabei handelt es sich aber nur um CO_2 .

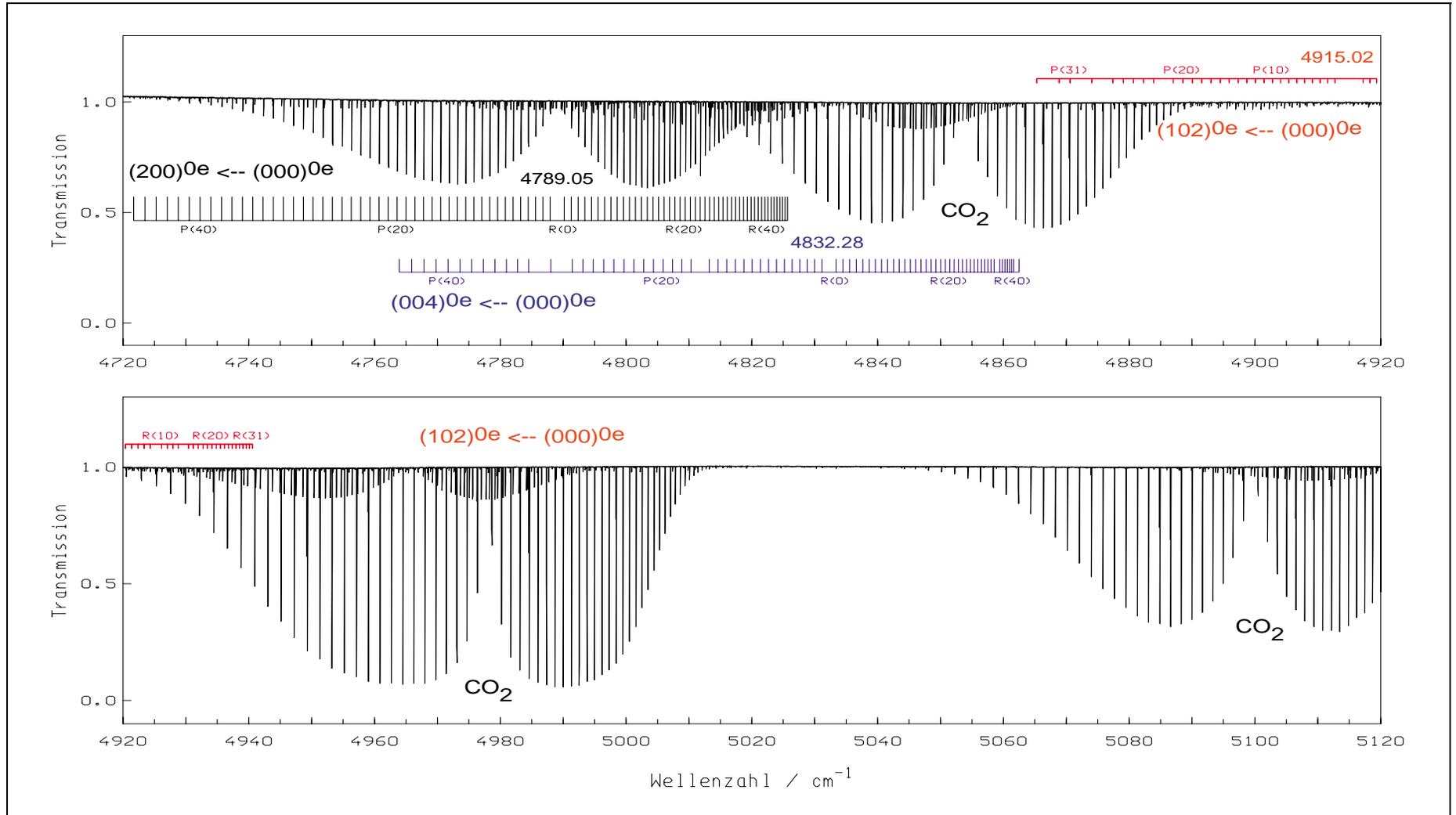


Abbildung 5.7 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPDS.1, Gesamtdruck 3.64 mbar) zum $\nu_1 + \nu_3$ Bandensystem von DCP. Der gemessene Bereich zeigt die drei Bandensysteme der niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Triade (200)/(004)/(102). Die unterschiedliche Strichlänge der Zuordnungskämme repräsentiert die zu höheren Wellenzahlen ansteigende Transmission der einzelnen Banden.

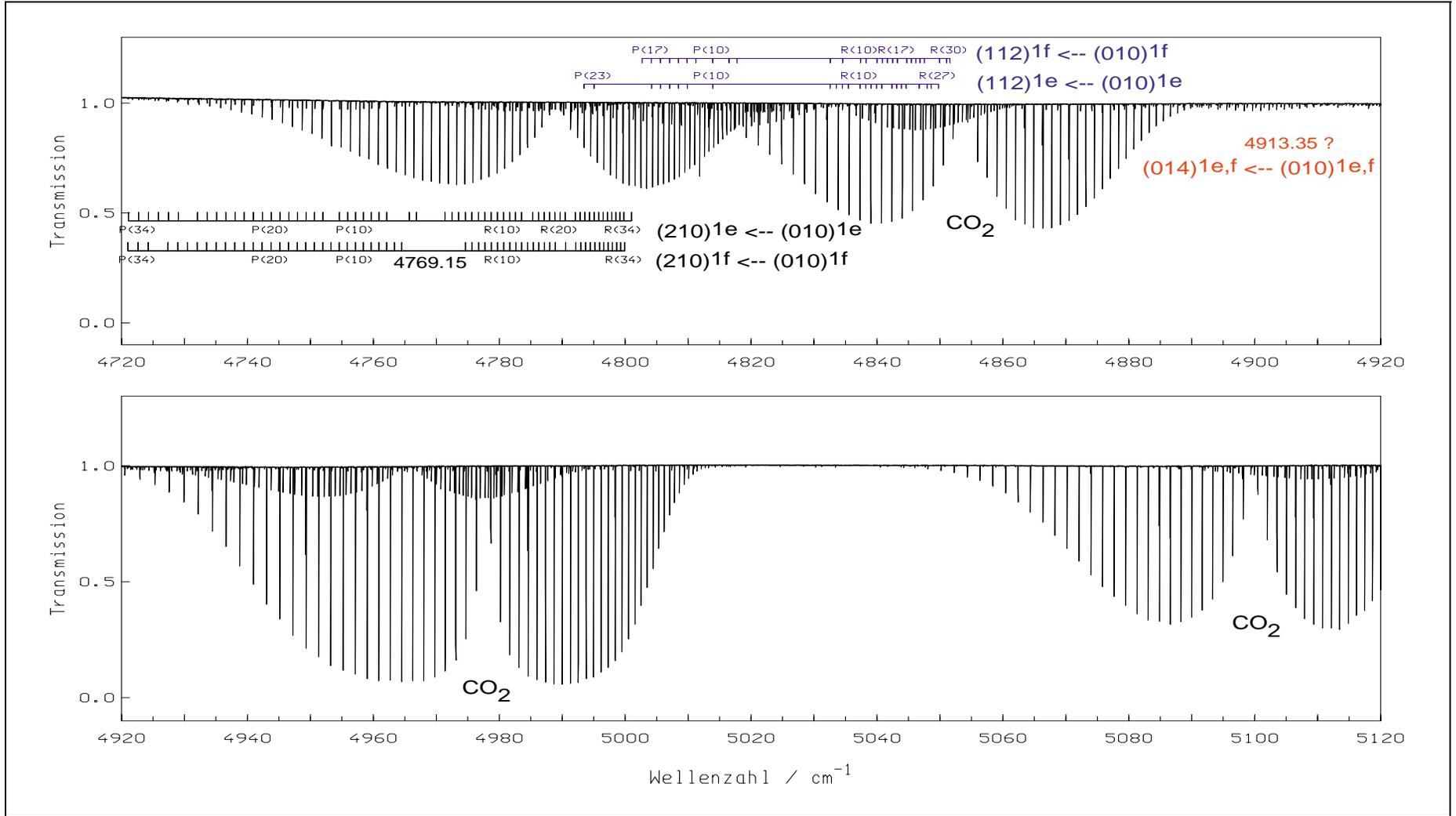


Abbildung 5.8 Die Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPDS.1, Gesamtdruck 3.64 mbar) zum $\nu_1 + \nu_3$ Bandensystem von DCP entspricht derjenigen aus Abbildung 5.7. Der gemessene Bereich zeigt zwei der drei Bandensysteme der Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) mit einfach angeregter Knickschwingung. Die unterschiedliche Strichlänge der Zuordnungskämme repräsentiert die zu höheren Wellenzahlen abnehmende Transmission der einzelnen Banden. Die dritte Bande (014)^{1e,f} ← (010)^{1e,f} wurde nicht beobachtet. Die Lage des angegebenen Bandenzentrums wurde berechnet und ist in Abbildung 5.14 angegeben.

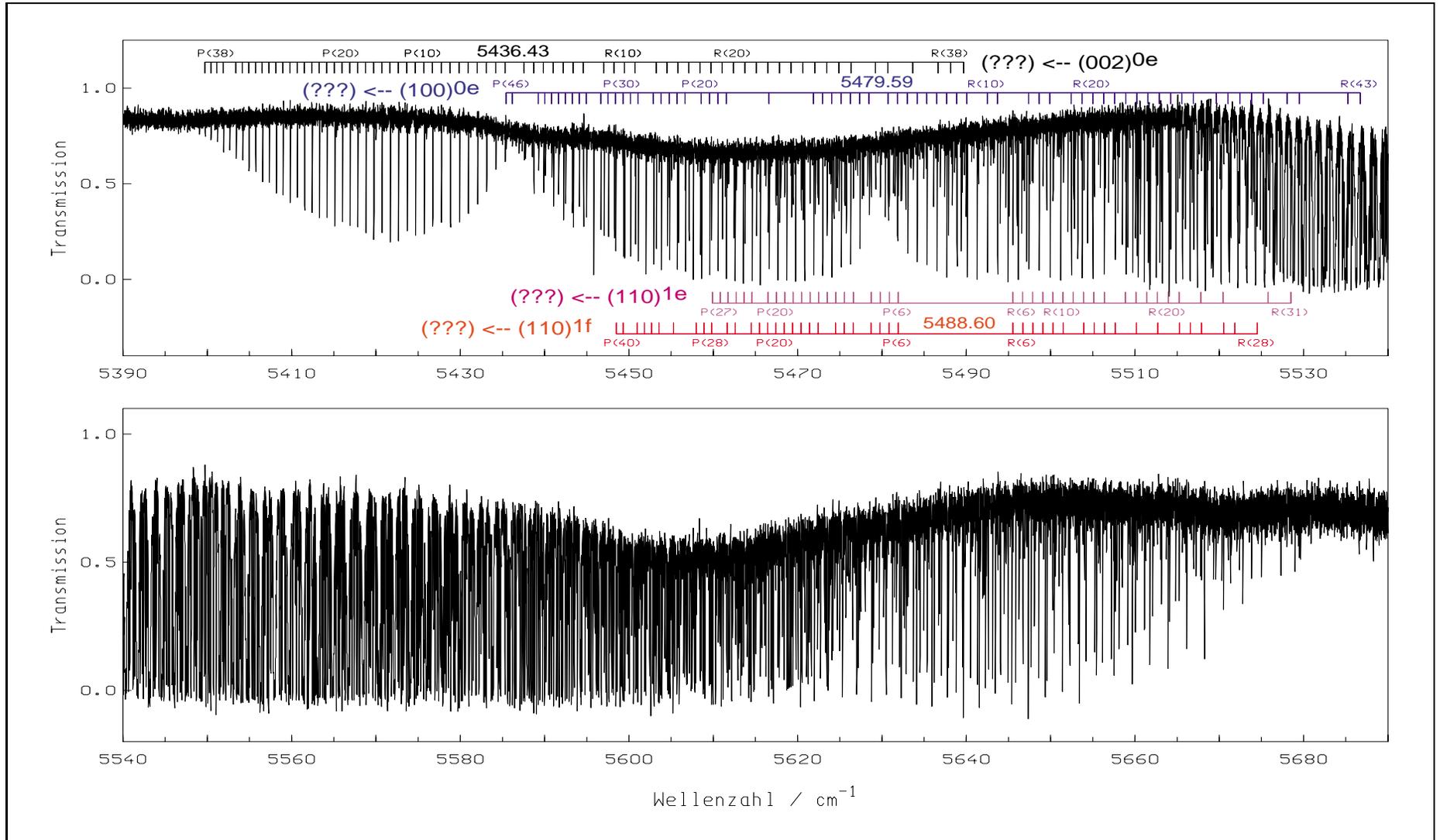


Abbildung 5.9 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPJS.1, Gesamtdruck 3.0 mbar) von DCP aus dem Bereich über 5000 cm^{-1} . Bei den vier zugeordneten Bandensystemen sind bisher nur die unteren Niveaus der Infrarotabsorptionsübergänge bestimmt worden. Die Lage der Bandenzentren ν_0 ist angegeben.

Tabelle 5.4 Spektroskopische Reihenenwicklungs konstanten in $J(J+1)$ für P- und R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von DCP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	B''_{ps} / cm^{-1}	B'_s / cm^{-1}	D''_{ps} / 10^{-7} cm^{-1}	D'_{ps} / 10^{-7} cm^{-1}	\tilde{H}''_{ps} / 10^{-13} cm^{-1}	\tilde{H}'_{ps} / 10^{-13} cm^{-1}	I''_{ps} / 10^{-16} cm^{-1}	I'_{ps} / 10^{-16} cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
(010) ^{1e} ← (000) ^{0e}	524.6524522 (67)	0.56653734 (22)	0.56688485 (21)	4.7700 (11)	4.8213 (11)	0.97 (18)	1.04 (18)			1.92	115
(020) ^{0e} ← (010) ^{1e}	512.849312 (11)	0.56688384 (37)	0.56876476 (37)	4.7976 (56)	6.6707 (55)	-17.432 (32)	12.6 (31)	4.43 (60)	17.48 (57)	3.35	94
(020) ^{2e} ← (010) ^{1e}	526.002678 (12)	0.56688496 (22)	0.56868180 (24)	4.81940 (96)	3.2083 (23)		-27.4 (15)		-13.51 (36)	4.02	91
(020) ^{2f} ← (010) ^{1f}	526.0026844 (56)	0.56838062 (15)	0.56868198 (15)	4.885559 (62)	4.93072 (58)			15.885 (39)		2.89	98
(030) ^{1e} ← (020) ^{0e}	514.706228 (17)	0.56876581 (53)	0.56835515 ()	6.6902 (48)	5.6400 (45)	23.02 (18)	41.3 (12)			6.08	90
(030) ^{1e} ← (020) ^{2e}	501.552871 (14)	0.56868086 (70)	0.56835396 (69)	3.192 (14)	5.626 (15)	-5.22 (87)	37.2 (97)			4.28	56
(030) ^{1f} ← (020) ^{2f}	501.552897 (17)	0.56868243 (37)	0.57137398 (37)	4.9350 (21)	5.8009 (29)		-35.0 (13)			5.03	63
(030) ^{3e} ← (020) ^{2e}	527.428478 (19)	0.56868028 (53)	0.56967964 (57)	3.1688 (63)	4.3035 (84)		-89.7 (51)		16.0 (12)	4.61	69
(030) ^{3f} ← (020) ^{2f}	527.428358 (18)	0.56868158 (29)	0.56968100 (32)	4.9285 (12)	4.3536 (27)		37.6 (15)		-0.64 (31)	5.21	74
(040) ^{0e} ← (030) ^{1e}	503.784890 (45)	0.5683537 (11)	0.5710222 (12)	5.587 (12)	10.68 (23)		273. (19)			10.10	46
(040) ^{2e} ← (030) ^{1e}	516.557642 (80)	0.5683529 (25)	0.5709198 (27)	5.591 (35)	0.189 (46)		-327. (25)			17.89	42
(040) ^{2e} ← (030) ^{3e}	490.681322 (98)	0.5696643 (48)	0.5709103 (52)	4.229 (61)	0.327 (71)		35.3 (54)			27.65	27
(040) ^{2f} ← (030) ^{1f}	516.557647 (45)	0.5713740 (14)	0.5709238 (14)	5.819 (16)	5.762 (18)					12.47	51
(040) ^{2f} ← (030) ^{3f}	490.681912 (86)	0.569679 (38)	0.5709223 (40)	4.352 (35)	5.779 (38)					23.66	30
(040) ^{4e} ← (030) ^{3e}	528.930097 (51)	0.5696832 (15)	0.5706285 (14)	4.375 (27)	4.533 (21)	-59. (25)	35.2 (90)	27.4 (90)		11.42	55
(040) ^{4f} ← (030) ^{3f}	528.930062 (42)	0.5696818 (10)	0.5706290 (98)	4.401 (17)	4.4842 (96)		114. (19)	-29.6 (68)		9.50	51
(001) ^{0e} ← (010) ^{1e}	706.751132 (19)	0.56688433 (63)	0.56367775 (66)	4.8081 (49)	4.7606 (48)					6.49	56
(011) ^{1e} ← (001) ^{0e}	525.424853 (15)	0.56367854 (40)	0.56400108 (39)	4.7748 (27)	4.8248 (27)					6.20	71
(011) ^{1e} ← (020) ^{0e}	719.329041 (84)	0.5685895 (94)	0.5637582 (14)	-9.13 (68)	-12.6 (11)	8067. (2600)				11.23	13
(100) ^{0e} ← (000) ^{0e}	2419.426768 (29)	0.56653768 (77)	0.56264096 (76)	4.7711 (34)	4.9575 (35)		-8.03 (32)			12.91	88
(002) ^{0e} ← (000) ^{0e}	2462.572656 (27)	0.56653699 (50)	0.56132976 (52)	4.7657 (14)	4.5367 (19)		7.81 (31)			12.28	101
(110) ^{1e} ← (010) ^{1e}	2410.418816 (34)	0.56688485 (82)	0.56318233 (81)	4.8212 (30)	4.9475 (29)					15.78	77
(110) ^{1f} ← (010) ^{1f}	2410.418840 (29)	0.5683814 (10)	0.56469692 (98)	4.8936 (73)	5.0044 (66)					11.99	60
(012) ^{1e} ← (010) ^{1e}	2462.338049 (50)	0.5668822 (20)	0.5614746 (19)	4.805 (18)	4.642 (16)					20.11	60
(012) ^{1f} ← (010) ^{1f}	2462.338123 (50)	0.5683790 (15)	0.5630573 (15)	4.880 (11)	4.6993 (96)					18.61	60
(120) ^{0e} ← (020) ^{0e}	2401.046103 (71)	0.5687597 (34)	0.5651908 (33)	6.606 (34)	6.739 (31)					21.15	37
(120) ^{2e} ← (020) ^{2e}	2400.74577 (11)	0.5686606 (33)	0.5651065 (32)	3.120 (23)	3.130 (22)					30.80	33
(120) ^{2f} ← (020) ^{2f}	2400.74590 (15)	0.5687169 (46)	0.56515888 (46)	5.219 (38)	5.251 (37)					35.46	35
(200) ^{0e} ← (000) ^{0e}	4789.052934 (32)	0.56653838 (66)	0.55915558 (68)	4.7787 (23)	5.0471 (31)	-25.38 (59)				13.38	87
(004) ^{0e} ← (000) ^{0e}	4832.277555 (27)	0.56653796 (62)	0.55664613 (65)	4.7750 (27)	4.5921 (38)	19.38 (89)				10.64	71
(102) ^{0e} ← (000) ^{0e}	4915.02150 (16)	0.5665847 (42)	0.5564625 (43)	4.755 (37)	4.509 (39)					49.67	53
(210) ^{1e} ← (010) ^{1e}	4769.150520 (63)	0.5668827 (17)	0.5597848 (17)	4.801 (12)	4.917 (12)					20.39	50
(210) ^{1f} ← (010) ^{1f}	4769.150428 (75)	0.5683751 (19)	0.56130037 (19)	4.833 (13)	4.945 (13)					22.70	50
(112) ^{1e} ← (010) ^{1e}	4826.15755 (15)	0.5668501 (15)	0.5568936 (51)	4.439 (67)	4.514 (59)					26.74	22
(112) ^{1f} ← (010) ^{1f}	4826.15701 (31)	0.5684431 (15)	0.558614 (15)	6.64 (29)	6.39 (26)					56.08	26

σ Standardabweichung des Fits. # Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge. Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang J angegeben.

Tabelle 5.5 Spektroskopische Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für Q -Zweige im FT-IR-Spektrum von $D^{12}CP$.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	$\Delta B_{ps}''$ / 10^{-3}cm^{-1}	ΔD_{ps} / 10^{-8}cm^{-1}	$\Delta \tilde{H}_{ps}$ / 10^{-14}cm^{-1}	$\Delta \tilde{I}_{ps}$ / 10^{-16}cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
(010) ^H ← (000) ^{0e}	524.652 390 (54)	1.843 876 (85)	1.2135 (45)	6.48 (45)		4.93	54
(020) ^{0e} ← (010) ^H	512.849 360 (16)	0.384 14 (13)	17.941 (29)	361. (17)		2.34	25
(020) ^{2e} ← (010) ^H	526.002 693 (16)	0.300 66 (14)	-16.763 (33)	-232. (27)		3.32	37
(020) ^{2f} ← (010) ^{1e}	526.002 648 (11)	1.156 50 (44)	6.1 (12)		-14.94 (71)	0.77	44
(030) ^{1e} ← (020) ^{2f}	501.552 876 (17)	-0.327 48 (16)	7.072 (37)	474. (31)	-2.92 (77)	3.83	38
(030) ^H ← (020) ^{0e}	514.706 243.1 (78)	2.608 532 (86)	-8.869 (22)	-611. (20)	-13.71 (54)	2.07	38
(030) ^H ← (020) ^{2e}	501.552 882 (27)	.691 91 (27)	25.753 (72)	-240.9 (66)	18.62 (19)	5.70	40
(030) ^{3e} ← (020) ^{2f}	527.428 321 (23)	0.997 03 (16)	-5.699 (24)	-355. (10)		5.93	32
(030) ^{3f} ← (020) ^{2e}	527.428 462 (13)	0.999 445 (15)	11.342 (43)	518. (46)	16.7 (15)	2.60	31
(040) ^{0e} ← (030) ^H	503.784 912 (69)	-0.351 31 (89)	49.09 (32)	3307. (32)		6.08	18
(040) ^{2e} ← (030) ^H	516.557 65 (12)	-0.451 11 (15)	-54.62 (40)			13.74	15
(040) ^{2f} ← (030) ^{1e}	516.557 654 (44)	2.569 22 (45)	1.13 (12)	-327. (86)		7.08	26
(040) ^{4e} ← (030) ^{3f}	528.930 066 (38)	0.945 086 (53)	0.95 (21)	-1016. (29)	30. (12)	4.68	25
(040) ^{4f} ← (030) ^{3e}	528.930 158 (45)	0.944 212 (43)	1.17 (11)	327. (71)		7.10	24
(040) ^{2e} ← (030) ^{3f}	490.682 31 (13)	1.236 3 (10)	-42.274 (20)	-4671. (100)		21.30	25
(040) ^{2f} ← (030) ^{3e}	490.682 494 (82)	1.238 57 (47)	13.13 (53)			16.64	18
(011) ^H ← (001) ^{0e}	525.424 877 (29)	1.863 72 (46)	0.91 (15)			3.73	13
(011) ^H ← (020) ^{2e}	719.326 59 (31)	-3.224 5 (48)	-20.25 (21)	-4681. (2800))		3.73	13
(001) ^{0e} ← (010) ^H	706.751 323.2 (61)	-4.702 927 (31)	-1.1844 (27)			16.15	13

 σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang J angegeben.

Tabelle 5.6 Spektroskopische Reihementwicklungs konstanten in $J(J+1)$ für P- und R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von D¹³CP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm ⁻¹	B_{ps}'' / cm ⁻¹	B_{ps}' / cm ⁻¹	\tilde{D}_{ps}'' / 10 ⁻⁷ cm ⁻¹	\tilde{D}_{ps}' / 10 ⁻⁷ cm ⁻¹	σ / 10 ⁻⁵	#
(010) ^{1e} ← (000) ^{0e}	518.341 891 3 (52)	0.547 962 89 (13)	0.548 209 36 (13)	4.480 45 (80)	4.523 49 (79)	2.24	77
(020) ^{0e} ← (010) ^{1e}	507.269 587 (40)	0.548 208 4 (12)	0.549 911 19 (12)	4.517 (10)	6.22 9 (11)	13.07	48
(020) ^{2r} ← (010) ^{1r}	519.761 618 (30)	0.549 629 1 (11)	0.549 830 3 (11)	4.603 9 (80)	4.637 8 (78)	12.43	55
(020) ^{2e} ← (010) ^{1e}	519.761 456 (55)	0.548 210 2 (17)	0.549 829 4 (18)	4.520 (18)	3.033 (20)	17.79	50
(100) ^{0e} ← (000) ^{0e}	2388.470 66 (12)	0.547 968 4 (35)	0.543 484 9 (37)	4.583 (41)	4.948 2 (45)	24.14	35
(002) ^{0e} ← (000) ^{0e}	2422.825 057 (63)	0.547 962 3 (24)	0.543 869 0 (23)	4.480 (23)	4.053 (21)	24.08	49

σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang B angegeben.

Tabelle 5.7 Spektroskopische Reihementwicklungs konstanten in $J(J+1)$ für Q-Zweige im FT-IR-Spektrum von D¹³CP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm ⁻¹	$\Delta \tilde{B}_{ps}$ / 10 ⁻³ cm ⁻¹	$\Delta \tilde{D}_{ps}$ / 10 ⁻⁸ cm ⁻¹	$\Delta \tilde{H}_{ps}$ / 10 ⁻¹⁴ cm ⁻¹	σ / 10 ⁻⁵	#
(010) ^{1r} ← (000) ^{0e}	518.341 895 (12)	1.663 338 (42)	1.038 7 (27)		4.67	47
(020) ^{0e} ← (010) ^{1r}	507.269 556 (27)	0.028 701 (18)	16.61 2 (26)		4.07	21
(020) ^{2e} ← (010) ^{1r}	519.761 568 (84)	-0.200 73 (56)	-16.098 (95)	-530. (44)	16.52	30
(020) ^{2r} ← (010) ^{1e}	519.761 661 (29)	1.617 65 (23)	0.844 (50)	-76. (27)	7.12	28

σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.

Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang B angegeben.

5.2.3 Darstellung und Beschreibung von Q-Zweigen des Moleküls DCP

Für DCP wurden mehr Übergänge gemessen als für HCP. Das lag an der vorhandenen Erfahrung mit HCP und auch daran, daß die White-Typ-Meßzelle des BRUKER IFS 120 HR mit großer Weglänge benutzt wurde. Um einen Eindruck der hohen Auflösung der Messungen zu geben, sollen einige Q-Zweige mit ihren Zuordnungen dargestellt werden. In Abbildung 5.10 sind Q-Zweige aus dem Spektralbereich um die fundamentale Knickschwingung ν_2 gezeigt. Das IR-Spektrum ist sehr dicht, und die abgebildeten Q-Zweige sind alle überlagert. Die Zuordnungen waren aufgrund der hohen Auflösung und des guten Signal-Rausch-Verhältnisses durchzuführen. Die Darstellung der Q-Zweige in Abbildung 5.10 wirkt noch etwas gedrängt, weil die fundamentale Q-Zweig-Bande der ν_2 auf einer Seite abgebildet werden sollte, um zu zeigen, wie viele andere Subbanden von DCP sich unter ihr verbergen. Das komplette Übersichtsspektrum ist im Anhang A abgebildet. Der Q-Zweig $(011)^{1f} \leftarrow (001)^{0e}$ konnte nur bis $J = 17$ zugeordnet werden, weil er mit den sehr starken Q-Zweigen $(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ der zweifach angeregten Knickschwingung ν_2 überlappt. Übergänge zur dreifach angeregten Knickschwingung, dargestellt durch die blau gekennzeichneten Zuordnungskämme, sind ebenfalls deutlich zu erkennen. Selbst Übergänge mit vierfacher Anregung der ν_2 zeigen noch recht starke Linien. Daher wurde angenommen, daß auch Übergänge zu $\nu_2 = 5$ vorhanden sein müssten. Als Kandidat für eine Bande zu $\nu_2 = 5$ kam anfangs ein Q-Zweig bei 507.27 cm^{-1} in Frage. Zu diesem Zeitpunkt waren noch keine entsprechenden P/R-Linien bekannt. Aufgrund der rechteckigen Form des Q-Zweiges war auch nicht klar wo der Bandenursprung liegt. Nachdem aber mit der Zuordnung für $D^{13}CP$ begonnen wurde, stellte sich heraus, daß es sich bei dem Q-Zweig bei 507.27 cm^{-1} um Übergänge der Bande $(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1f}$ von $D^{13}CP$ handelte. Eine Abbildung des Q-Zweiges bei 507.27 cm^{-1} kann dem Übersichtsspektrum des Anhangs A entnommen werden. Eine rechteckige Form weist auch der gleiche Q-Zweig bei $D^{12}CP$ auf (siehe Abbildung 5.11, oberes Bild). Die rechteckige Form kommt dadurch zustande, daß es einen Bandenkopf gibt. In einem Bandenkopf kehrt sich die Laufrichtung der Linien um. Im Kapitel 8 zur FT-IR Emissionsspektroskopie sind in den Abbildungen 8.3 und 8.4 verschiedene Q-Zweige von HCP mit einem Bandenkopf dargestellt. Im unteren Bild von Abbildung 5.11 sind die Banden $(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e,f}$ aufgeführt. In schwarz ist das IR-Spektrum ZTDCPKS.1 und in rot das IR-Spektrum ZTDCPL.1 abgebildet. Man sieht, daß die Zuordnung der Q-Zweige nicht aus dem IR-Spektrum mit niedrigerem Gesamtdruck ZTDCPL.1 stattfinden konnte.

Zur Bestimmung von Linienpositionen aus der Bande $(020)^{0e} \leftarrow (010)^{1f}$ wurde das IR-Spektrum ZTDCPL.1, mit niedrigerem Gesamtdruck in der Meßzelle, benutzt. In Abbildung 5.12 sind die beiden Q-Zweig Bandensysteme $(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2e,f}$ und $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$ von $D^{12}CP$ dargestellt.

Die nächste Abbildung 5.13 zeigt zwei Q-Zweige, die etwa 150 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind als die anderen zugeordneten Q-Zweige von DCP. Damit liegen die Übergänge ganz in der Nähe der fundamentalen Knickschwingung von HCP. Linien beider Moleküle sind in diesem Bereich überlagert. Die Zuordnung konnte nur erfolgen, weil bereits Übergänge zu unteren und oberen Niveaus der beiden Q-Zweige $(001)^{0e} \leftarrow (010)^{1f}$ und $(011)^{1f} \leftarrow (020)^{0e}$ gemessen wurden. Aus den entsprechenden Parametern der LINC-Fits konnten sehr genaue Linienpositionen berechnet werden, die dann auch im IR-Spektrum zugeordnet werden konnten.

Die in Tabelle 5.8 angegebenen Konstanten wurden in einem globalen Fit mit dem effektiven Hamiltonian, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bestimmt. In diesem globalen Fit sind ebenfalls alle komplett gemessenen Fermi-Resonanz-Systeme eingeschlossen. Im einzelnen sind dies die Systeme $(100)/(002)$, $(110)/(012)$, $(200)/(004)/(102)$ und das Niveau (120) . Das letztere steht

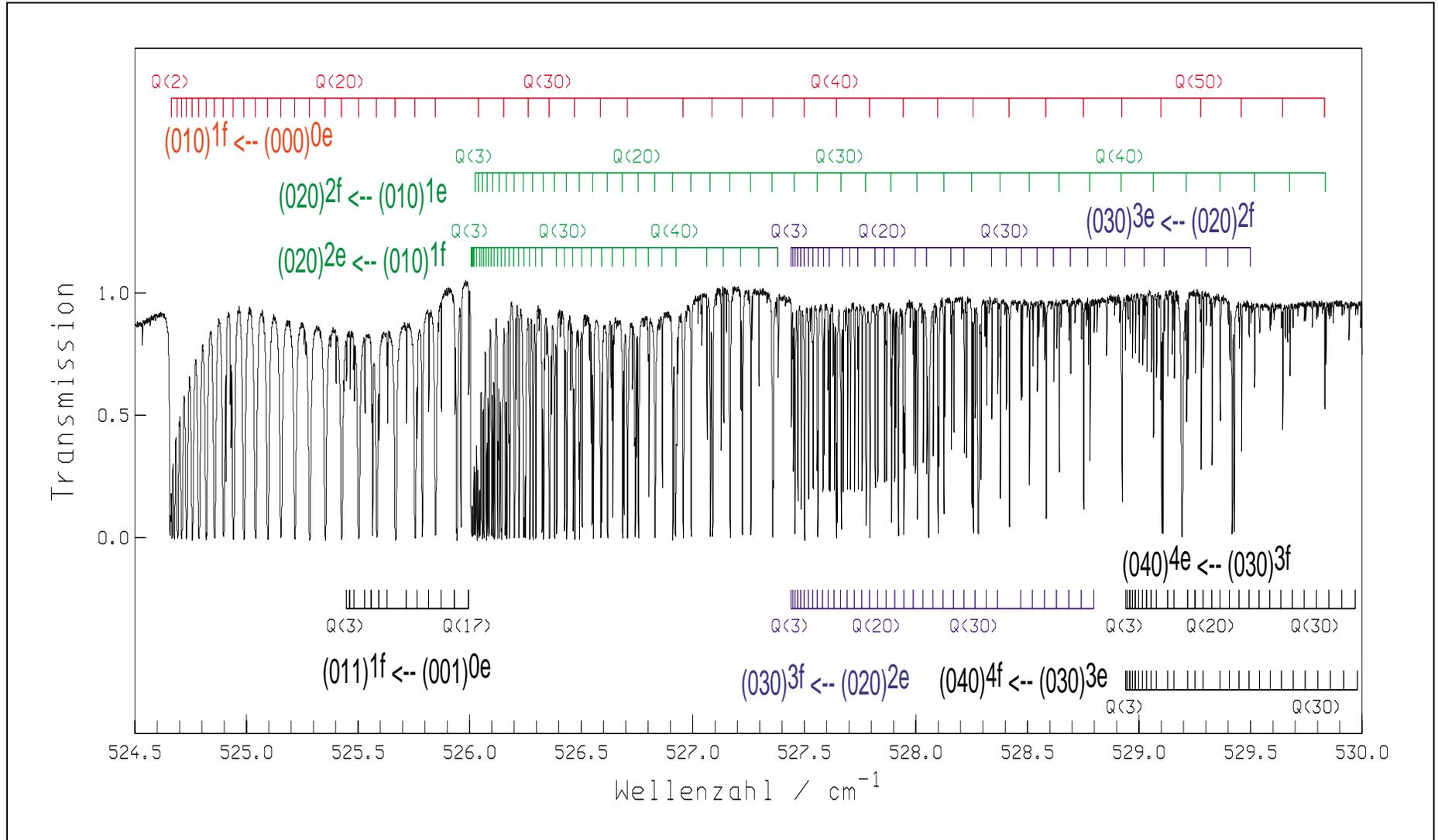


Abbildung 5.10 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP aus dem Spektrum ZTDCPKS.1 (Gesamtdruck: 1.72 mbar, Auflösung: 0.00189 cm⁻¹, Dopplerlinienbreite 0.0010 cm⁻¹).

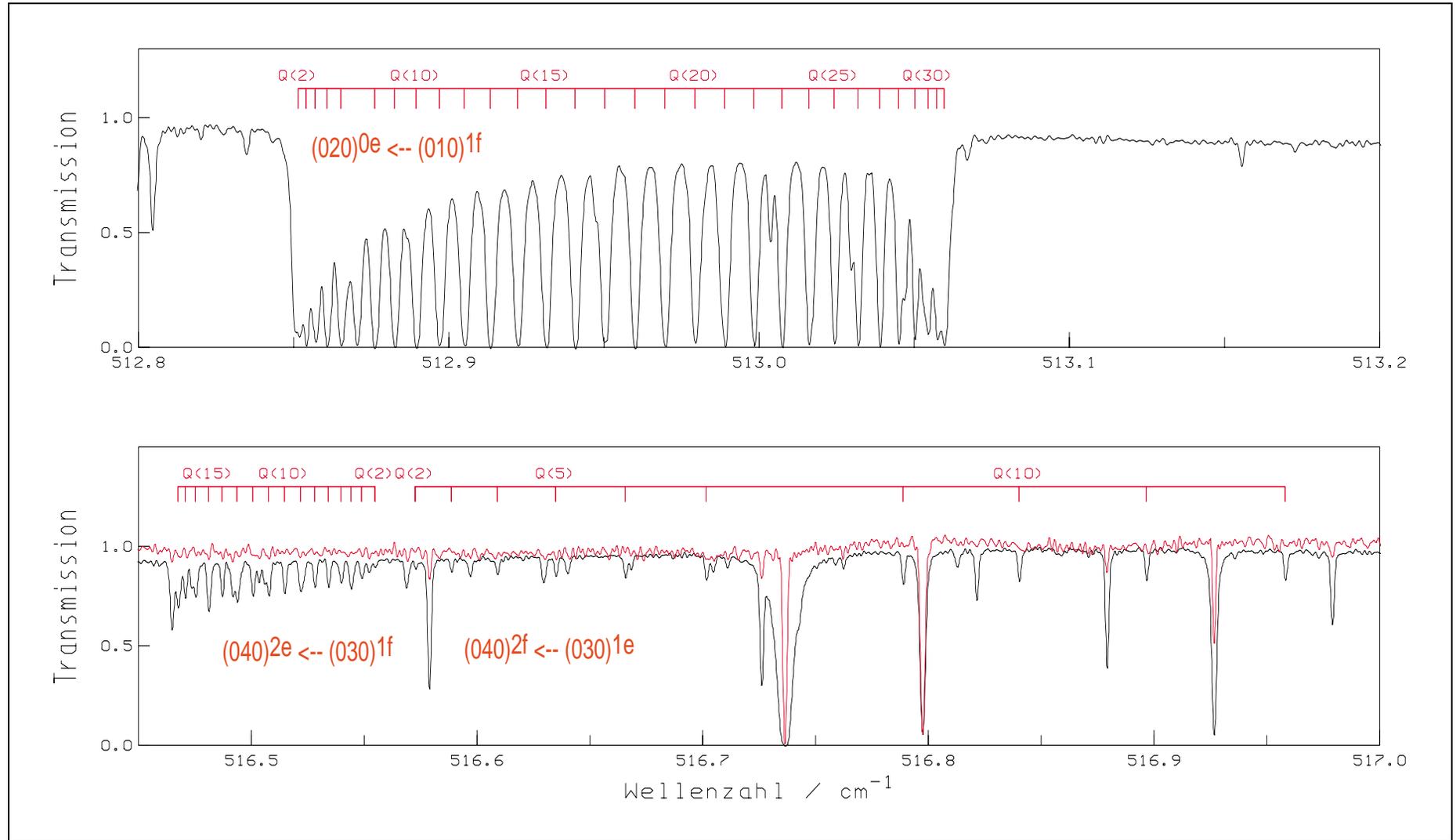


Abbildung 5.11 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP. Das in rot abgebildete FT-IR-Spektrum entspricht dem Spektrum ZTD-CPL.1 (Gesamtdruck: 0.156 mbar, Auflösung: 0.00189 cm⁻¹, Dopplerradienbreite 0.0010 cm⁻¹). In schwarz ist das Spektrum ZTD-CPKS.1 dargestellt (Gesamtdruck: 1.72 mbar, Auflösung: 0.00189 cm⁻¹, Dopplerradienbreite 0.0010 cm⁻¹).

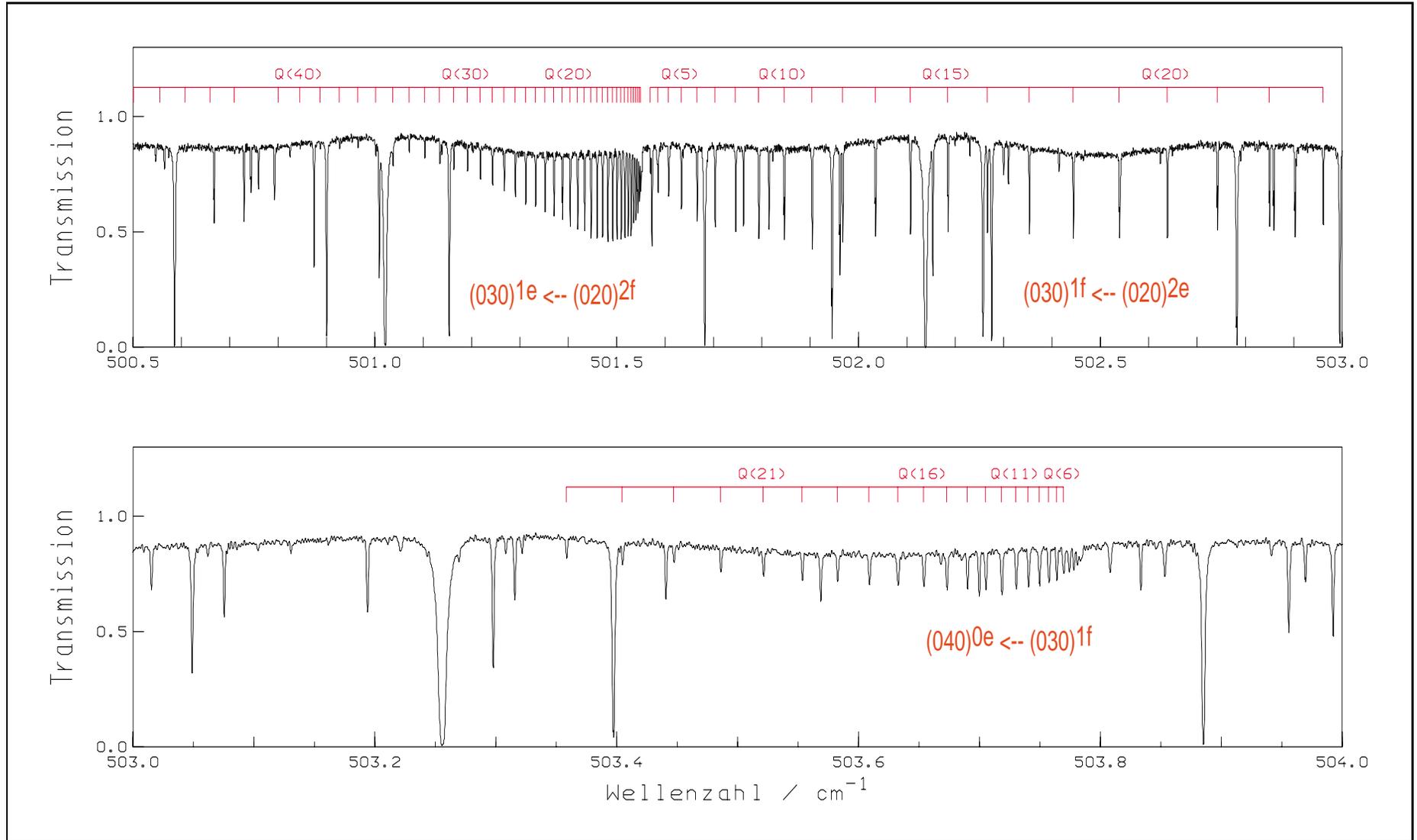


Abbildung 5.12 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP (FT-IR-Spektrum ZTDCPKS.1).

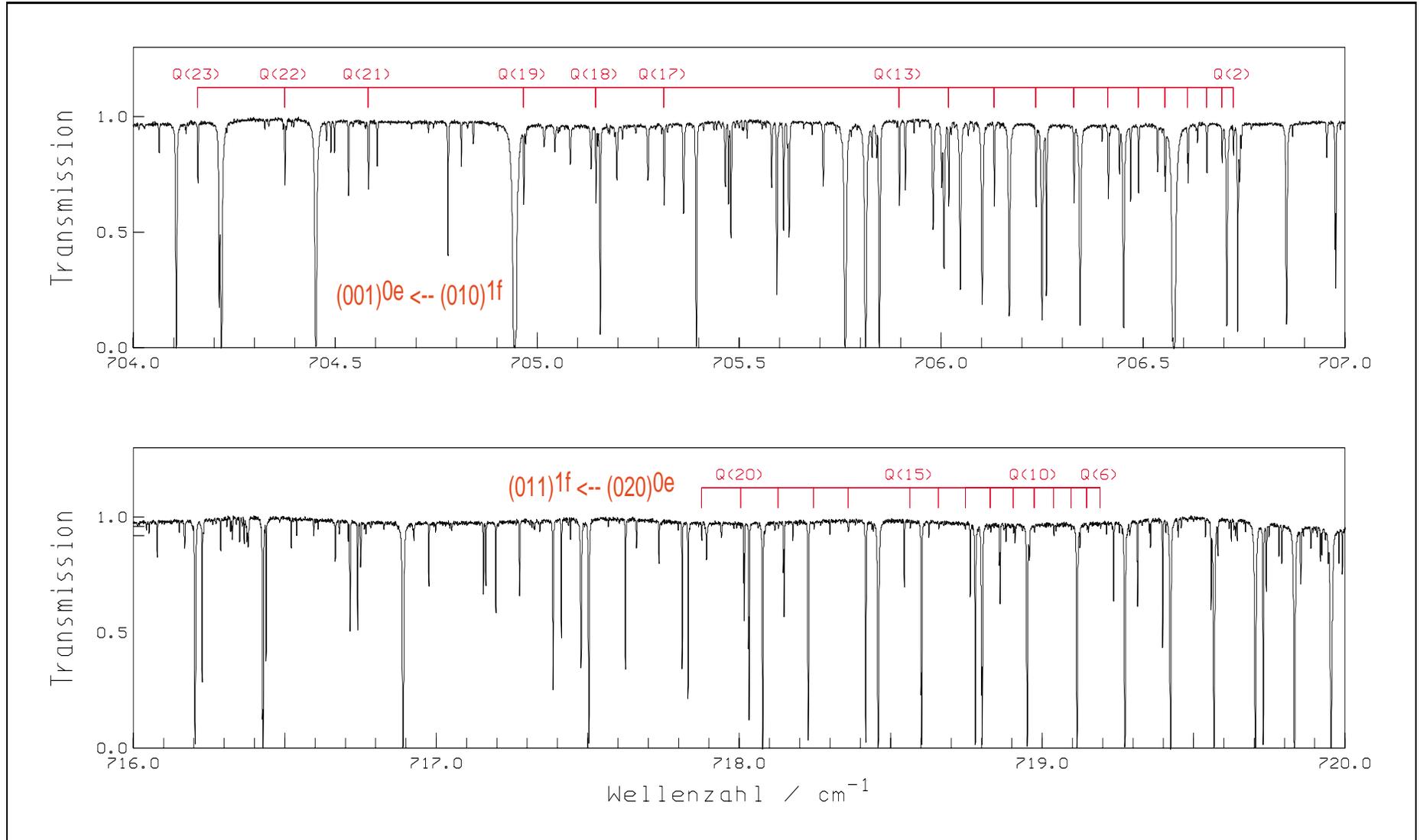


Abbildung 5.13 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP (FT-IR-Spektrum ZTDCPKS.1).

in einer Fermi-Resonanz zum Niveau (022). Zu diesem Energieniveau wurden keine Übergänge gemessen. Für diesen Fall wurde der Effekt der Fermi-Resonanz nach Gleichung (5.18) berechnet. Eine Simulation der Resonanz durch LINC konnte nicht vorgenommen werden, da keine entsprechende Fortranroutine vorliegt. Eine graphische Übersicht zu den Niveaus, die im globalen Fit mit mehr als 70 angepaßten Parametern eingeschlossen sind, gibt Abbildung 5.1.

Von der zweiten Fermi-Resonanz-Triade konnte der Termwert des Energieniveaus (014) nicht experimentell bestimmt werden, da keine Rotationsvibrationsübergänge zu diesem Term gemessen werden konnten. Allerdings konnte der ungestörte Termwert des Niveaus (014) durch die harmonischen Wellenzahlen und die Anharmonizitätskonstanten nach Gleichung (5.18) geschätzt werden. Die Konstanten \tilde{B}_v und \tilde{D}_v wurden analog nach Gleichungen (5.22) und (5.23) berechnet. Die anschließend durchgeführte Simulation in LINC wurde nicht in den globalen Fit mit eingeschlossen. Die Werte der Parameter des globalen Fits wurden bei dieser Simulation konstant gehalten, um einen Einfluß der geschätzten Parameter auf die tatsächlich gemessenen Daten zu verhindern.

5.3 Fermi-Resonanz (100)/(002) im IR-Spektrum von D¹²CP

Die Fermi-Resonanz zwischen ν_1 und $2\nu_2$ wurde 1983 von BOTSCHWINA und SEEBALD [6] durch empirische- und *ab initio*-Betrachtungen vorhergesagt.

Die Termwerte der berechneten Bandenzentren der Energieniveaus (100) und (002) stimmen dabei sehr gut mit den experimentell bestimmten Termwerten überein. Allerdings ist die Intensitätsberechnung, wonach die Streckschwingung $2\nu_3$ etwa 10 % schwächer sein soll als die andere Streckschwingung ν_1 , nicht zutreffend. Dies wurde von den angeführten Autoren auch schon vermutet und wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Für H¹³CP konnten keine Übergänge zum Niveau (001) des Fermi-Resonanzsystems (020)/(001) gemessen werden, obwohl dies mehrfach versucht wurde. Die Messung der Bande (002) ← (000) für D¹³CP dagegen gelang bereits mit der ersten Messung. Die Matrix zur Bestimmung der effektiven Konstanten nach Kapitel 2.3.1 hat die Form:

$$\begin{array}{c|cc} |v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |100, 0e\rangle & |002, 0e\rangle \\ \hline \langle 100, 0e| & E_0 & W_F \\ \langle 002, 0e| & W_F & E_1 \end{array} \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse der Auswertung mit LINC sind in Tabelle 5.10 dargestellt.

Für das Außerdiagonalelement \tilde{W}_F wurde zu Beginn der Auswertung mit LINC ein Wert von 18.10 cm⁻¹ bestimmt. Nach Gleichung (5.10) folgt für \tilde{k}_{13} (\tilde{k}_{13} beschreibt den kubischen Anteil der DCP Potentialfunktion):

$$\tilde{k}_{13} = \frac{18.010 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{2}}. \quad (5.2)$$

Für die Beschreibung weiterer Fermi-Resonanzsysteme auf den folgenden Seiten ist dieser Wert aufgrund der nach Gleichung (5.10) gezeigten Vibrationsabhängigkeit von entscheidender Bedeutung. Es wird gezeigt, wie zunächst eine falsche Zuordnung zu einer Differenz zwischen erwarteten und mit LINC bestimmten Außerdiagonalelementen geführt hat. Die einzelnen Werte von \tilde{W}_F und \tilde{W}_E wurden mit LINC durch Diagonalisierung der entsprechenden Hamiltonmatrizen und Minimierung der Fehlerquadratsumme über gemessene und berechnete Übergänge bestimmt. In Tabelle 5.9 werden diese Werte den korrekten Daten gegenübergestellt.

Auch PÉPIN und CABANA gaben 1986 durch ihre FT-IR-Messungen von DCP einen indirekten Hinweis auf eine Fermi-Resonanz der Niveaus (100)/(002) durch die Messung der Bande

Tabelle 5.8 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Knickschwingung ν_2 und der Streckschwingung ν_3 von D¹²CP.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_l / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{y}_l / 10^{-4} \text{cm}^{-1}$
(010)	525.220 093 (14)		
(020)	1037.501 801 (15)	3.857 013 0 (16)	
(030)	1548.973 790 (17)	3.804 095 2 (14)	
(040)	2055.992 922 (32)	3.765 680 2 (83)	-3.916 0 (46)
(001)	1231.403 773 3 (17)		
(011)	1757.393 385 (26)		

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{d}_{Jl} / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$
(000)	0.566 537 158 (14)	
(010)	0.567 631 831 (14)	
(020)	0.568 764 722 (16)	-2.158 84 (45)
(030)	0.569 886 498 (50)	-2.372 02 (52)
(040)	0.571 020 67 (16)	-2.557 7 (12)
(001)	0.563 678 034 (40)	
(011)	0.564 770 7 (19)	

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{h}_{Jl} / 10^{-10} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$
(000)	0.476 766 (35)		0.55 (12)
(010)	0.485 390 (34)		0.92 (11)
(020)	0.496 473 (34)	-7.748 (32)	1.06 (12)
(030)	0.507 31 (14)	-7.24 (22)	1.37 (26)
(040)	0.519 47 (28)	-8.11 (25)	1.67 ^a
(001)	0.476 945 (37)		0.55 ^b
(011)	0.486 07 (50)		0.55 ^b

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q}_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_{JJ} / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$
(010)	1.496 207 (17)	-6.899 (19)	0.384 (50)
(020)	1.499 076 (52)	-7.761 (29)	5.02 ^c
(030)	1.509 690 (18)	-8.393 (19)	6.17 ^c
(040)	1.522 38 (32)	-11.07 (38)	7.33 ^c
(001)			
(011)	1.542 15 (28)	-8.18 (95)	

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q}_l / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$
(010)	
(020)	
(030)	-2.44 (24)
(040)	-3.41 (20)
(001)	
(011)	

^a Der Wert wurde aus einem Polynomfit (gewichtet mit $\frac{1}{\sigma^2}$ und normalisiert) der \tilde{H}_v -Werte von (000), (010), (020) und (030) bestimmt.

^b \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustandes festgehalten.

^c Ebenfalls durch einen Polynomfit (ungewichtet) wurden die Werte für die drei bezeichneten Niveaus geschätzt. In einer vorhergegangenen Anpassung konnte ein \tilde{q}_{JJ} für das (030) Niveau mit ausreichender Genauigkeit erhalten werden und wurde neben dem Wert für (010) als zweite Stützstelle für den Fit benutzt.

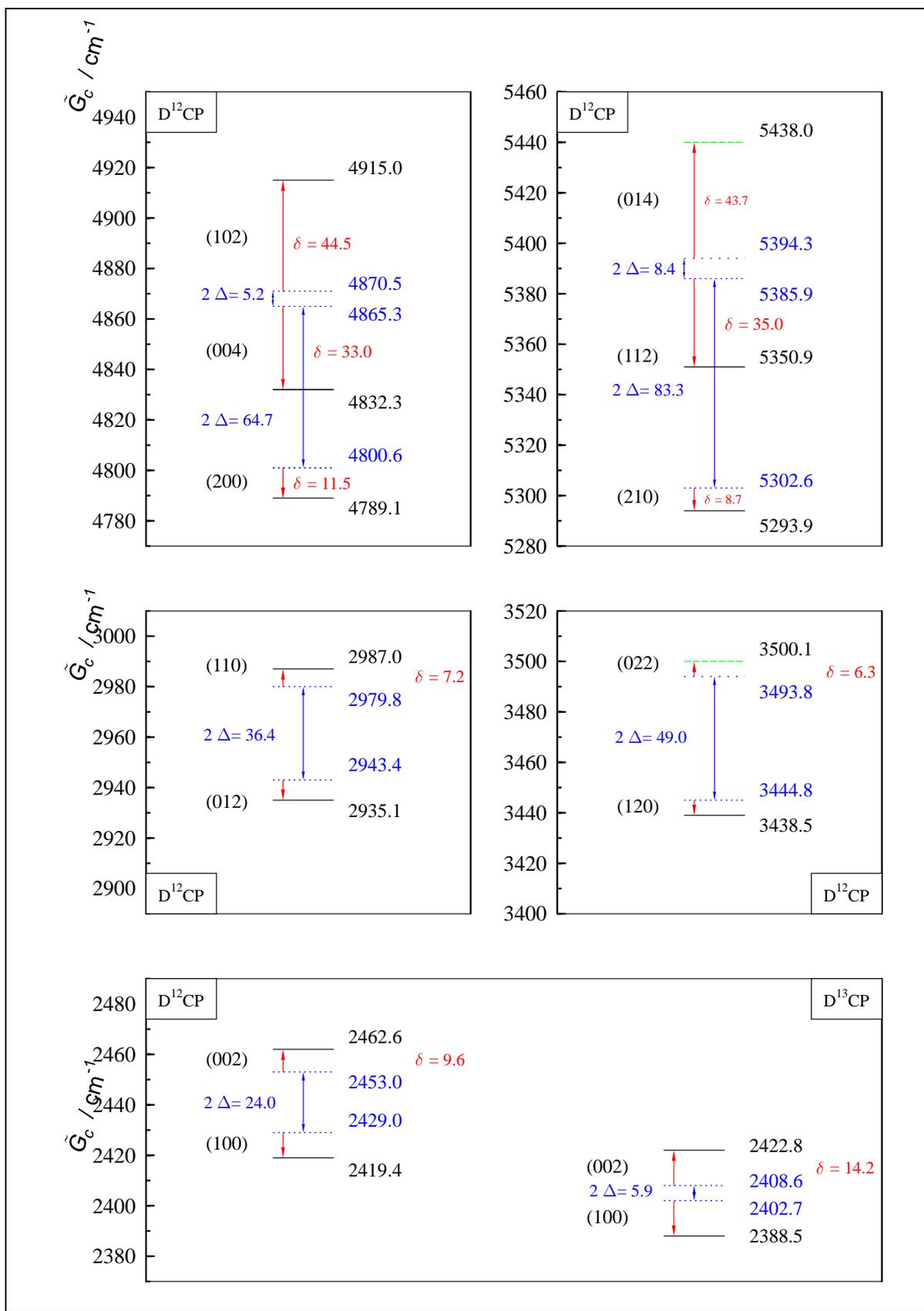


Abbildung 5.14 Effekt der Fermi-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Niveaus (100)/(002), (110)/(012), (012)/(022), (200)/(004)/(102) und (210)/(112)/(014). Blau: entstört, grün: nach Gleichung (5.18) berechnet. Die durch die Fermi-Resonanz bedingte Verschiebung von Termen ist durch δ (Verschiebung der ungestörten Lage, ohne Fermi-Resonanz, zur gestörten Lage eines Zustandes) und durch Δ (halber Abstand zweier ungestörter Niveaus eines Zustandes) gekennzeichnet.

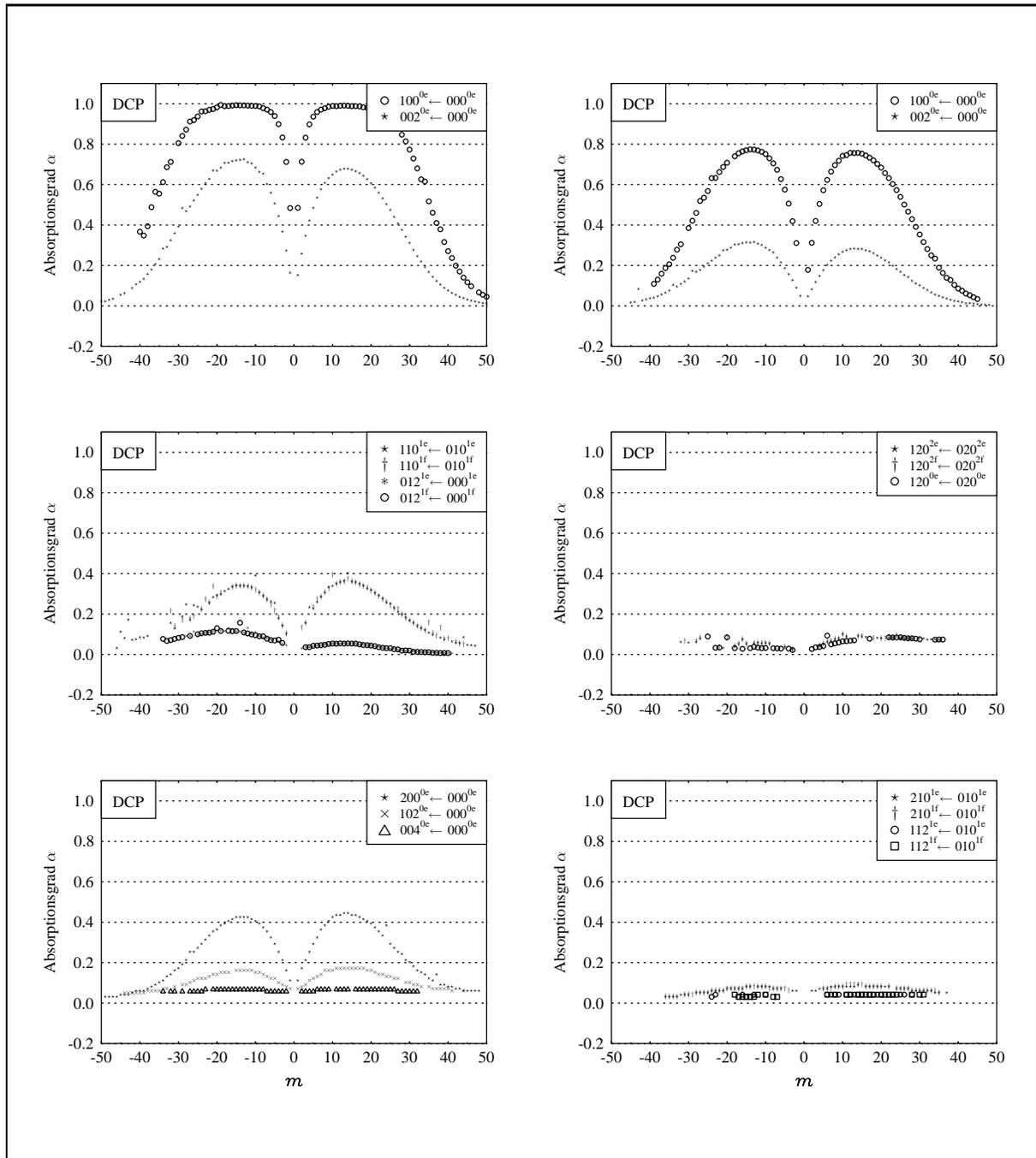


Abbildung 5.15 Absorptionsgrad α von Übergängen des Fermi-Resonanzsystems: (100)/(002) oben links bei hohem DCP-Partialdruck, oben rechts bei niedrigem Druck. In der Mitte links ist der Absorptionsgrad α von Banden des Resonanzsystems (110)/(012) und in der Mitte rechts die Werte für das Niveau (120) des Fermi-Resonanzsystems (120)/(022) dargestellt. Übergänge zum Niveau des Resonanzpartners (022) konnten nicht gemessen werden. Unten links sind die Übergänge der Resonanztriade (200)/(004)/(102) und rechts einige schwache Übergänge der Resonanztriade (210)/(112)/(014) abgebildet. Übergänge zum Niveau (014) konnten nicht zugeordnet werden.

$(110)^{1e,f} \leftarrow (000)$. Der Hinweis ergab sich aus zwei verschiedenen Werten für die Anharmonizitätskonstante \tilde{x}_{12} aus LAVIGNE *et al.* [7] sowie PÉPIN und CABANA [8]. In der erstgenannten Arbeit ergab die Analyse angeregter Knickschwingungszustände bis $v_2 = 2$: $\tilde{x}_{12} = -9.95$ (5) cm^{-1} . Aus der zweiten Arbeit, der Auswertung des Kombinationszustandes (110), nach

$$\tilde{x}_{12} = \tilde{G}_{110} - \tilde{G}_{100} - \tilde{G}_{010}, \quad (5.3)$$

folgte ein Wert von $\tilde{x}_{12} = -9.009$ (1) cm^{-1} . Die Autoren folgerten, da die Niveaus (110) und (010) nicht durch andere Niveaus in deren Nähe gestört werden könnten, daß das (100)-Niveau durch eine Fermi-Resonanz mit dem (002)-Zustand verschoben ist. Wie der nächste Abschnitt zeigt, ist dies nur teilweise korrekt. Das (110)-Niveau muß ebenfalls in einer Fermi-Resonanz mit dem (012)-Niveau stehen, somit sind in Gleichung (5.3) zwei Termwerte, (110) und (100), durch Fermi-Resonanzen gestört. Beide Niveaus werden dadurch zu tieferen Wellenzahlen verschoben (siehe Abbildung 5.14). Das (100)-Niveau wird dabei 1 cm^{-1} weiter abgesenkt als das (110)-Niveau. Daraus resultiert die oben angeführte Diskrepanz der \tilde{x}_{12} -Werte von ca. 1 cm^{-1} . Aufgrund der Kompensation der Verschiebung nach unten gingen PÉPIN und CABANA von einer schwachen Fermi-Resonanz aus und unternahmen keine weiteren Versuche, Übergänge zum Niveau (002) zu suchen. Die Streckschwingung ν_3 ist neben den beiden anderen fundamentalen Schwingungen die intensitätsschwächste. Bei einer schwachen Resonanz gibt es auch nur einen schwachen Intensitätsgewinn für die schwächere Bande einer Resonanz. PÉPIN und CABANA konnten diese Bande nicht finden. Allerdings ist auch die von den Autoren benutzte Synthese nach GIER [9] nicht besonders geeignet, da neben DCP und HCP auch C_2H_2 und C_2D_2 entsteht, welche ebenfalls starke Absorptionen im spektralen Bereich der $2\nu_3$ von DCP haben.

Tabelle 5.9 Aus dem Fermi-Resonanzsystem (100)/(002) nach Gleichung (5.2) und Gleichung (5.10) berechnete Außerdiagonalelemente.

$(v_1v_2v_3)/(v_1v_2v_3)$		für \tilde{W} erwartet	$\tilde{W}_A / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{W}_B / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{W}_C / \text{cm}^{-1}$
(100) /(002)	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{2}$	18.010	18.010	17.944
(110) ^{1e,f} /(012) ^{1e,f}	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{2}$	18.010		18.46
(101) /(003) ^a	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{6}$	31.19		–
(200) /(102)	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{4}$	25.47	17.75	25.392
(102) /(004)	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{3}$	44.11	42.75	43.980
(210) ^{1e,f} /(112) ^{1e,f}	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{4}$	25.47		25.392
(112) ^{1e,f} /(014) ^{1e,f}	\Rightarrow	$\tilde{k}_{13}\sqrt{3}$	44.11		43.982

Die fett gedruckten Quantenzahlen wurden benutzt, um nach Gleichung(5.10) die zweite Spalte dieser Tabelle aufzustellen.

^a Konnte nicht zugeordnet.

\tilde{W}_A Erwartete Werte für die Fermi-Resonanz Außerdiagonalelemente.

\tilde{W}_B Zu Beginn der Auswertung mit LINC gefittete Werte. Die Differenz zu den erwarteten Werten war zu groß.

\tilde{W}_C Abschließende Ergebnisse mit korrekter Zuordnung. Gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten \tilde{W}_A .

5.4 Fermi-Resonanz (110)/(012) im IR-Spektrum von D^{12}CP

Analog zum zuvor beschriebenen System ist die Fermi-Resonanz ebenfalls für Systeme mit $v_2 > 0$ für $v_2 = 0, 1, 2, \dots$ zu beobachten. Der Wert von \tilde{W}_F wächst dabei von der Fermi-Resonanz (100)/(002) zur Fermi-Resonanz (110)/(012) um etwa 0.5 cm^{-1} von 17.944 (28) auf 18.46 (34)

Tabelle 5.10 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von D¹²CP der Fermi-Resonanz-Diade: (100)/(002).

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$		
(100)	2429.025 (42)		
(002)	2452.975 (42)		
$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$		
(100)	0.563 165 5 (40)		
(002)	0.560 805 0 (40)		
$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$	
(100)	0.471 82 (57)	0.55 ^a	
(002)	0.477 66 (58)	0.55 ^a	
$(\nu_1\nu_2\nu_3)/(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$		
(100)/(002)	17.944 (28)		

^a Der Wert von \tilde{H}_v konnte im Fit nicht bestimmt werden und wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten (Tabelle 5.8).

cm⁻¹ an. Auch die \tilde{B}_v - und \tilde{D}_v -Werte steigen leicht an und verhalten sich somit wie erwartet (siehe Kapitel 5.12.1). Die Hamiltonmatrix ist bezüglich der Fermi-Resonanzbetrachtung identisch mit dem System (100)/(002) aus Abschnitt 5.3, enthält allerdings zusätzlich Außerdiagonalelemente U_{11} und U'_{11} , die die l -Typ-Resonanz beinhalten (siehe Kapitel 2.3.1). Die für dieses System vollständige Matrix lautet (mit p + oder - wird die Parität der Wellenfunktion bezeichnet):

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|cccc}
 |v_1v_2v_3, pl\rangle & |012, -1\rangle & |110, -1\rangle & |110, +1\rangle & |012, +1\rangle \\
 \langle 012, -1| & E_{11} & W_F & 0 & U_{11} \\
 \langle 110, -1| & W_F & E'_{11} & U'_{11} & 0 \\
 \langle 110, +1| & 0 & U'_{11} & E'_{11} & W_F \\
 \langle 012, +1| & U_{11} & 0 & W_F & E_{11}
 \end{array} \quad (5.4)$$

Im Blick auf die anschließende Wang-Symmetrisierung nach:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^T \mathbf{H} \mathbf{X}. \quad (5.5)$$

mit

$$\mathbf{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (5.6)$$

wie bereits vorhergehend im Abschnitt 2.3.6 beschrieben, wurde die Matrix 5.4 zentrosymmetrisch geordnet aufgestellt. Die blockdiagonalisierte Matrix \mathbf{H}' wird durch die folgenden beiden

Matrizen repräsentiert. Im Fitprogramm LINC sind diese beide Matrizen programmiert.

$$\begin{array}{c|cc}
 |v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |110, 1e\rangle & |012, 1e\rangle \\
 \langle 110, 1e| & E_{11} + U_{11} & W_F \\
 \langle 012, 1e| & W_F & E'_{11} + U'_{11}
 \end{array} \quad (5.7)$$

und

$$\begin{array}{c|cc}
 |v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |110, 1f\rangle & |012, 1f\rangle \\
 \langle 110, 1f| & E_{11} - U_{11} & W_F \\
 \langle 012, 1f| & W_F & E'_{11} - U'_{11}.
 \end{array} \quad (5.8)$$

In Tabelle 5.11 sind die Parameter der Auswertung mit dem beschriebenen effektiven Hamiltonian [5] zusammengefaßt. Abbildung 5.15 gibt einen Überblick zum Absorptionsgrad α der einzelnen Banden.

Tabelle 5.11 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 und der Knickschwingung ν_2 von D¹²CP der Fermi-Resonanz-Diade: (110)/(012).

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	
(110)	2943.35 (34)	
(012)	2979.84 (34)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	
(110)	0.564 290 (22)	
(012)	0.561 915 (22)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$
(110)	0.482 0 (17)	0.55 ^a
(012)	0.483 2 (58)	0.55 ^a
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q}_v / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J / 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$
(110)	1.500 14 (88)	-7.58 (26)
(012)	1.596 51 (97)	-3.14 (53)
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$	
(110)/(012)	18.46 (34)	

^a Der Wert von \tilde{H}_v konnte im Fit nicht bestimmt werden und wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten (Tabelle 5.8).

5.5 Fermi-Resonanz (200)/(004)/(102) im IR-Spektrum von D¹²CP

Die Analyse der FT-IR-Spektren führte zur Zuordnung der Banden (200) \leftarrow (000) und (004) \leftarrow (000), die zum Fermi-Resonanzsystem (200)/(004)/(102) gehören; siehe Abbildung 5.1 und Abbildung 5.14. Nach einigen erfolglosen Versuchen gelang es ebenfalls, die intensitätsschwächste Bande dieses Systems (102) \leftarrow (000) bei 4915.02 cm⁻¹ im Spektrum zu finden; siehe Abbildung 5.7. In dieser Abbildung sind die Zuordnungen aller drei in Resonanz stehenden Niveaus

angegeben. Dabei orientierte sich die getroffene Zuordnung zuerst allerdings an der durch die Literatur verfügbare Information, nach der LAVIGNE *et al.* [10] Übergänge aus dem DCP-Spektrum mit dem Bandenzentrum bei 4832.275 03 (66) cm⁻¹ der Bande (102) ← (000) zugeordnet hatten. Diese Zuordnung wurde in der vorliegenden Arbeit zu Anfang übernommen. Die bei 4915.02 cm⁻¹ entdeckte Bande enthielt aus diesem Grunde die Zuordnung (004) ← (000). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgeführte Analyse mittels des beschriebenen effektiven Hamiltonoperators [5] auf der Basis folgender Matrix:

$$\begin{array}{c|ccc}
 |v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |200, 0e\rangle & |102, 0e\rangle & |004, 0e\rangle \\
 \hline
 \langle 200, 0e| & E_0 & W_F & 0 \\
 \langle 102, 0e| & W_F & E_1 & W_E \\
 \langle 004, 0e| & 0 & W_E & E_2
 \end{array} \quad (5.9)$$

verlief so weit zufriedenstellend, wies aber offensichtlich eine Diskrepanz in der Vibrationsabhängigkeit der Außerdiagonalelemente \tilde{W}_F und \tilde{W}_E auf. Für \tilde{W}_F ergab sich ein Wert von 17.75 cm⁻¹ und für \tilde{W}_E ein Wert von 42.75 cm⁻¹. Aufgrund der Auswertung der Fermi-Resonanz des Systems (100)/(002) mit einem Wert $\tilde{W}_F = 18.010$ cm⁻¹ wurden mit der entsprechenden Vibrationsabhängigkeit nach Gleichung (5.10) für \tilde{W}_F ein Wert von 25.47 cm⁻¹ und für \tilde{W}_E ein Wert von 44.11 cm⁻¹ erwartet (siehe Tabelle 5.9). Der Grund für die Diskrepanz von erwarteten und berechneten Werten der Fermi-Resonanzelemente war nicht klar. Die Vibrationsabhängigkeit der Außerdiagonalelemente W ergibt sich nach:

$$\langle v_1, v_2, v_3 | \hat{\mathbf{H}} | v_1 - 1, v_2, v_3 + 2 \rangle = \tilde{k}_{13} \sqrt{v_1(v_3 + 1)(v_3 + 2)}. \quad (5.10)$$

In Tabelle 5.9 sind die aus dem anfänglich experimentell ermittelten \tilde{k}_{13} -Wert berechneten Außerdiagonalelemente der einzelnen Fermi-Resonanzwechselwirkungen zusammengefaßt. Die tatsächlichen, aus den zugeordneten Übergängen der FT-IR-Spektren bestimmten Werte der Außerdiagonalelemente, sind in den Tabellen der jeweiligen Kapitel angegeben.

Eine Diskussion und anschließende Berechnungen zusammen mit A.G. Maki aus Seattle deuteten die Richtung der Lösung an. Zuerst wurde die Zuordnung (004) mit (102) in der LINC-Eingabedatei vertauscht. Dann allerdings konvergierte der anschließende Fit nicht mehr. Parallel zu diesen Berechnungen wurde an der Auswertung der Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) von HCP gearbeitet. Dort stimmen die im Fit **unabhängig voneinander** gefitteten Außerdiagonalelemente \tilde{W}_F und \tilde{W}_E mit den erwarteten Werten gut überein (Kapitel 5.5). Für die Lösung des Problems im Falle des DCP konnte keine vergleichbare Situation eines ähnlichen Moleküls zur Seite stehen. Als Zugang zur Lösung der Diskrepanz von erwarteten und berechneten Werten für \tilde{W}_F und \tilde{W}_E , diente schließlich die Beschreibung der Vibrationsabhängigkeit nach Gleichung 5.10 selbst. Zu Anfang wurden die beiden Außerdiagonalelemente \tilde{W}_F und \tilde{W}_E unabhängig voneinander angepaßt. Die Fitroutine wurde geändert, so daß nur \tilde{k}_{13} , stellvertretend für $\tilde{W}_F = \tilde{k}_{13}\sqrt{4}$ und für $\tilde{W}_E = \tilde{k}_{13}\sqrt{34}$ gefittet wurde. Über \tilde{k}_{13} wurden \tilde{W}_F und \tilde{W}_E miteinander verknüpft und **voneinander abhängig** gefittet. Wie am Beispiel von HCP gezeigt, ist diese Vorgehensweise nicht immer notwendig. Der Fit konvergierte und lieferte die erwarteten Werte für die Außerdiagonalelemente (siehe Tabelle 5.9). Das Ergebnis dieser umfangreichen Analyse liefert eine gute Bestätigung der hier getroffenen Zuordnung. LAVIGNE *et al.* [10] zogen bei der Analyse der von ihnen gemessenen Banden eine Fermi-Resonanz nicht in Betracht. Eine korrekte Zuordnung der P/R-Zweig-Bande bei 4832.27503(66) cm⁻¹ zu (004)^{0e} ← (000)^{0e} hätte durch LAVIGNE *et al.* nur zufällig erfolgen können. Auch wenn die genannten Autoren die Fermi-Resonanz untersucht hätten, wäre die Resonanzanalyse nur gelungen, wenn LAVIGNE *et al.* auch die schwächste der drei Banden, (102) ← (000), gemessen hätten.

Tabelle 5.12 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von $D^{12}CP$ der Fermi-Resonanz-Triade: (200)/(004)/(102).

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$		
(200)	4800.557 (88)		
(004)	4865.34 (80)		
(102)	4870.45 (44)		
$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$		
(200)	0.559 796 0 (26)		
(004)	0.555 09 (15)		
(102)	0.557 379 (78)		
$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$	
(200)	0.464 3 (12)	0.55 ^a	
(004)	0.502 (14)	0.55 ^a	
(102)	0.448 4 (74)	0.55 ^a	
$(\nu_1\nu_2\nu_3)/(\nu_1\nu_2\nu_3)/(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{W}_E / \text{cm}^{-1}$	
(200)/(004)/(102)	25.392 (52)	43.980 (90)	

^a \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten (Tabelle 5.8).

5.6 Fermi-Resonanz (210)/(112)/(014) im IR-Spektrum von $D^{12}CP$

Die gemessenen Subbanden $(210)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ sind in ihrer Transmission mit der Bande $(102) \leftarrow (000)$ vergleichbar. Auch hier sind wieder drei Niveaus durch eine Fermi-Resonanz gekoppelt, siehe Abbildung 5.1 und Abbildung 5.14. Es handelt sich um die gleiche Wechselwirkung wie im Kapitel 5.5 beschrieben, nur ist für alle drei Niveaus $\nu_2 = 1$. In Tabelle 5.20 sind berechnete \tilde{G}_v -Werte bis 7000cm^{-1} angegeben. Die Werte sind nach Gleichung (5.18) und den daraus erhaltenen anharmonischen Konstanten aus Tabelle 5.19 berechnet worden. Die Berechnungen wurden ausgeführt, um Information über weitere Fermi-Resonanz-Polyaden zu höheren Wellenzahlen zu erhalten. Zu höheren Wellenzahlen nimmt die Zustandsdichte schnell zu, so daß z.B. Energieniveaus mit nur angeregter ν_2 etwa ab 4000cm^{-1} auch mit Diaden und Triaden wechselwirken und so ein System von Polyaden mit Fermi-Resonanzwechselwirkung entsteht. Wie bereits erwähnt, kann eine Wechselwirkung von Energieniveaus nur bei Wellenfunktionen mit gleicher Symmetrie erfolgen. Zur vollständigen Auswertung mit einem effektiven Hamiltonian per Computer muß zuerst die Matrix, die sämtliche Wechselwirkungen enthält, aufgestellt und programmiert werden. Die mathematische Formulierung der Hamiltonmatrix lautet wie folgt:

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|cccccc}
 |v_1\nu_2\nu_3, l p\rangle & |210, -1\rangle & |112, -1\rangle & |014, -1\rangle & |014, 1\rangle & |112, 1\rangle & |210, 1\rangle \\
 \langle 210, -1| & E_{11} & W_F & 0 & 0 & 0 & U_{11} \\
 \langle 112, -1| & W_F & E'_{11} & W_E & 0 & U'_{11} & 0 \\
 \langle 014, -1| & 0 & W_E & E''_{11} & U''_{11} & 0 & 0 \\
 \langle 014, 1| & 0 & 0 & U''_{11} & E''_{11} & W_E & 0 \\
 \langle 112, 1| & 0 & U'_{11} & 0 & W_E & E'_{11} & W_F \\
 \langle 214, 1| & U_{11} & 0 & 0 & 0 & W_F & E_{11},
 \end{array} \quad (5.11)$$

Tabelle 5.13 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von D¹²CP der Fermi-Resonanz-Triade: (200)/(004)/(102). Von den Niveaus (200) und (004) wurde \tilde{B}_v jeweils nach Gleichung 5.22 berechnet und festgehalten.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$		
(200)	4800.671 67 (66)		
(004)	4865.57 01 (57)		
(102)	4870.11 00 (32)		
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$		
(200)	0.559 796 ^a		
(004)	0.555 02 3 ^a		
(102)	0.557 447 23 (19) ^b		
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$	
(200)	0.462 08 (26)	0.55 ^c	
(004)	0.495 7 (18)	0.55 ^c	
(102)	0.458 6 (13)	0.55 ^c	
$(v_1 v_2 v_3)/(v_1 v_2 v_3)/(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{W}_E / \text{cm}^{-1}$	
(200)/(004)/(102)	25.436 85 (38)	44.057 92 (66)	

^a Im Fit festgehaltene \tilde{B}_v -Parameter wurden nach Gleichung 5.22 ermittelt (siehe Tabelle 5.22).

^b Dieser \tilde{B}_v -Wert differiert leicht vom Wert aus Tabelle 5.12. Beim Festhalten aller drei \tilde{B}_v -Werte konnte kein gutes Fitergebnis erzielt werden.

^c \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten.

Nach der Wang-Symmetrisierung mit:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{X}^T \mathbf{H} \mathbf{X} \quad (5.12)$$

und

$$\mathbf{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

folgt die Blockdiagonalisierung in zwei Matrizen, den e-Block und den f-Block (mit s = e oder f ist die Symmetrie bezeichnet):

$ v_1 v_2 v_3, l s\rangle$	$ 210, 1e\rangle$	$ 112, 1e\rangle$	$ 014, 1e\rangle$	
$\langle 210, 1e $	$E_{11} + U_{11}$	W_F	0	(5.14)
$\langle 112, 1e $	W_F	$E'_{11} + U'_{11}$	W_E	
$\langle 014, 1e $	0	W_E	$E''_{11} + U''_{11}$	

und

$$\begin{array}{c|ccc}
 |v_1 v_2 v_3, l s\rangle & |210, 1f\rangle & |112, 1f\rangle & |014, 1f\rangle \\
 \hline
 \langle 210, 1f| & E_{11} - U_{11} & W_F & 0 \\
 \langle 112, 1f| & W_F & E'_{11} - U'_{11} & W_E \\
 \langle 014, 1f| & 0 & W_E & E''_{11} - U''_{11}.
 \end{array} \tag{5.15}$$

Zum Verfahren der Blockdiagonalisierung ist allgemein anzumerken, daß eine Berechnung mit Papier und Bleistift aufgrund des Rechenaufwandes kaum möglich ist. Deshalb wurden alle Berechnungen in Mathematica [11] programmiert. Diese Programmiersprache kann auch analytische Berechnungen ausführen und ist daher hier sehr gut geeignet.

Mit steigender Wellenzahl und Übergängen zu höher angeregten Rotationsschwingungstermen nehmen, wie in den Abbildungen 5.7 und 5.8 der Übersichtsspektren zu sehen, die Liniestärken schnell ab. Die Subbanden $(014)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ und $(112)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ sind in den durchgeführten Messungen so schwach, daß sie mit der nach LOOMIS und WOOD beschriebenen Technik (Kapitel 2.1.1) nicht zugeordnet werden konnten. Das schwache Bandensystem $(112)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ konnte mit einem automatischen Bandensuchprogramm von G. MELLAU [12] gefunden werden. Als Eingabe für das Programm BAND-SEARCH werden eine Datei des zu untersuchenden Spektrums und spektroskopische Konstanten benötigt. Die Werte der Konstanten, die den Reihenentwicklungskonstanten entsprechen, werden dabei als Intervall angegeben. Je enger man ein solches Intervall von \tilde{B}_{ps} und \tilde{D}_{ps} faßt, um so weniger Serien werden vom Programm gefunden. Die vom Programm BAND-SEARCH gefundenen Serien kann man dann gezielt mit der Technik von LOOMIS und WOOD weiter verfolgen. Analog wurde dann später auch für die Bande $(014)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ vorgegangen. Die Suche mit BAND-SEARCH brachte allerdings in diesem Fall keinen Erfolg. Für die hier durchgeführte Analyse wurde daher nach Gleichung (5.18) der Termwert für das ungestörte Energieniveau (014) geschätzt (siehe Tabelle 5.20). Wiederum verlief die Analyse nicht so problemlos, wie hier dargestellt. In Analogie zum System (200)/(004)/(102) wurde die mit BAND-SEARCH gefundene schwache Bande dem oberen Zustand (014) zugeordnet. Bei dieser Zuordnung wurde davon ausgegangen, daß Übergänge zum dritten Resonanzpartner mit dem oberen Term (112) noch schwächer sind. Die Termwerte der Bandenzentren der ersten beiden gestörten Niveaus (200)/(004) haben einen Energieniveauabstand von etwa 43 cm^{-1} ; bei (210)/(014) beträgt der Abstand der Termwerte 57 cm^{-1} . Die Außerdiagonalelemente \tilde{W}_F und \tilde{W}_E konnten im Fit mit einem geschätzten Termwert für den Zustand (014) nicht bestimmt werden und wurden auf den Werten der Fermi-Resonanz-Triade (200)/(004)/(102) festgehalten. Dies ist aufgrund der gleichen Vibrationsabhängigkeit nach Gleichung (5.10) – v_2 geht nicht ein – eine gute Approximation.

Die Berechnung der Eigenwerte der 3×3 Matrizen 5.14 und 5.15 hätte aber den Fall einer Kreuzung der Niveaus (014) und (112) bedeutet. Die ungestörten Niveaus hätten sich angezogen, obwohl physikalisch eine Abstoßung, bedingt durch die Wechselwirkung der betreffenden Wellenfunktionen mit gleicher Parität, erfolgen muß. Dieses Problem ist nur zu lösen, wenn die Zuordnung beider Niveaus vertauscht wird, wie in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Diagonalisierung der 3×3 Matrix ergibt dann eine Abfolge der Eigenwerte wie erwartet. Die resultierende Zuordnung stimmt dann ebenfalls mit den nach Gleichung (5.18) und in Tabelle 5.20 aufgeführten berechneten Werten überein. Wie aus Tabelle 5.18 zu ersehen, wurden \tilde{G}_v -Werte des Systems (210)/(112)/(014) nicht benutzt, um die anharmonischen Konstanten für DCP zu berechnen. Es wäre nicht korrekt, aus den IR-Spektren bestimmte, also experimentelle Werte, mit den Ergebnissen der Auswertung der Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) zu vermischen. Für diese Fermi-Resonanz-Triade sind experimentelle Termwerte nur für die Niveaus (210) und (112) gegeben. Der dritte Termwert des Niveaus wurde geschätzt.

Es ist sehr interessant, daß sich die Reihenfolge der Niveaus der Resonanz-Triaden in Tabelle 5.20 gegenüber dem System (200)/(004)/(102) ändert, indem die beiden letzten Niveaus ihre Plätze tauschen, sobald $v_2 > 0$ ist. Dies gilt konsequent für alle Resonanz-Triaden in Tabelle 5.20. Die Ergebnisse der Berechnung der ungestörten Termwerte waren sehr wichtig für die korrekte Zuordnung und die anschließende Auswertung des effektiven Hamiltonoperators [5] der Fermi-Resonanz-Triaden (200)/(004)/(102) und (210)/(112)/(014). Nach der ersten, falschen Zuordnung war klar, daß die Abfolge der Termwerte nicht (210)/(014)/(112) sondern nur (210)/(112)/(014) sein kann, weil sich die beiden letzteren Niveaus nicht überkreuzen dürfen. Die Schreibweise bezieht sich darauf, daß die Termwerte der Niveaus von links nach rechts ansteigen. Die ungestörten Termwerte der Triade (210)/(112)/(014) gingen nicht in die Berechnung der anharmonischen Konstanten aus Tabelle 5.19 ein. Deshalb ist es umso überzeugender, daß die Berechnungen der ungestörten Termwerte (Tabelle 5.20) für die Fermi-Resonanz-Triade eben dieselbe Abfolge der drei Termwerte und beinahe die gleichen Beträge aufweisen, wie aus der Auswertung des effektiven Hamiltonoperators [5] resultiert.

Tabelle 5.14 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 , ν_3 und der Knickschwingung ν_2 von D¹²CP der Fermi-Resonanz-Triade: (210)/(112)/(014). Übergänge zu dem Niveau (014) konnten nicht gemessen werden.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	
(210)	5302.550002 (17)	
(014)	5394.25 ^c	
(112)	5385.8541 (12)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	
(210)	0.5610642 (11)	
(014)	0.556124 ^a	
(112)	0.5581745 (71)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$
(210)	0.4626 (12)	0.55 ^b
(014)	0.488126 ^a	0.55 ^b
(112)	0.5155 (78)	0.55 ^b
$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{q}_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	
(210)	1.50732 (54)	
(014)	1.59651 ^a	
(112)	1.6681 (30)	
$(v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3) / (v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{W}_E / \text{cm}^{-1}$
(200)/(004)/(102)	25.39 ^c	43.98 ^c

^a Konstanten für das Rotationsschwingungsniveau (014) wurde nach Gleichung (5.18) ermittelt (siehe Text).

^b \tilde{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten (Tabelle 5.8).

^c Für die Fermi-Resonanzmatrixelemente \tilde{W}_F und \tilde{W}_E wurden die Werte aus Tabelle 5.12 eingesetzt (siehe Text).

Tabelle 5.15 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für die Knickschwingung ν_2 und die Streckschwingung ν_1 von $D^{12}CP$. Das Niveau (120) steht in einer Fermi-Resonanz mit dem Niveau (022). Übergänge zum Niveau (022) konnten nicht gemessen werden. Es wurde keine Simulation der Resonanz mit LINC durch geschätzte Werte für (022) durchgeführt.

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_l / \text{cm}^{-1}$
(120)	3438.547764(1)	3.7784127(43)
	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{d}_{Jl} / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$
	0.56519730(25)	-1.8507(58)
	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{h}_{Jl} / 10^{-10} \text{cm}^{-1}$
	0.50384(22)	-7.748 ^a
	$\tilde{q}_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{q}_J / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$
	1.41963(56)	-5.93(48)
	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$	
	1.062 ^a	

^a \tilde{H}_v und \tilde{h}_{Jl} wurden auf den Werten des (020) Niveaus festgehalten (Tabelle 5.8).

5.7 Fermi-Resonanz (120)/(022) im IR-Spektrum von $D^{12}CP$

Die Analyse der Fermi-Resonanz mit LINC wurde nicht unternommen, da keine Übergänge zum Niveau (022) gemessen wurden. Es wurde auch keine Simulation der Resonanz mit LINC durchgeführt. Nach Gleichung (5.18) berechnete, entstörte Termwerte für beide Niveaus werden in Tabelle 5.20 mitgeteilt.

5.8 Fermi-Resonanz (101)/(003) im IR-Spektrum von $D^{12}CP$

Es konnten keine Übergänge zu den Termen der Fermi-Resonanz-Diade (101)/(003) gefunden werden. Mit relativ großer Wahrscheinlichkeit sind aber Übergänge aus dem Grundzustand heraus gemessen worden. Eine Zuordnung nach dem Verfahren von LOOMIS und WOOD kann zur Zeit nicht erfolgen, da bei der Synthese von DCP eine große Menge CO_2 entstanden ist, welches gerade im Bereich der vermuteten Niveaus der Resonanz-Diade starke Absorptionen erzeugt. Dadurch sind die schwachen DCP-Banden durch starke CO_2 -Banden verdeckt. Die interaktive Zuordnung mittels des Programms LOOMIS-WOOD am Computerbildschirm ist daher wegen der Vielzahl der Linien nicht möglich. Ein Auffinden der Banden mit dem Programm BAND-SEARCH [12] gelang nicht, da das Programm mit den Peaklisten der IR-Spektren immer abstürzte. Die Suche wird fortgesetzt, sobald eine neue Programmversion zur Verfügung steht. Berechnete Termwerte der Niveaus (101) und (003) sind in Tabelle 5.20 angegeben.

5.9 Grund- und angeregte Zustände von D¹³CP

In einem globalen Fit mit LINC konnten die Parameter aus den Tabellen 5.16 und 5.17 erhalten werden. Die bestimmten Termwerte sind in Abbildung 5.16 graphisch aufgeführt. Übergänge zu den in rot dargestellten Termen wurden zuerst im Giessener hochauflösenden molekülspektroskopischen FT-IR-Laboratorium gemessen.

Tabelle 5.16 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Knickschwingung ν_2 von D¹³CP.

$(v_1v_2v_3)$	$\check{G}_v / \text{cm}^{-1}$	$\check{x}_l / \text{cm}^{-1}$
(010)	518.890 801 7 (77)	
(020)	1025.611 412 (29)	3.672 844 6 (80)
$(v_1v_2v_3)$	$\check{B}_v / \text{cm}^{-1}$	$\check{d}_{Jl} / 10^{-5} \text{cm}^{-1}$
(000)	0.547 963 040 (26)	
(010)	0.548 917 123 (50)	
(020)	0.549 913 73 (17)	-2.241 6 (51)
$(v_1v_2v_3)$	$\check{D}_v / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$\check{h}_{Jl} / 10^{-10} \text{cm}^{-1}$
(000)	0.448 58 (11)	
(010)	0.456 06 (88)	
(020)	0.465 57 (95)	-7.14 (57)
$(v_1v_2v_3)$	$\check{q}_v / 10^{-3} \text{cm}^{-1}$	$\check{q}_J / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$
(010)	1.416 877 (26)	-6.105 (24)
(020)	1.419 63 (56)	-5.93 (48)
$(v_1v_2v_3)$	$\check{H}_v / 10^{-13} \text{cm}^{-1}$	
(000)	2.71 (60)	
(010)	3.24 (62)	
(020)	3.7 ^a	

^a \check{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten.

5.10 Fermi-Resonanz (100)/(002) im IR-Spektrum von D¹³CP

Im Vergleich zu D¹²CP ist das Fermi-Resonanzmatrixelement um etwa 1 Wellenzahl kleiner. Allerdings ist die Wechselwirkung der beiden Niveaus (100) und (002) stärker als bei D¹²CP, wie in Abbildung 5.14 zu sehen ist. Der Abstand 2Δ der ungestörten Niveaus beträgt nur 5.9 cm^{-1} gegenüber 24.0 cm^{-1} bei D¹²CP! Bei den für D¹²CP untersuchten Fermi-Resonanzsystemen ist nur die Wechselwirkung der Niveaus (102) und (004) mit einem Abstand $2\Delta = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ noch stärker. Die Werte der LINC-Fits sind in Tabelle 5.17 angegeben.

5.11 Reduzierte Energien und Fermi-Resonanz

Aus der bisherigen Analyse gab es keine Anzeichen dafür, daß neben der globalen Fermi-Resonanz auch lokale Resonanzen vorhanden sind. Durch Auftragung reduzierter Energien von

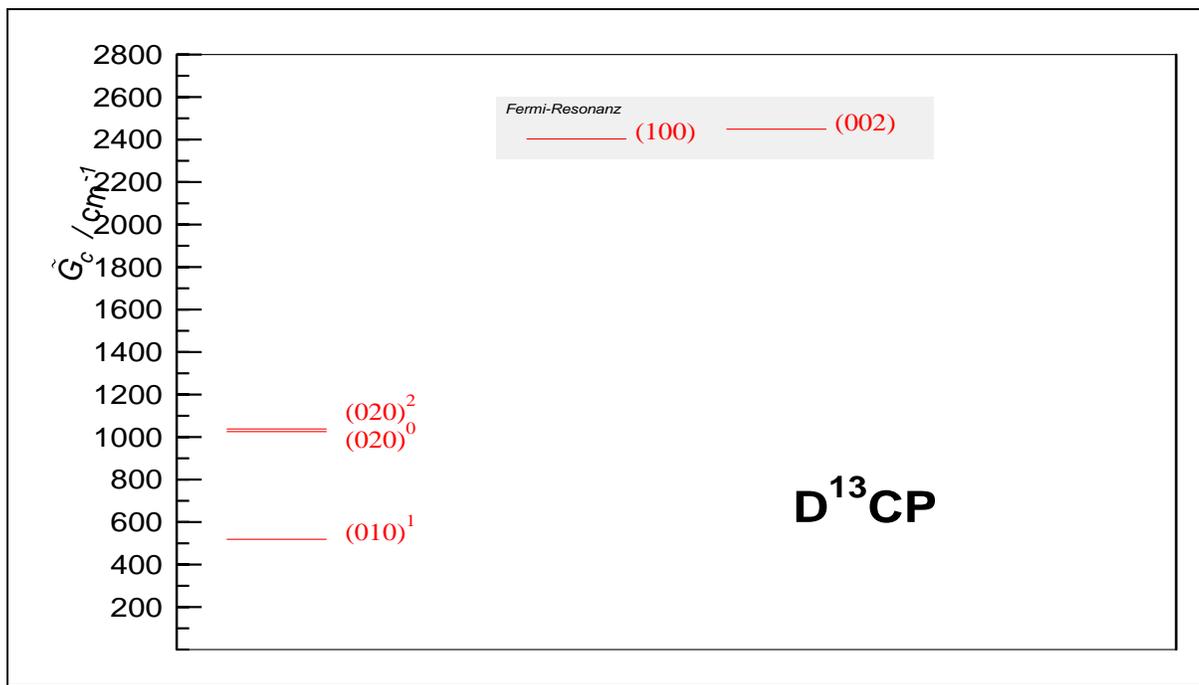


Abbildung 5.16 Ausschnitt aus dem Termwertdiagramm von $D^{13}CP$ mit Darstellung einer Fermi-Resonanz. Das Resonanzsystem mit den beteiligten Energieniveaus ist schattiert; der Abstand ist nicht maßstabsgetreu. Der Abstand der in Resonanz stehenden Energieniveaus ist in Abbildung 5.14 auch im Vergleich zu allen untersuchten Resonanzen bei $D^{12}CP$ angegeben, 2Δ beträgt für die ungestörten Terme nur 5.9 cm^{-1} – nur bei $D^{12}CP$ gibt es für die Fermi-Resonanz $(200)/(004)/(102)$ einen kleineren Abstand von $2 \Delta = 5.2 \text{ cm}^{-1}$. Je kleiner der Abstand der ungestörten Niveaus, um so größer ist auch die Resonanzwechselwirkung, d.h. die Abstoßung der Terme.

Tabelle 5.17 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 [5] für Grund- und angeregte Zustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von $D^{13}CP$ der Fermi-Resonanz-Diade: $(100)/(002)$.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\check{G}_v / \text{cm}^{-1}$	
(100)	2408.57 (11)	
(002)	2402.72 (11)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\check{B}_v / \text{cm}^{-1}$	
(100)	0.544 826 (39)	
(002)	0.542 522 (39)	
$(v_1 v_2 v_3)$	$\check{D}_v / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\check{H}_v / 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$
(100)	0.440 6 (88)	2.7^a
(002)	0.446 4 (95)	2.7^a
$(v_1 v_2 v_3)/(v_1 v_2 v_3)$	$\check{W}_F / \text{cm}^{-1}$	
$(100)/(002)$	16.927 (18)	

^a \check{H}_v wurde auf dem Wert des Grundzustands festgehalten (Tabelle 5.16).

Übergängen der in Resonanz stehenden Banden kann dies bestätigt werden (siehe Abbildung 5.17). Reduzierte Rotationsschwingungstermwerte $\check{T}_{red}(J)$ werden gebildet, indem man vom Termwert

eines Rotationsschwingungsniveaus $\tilde{T}_{meas}(J)$ die Rotationsenergie im Grundzustand für den gleichen J -Wert subtrahiert:

$$\tilde{T}_{red} = \tilde{T}_{meas} - [\tilde{B}_{ps}^{GS} J(J+1) - \tilde{D}_{ps}^{GS} [J(J+1)]^2]. \quad (5.16)$$

Diese Gleichung ist in der Doktorarbeit von S. ALBERT [13] als Modell 1 bezeichnet. Die Reihenentwicklungskonstanten des Grundzustandes sind mit \tilde{B}_{ps}^{GS} und \tilde{D}_{ps}^{GS} bezeichnet.

Allgemein können reduzierte Termwerte zur qualitativen Beschreibung von zwei oder mehreren in Resonanz stehenden Zuständen benutzt werden. Wenn nicht klar ist, ob Zustände in Resonanz stehen, kann man anhand der reduzierten Termwerte untersuchen, ob lokale (Modell 1) und/oder globale Resonanzen (Modell 3) vorliegen. Modell 2, wie in der Arbeit von ALBERT beschrieben, beschreibt nur den Spezialfall für zwei in Resonanz stehende Zustände.

Bei Modell 1 wird vom jeweiligen Termwert lediglich der Rotationsanteil subtrahiert, die relative energetische Lage aller Rotationsschwingungsniveaus bleibt gleich. Die Auftragung der reduzierten Termwerte der in Resonanz stehenden Niveaus gegen $J(J+1)$ sollte demnach näherungsweise Geraden mit der Steigung $(\tilde{B}'_{ps} - \tilde{B}_{ps}^{GS})$ liefern, wobei \tilde{B}'_{ps} die Rotationskonstante des jeweils angeregten Zustands ist. Für den Fall aufeinander zulaufender Übergänge erfolgt eine Kreuzung, welche auf eine lokale Resonanz deutet. Anhand einer solchen Kreuzung kann der Kreuzungspunkt der Rotationsschwingungsniveaus abgeschätzt werden (siehe Doktorarbeit von R. SCHERMAUL [14]). Falls lokale Resonanzen vorliegen, muß dies bei der Auswertung der globalen Fits nach Kapitel 2.3.1 berücksichtigt werden. Lokale Resonanzen können bedingen, das die Zuordnung der betroffenen Übergänge zweier in Resonanz stehender Zustände untereinander ausgetauscht werden muß. Siehe dazu R. SCHERMAUL [14]. Reduzierte Energien nach Modell 3 sind ebenfalls in Abbildung 5.17 dargestellt:

$$\tilde{T}_{red} = \tilde{T}_{meas} - [\tilde{G}_c + \tilde{B}'_{J \leq 20} J(J+1) - \tilde{D}'_{J \leq 20} [J(J+1)]^2]. \quad (5.17)$$

Betrachtet man zwei Zustände, werden ihre Termwerte durch die Resonanz verschoben. Die beiden Niveaus rücken auf der Wellenzahl-Skala (Termwertdiagramm) auseinander. Dabei wird der untere Term durch die Resonanz um den gleichen Betrag nach unten verschoben, um den der obere Term nach oben verschoben wird. Die Darstellung der quantitativen Ergebnisse der durch Fermi-Resonanz bedingten Verschiebung von ungestörten zu gestörten Termen ist für alle bei DCP analysierten Fermi-Resonanz-Polyaden in Abbildung 5.14 gegeben. In Bild 1a aus Abbildung 5.17 sind reduzierte Terme nach Modell 3 aufgetragen. Erwarten würde man ein spiegelbildliches Verhalten der Terme beider Zustände. Die \tilde{B} -Werte von ungestörten zu gestörten Zuständen ändern sich um etwa $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für das Niveau (100) nach oben und für das Niveau (002) um den gleichen Betrag nach unten. Das nicht spiegelbildliche Verhalten kann durch die Zentrifugalverzerrungskonstante \tilde{D} erklärt werden. Diese Konstante ändert sich nicht so gleichmäßig wie \tilde{B} , wenn man die Werte der gestörten und ungestörten Terme vergleicht. In Bild 2a scheint ein spiegelbildliches Verhalten der Terme der Zustände (012) und (110) vorzuliegen, jedoch wurden von einer Bande zu wenig Übergänge gemessen, um das Verhalten zu höheren J -Rotationsquantenzahlen verfolgen zu können. In Bild 3a aus Abbildung 5.17 liegen die Verhältnisse komplizierter, da drei Zustände miteinander in Fermi-Resonanz stehen. Wie auch in Abbildung 5.14 zu sehen, wird dabei der Term von (200) nach unten und die Terme von (004) und (102) nach oben verschoben. Reduzierte Termwerte von Übergängen zur Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014), die nur teilweise zugeordnet wurde, sind der Vollständigkeit halber in Abbildung 5.17 aufgeführt. Klare Aussagen können nicht getroffen werden, da zu wenig Übergänge gemessen wurden. Die bestimmten \tilde{B} - und \tilde{D} -Werte der P/R-Zweig-Banden $(112)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ und $(210)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e,f}$ sind zu ungenau, um kleine Effekte der Verschiebung von ungestörten zu gestörten Werten über reduzierte Termwerte sichtbar zu machen.

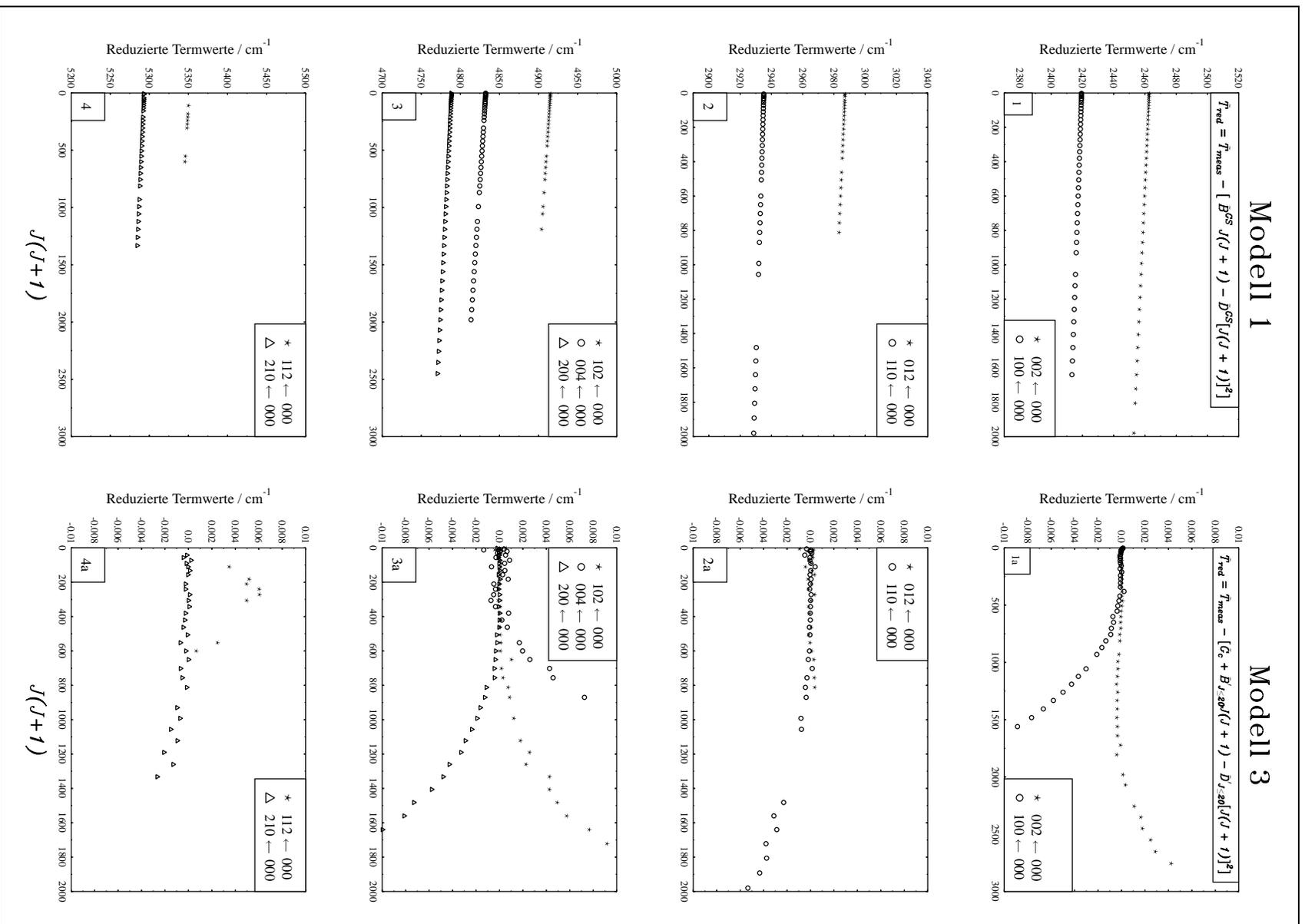


Abbildung 5.17 Auftragung reduzierter Energien von Übergängen der Fermi-Resonanzsysteme: $(100)/(002)$, $(110)/(012)$, $(200)/(004)/(102)$ und $(210)/(112)/(014)$ von $D^{12}CP$. Die linke Seite bezieht sich auf Modell 1, die rechte auf Modell 3, jeweils mit Reihenentwicklungskonstanten von \tilde{B} und \tilde{D} berechnet. Die Auswertung für Niveau (112) nach Modell 3 bringt keine guten Ergebnisse mehr, da, wie in Abbildung 5.15 zu sehen, die Übergänge sehr schwach sind. Analog zu Diagramm 3a wird ein Trend mit zunehmender J -Quantenzahl der Rotation nach oben erwartet.

5.12 Harmonische Wellenzahlen und Anharmonizitätskonstanten

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die komplette Auswertung von drei verschiedenen Fermi-Resonanz-Systemen mit dem von YAMADA *et al.* [5] beschriebenen Hamiltonoperator vorgestellt. Von einer weiteren Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) zwischen $5\,300\text{ cm}^{-1}$ und $5\,400\text{ cm}^{-1}$ konnten allerdings nur Übergänge zu den Niveaus (210) und (112) gemessen werden (Tabelle 5.20). Um aber die Fermi-Resonanz in die Auswertung mit einzubeziehen, mußte ein G_v -Wert für das (014)-Niveau geschätzt werden. Zur Durchführung dieser Schätzung wurde ein Fitprogramm in der Programmiersprache Mathematica 4.0 [11] geschrieben, welches einen Satz von Parametern linear nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die spektroskopisch bestimmten \tilde{G}_v -Werte anpaßt. Unter linear ist zu verstehen, daß sich die zu schätzenden Parameter linear zur abhängigen Variable verhalten. In Kapitel 2.3.4 wird auch auf den Fall einer nicht linearen Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingegangen. Die Nichtlinearität beruht dort auf einer während des Fits durchgeführten Transformation (Matrixdiagonalisierung). Die in Gleichung (5.18) enthaltenen Koeffizienten ($\tilde{\omega}_i$, \tilde{x}_{ij} , \tilde{y}_{ijk} , \tilde{g}_{22} und \tilde{y}_{2ll}) wurden, soweit sie bestimmt sind, an die nach dem effektiven Hamiltonoperator bestimmten \tilde{G}_v -Werte angepaßt. Die $\tilde{\omega}_i$ sind dabei die harmonischen Wellenzahlen, die \tilde{x}_{ij} -Werte die anharmonischen Konstanten, die in höherer Ordnung durch \tilde{y}_{ijk} beschrieben werden. Die \tilde{g}_{22} -Konstante beschreibt die verschiedenen l -Typ Subniveaus eines Rotationsvibrationszustandes (siehe QUAPP *et al.* [15]). Höhere Konstanten (\tilde{y}_{2ll}) der l -abhängigen Beiträge sind nicht bestimmt. Die Entartungsgrade der entsprechenden Schwingungen werden durch d_i , d_j und d_k mit ($d_1, d_3 = 1$ und $d_2 = 2$) angegeben.

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{v_1, v_2, v_3, l} = & \sum_{i=1}^3 \tilde{\omega}_i (v_i + d_i/2) + \sum_{i \leq j}^3 \tilde{x}_{ij} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) + \tilde{g}_{22} l^2 \\ & + \sum_{i \leq j \leq k}^3 \tilde{y}_{ijk} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) (v_k + d_k/2) + \sum_{i=1}^3 \tilde{y}_{iil} (v_i + d_i/2) l^2 - \tilde{G}_{0,0,0,0}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Im Folgenden soll kurz die Programmentwicklung skizziert werden. Grundsätzlich sind die von mir für diese Arbeit geschriebenen Fitprogramme nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in vier Teile gegliedert:

- die Daten (hier \tilde{G}_v -Werte),
- das Modell nach Gleichung (5.18),
- einen Satz von Variablen (v_1, v_2, v_3, l). Zur Beschreibung eines Rotationsvibrationsniveaus werden diese vier Quantenzahlen benötigt,
- die anzupassenden Koeffizienten (Parameter).

Das Programm ist so aufgebaut, daß zuerst die einzelnen Variablen eingelesen werden. Danach erfolgt die Definition der Parameter und die Definition des Modells selbst. Im hier beschriebenen Fall wird nun jeder Satz von Variablen in das Modell eingesetzt. In Tabelle 5.18 sind die 17 Rotationsvibrationszustände zusammengefaßt, an die die Anpassung der in Gleichung (5.18) genannten Koeffizienten vorgenommen wurde. Daraus resultieren 17 einzelne Gleichungen. Die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate wird durch entsprechende Variation der freigegebenen Koeffizienten (im Fit angepaßt) erzielt. Im Prinzip wird für den ungewichteten Fall (Gewicht

jedes Datenpunktes = 1) die Residuen-Summe

$$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.19)$$

und für den Fall eines gewichteten Fits die Residuen-Summe

$$\sum \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{P_i} \quad (5.20)$$

mit

$$\begin{aligned} y_i &: \text{der beobachtete Wert für } y \text{ an der Stelle } x_i, \\ \hat{y}_i &: \text{der geschätzte Wert für } y \text{ an der Stelle } x_i, \\ P_i &: \frac{1}{\sigma_i^2} \text{ des beobachteten Wertes,} \end{aligned}$$

minimiert.

Für sehr kleine Werte der Standardabweichung ergeben sich sehr große Werte für die einzelnen Gewichte P_i . Wie in Gleichung 2.26 (Kapitel 2.3.3) gezeigt, gehen die Gewichte auch in die Standardabweichung der gesamten Anpassung ein, die dadurch natürlich sehr groß wird. Um aber die Standardabweichungen aus gewichtetem und ungewichtetem Fit vergleichen zu können, muß der harmonische Mittelwert der Gewichte jedes Datenpunktes $\frac{1}{\sigma_i^2}$ nach:

$$\frac{n}{\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (5.21)$$

gebildet werden. Der Mittelwert über alle i ergibt dann wieder 1. In Kapitel 2.3.2 ist der mathematische Aufbau von Fitprogrammen dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur wenige Fits von einzelnen Gleichung durchgeführt. Es handelte sich fast immer um einen Satz von vielen Gleichungen, deren Koeffizienten gleichzeitig angepaßt wurden.

Für den durchgeführten Fit nach Gleichung (5.18) konnte keine gewichtete Anpassung vorgenommen werden, die ein vernünftiges Ergebnis ergab (siehe Tabelle 5.20). Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß relativ große und relativ kleine Standardabweichungen für die \tilde{G}_v -Termwerte erhalten wurden. Dies kann verfolgt werden, wenn man alle Standardabweichungen (Tabelle 5.18) auf $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ setzt. Ein gewichteter Fit liefert dann ein vernünftiges Ergebnis. Allgemein muß noch erwähnt werden, daß die Programme OMEGA.NB, ALPHA.NB und BETA.NB die Routine "Nonlinear Regress" aufrufen. Mit dem in der gleichen Subroutine benutzten Befehl "Method → Automatic" wird aber ein linearer Fit durchgeführt, da es sich um ein lineares Problem handelt. Die Auswahl des "Nonlinear Regress" Befehls gegenüber dem "Fit"-Befehl hat wegen der besseren Eingabelogik rein praktische Gründe (die genannten Befehle stammen aus dem Mathematica 4.0 Programm-Paket [11]). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.19 angegeben. Mit diesen Werten wurde eine Reihe von Rotationsvibrationszuständen bis 7000 cm^{-1} berechnet, die in Tabelle 5.20 dargestellt sind. Bis auf die Niveaus mit $v_2 = 1$ und $l = 1$, wie in LINC berechnet, beziehen sich alle \tilde{G}_v -Werte auf $l = 0$. Dies liegt daran, daß die \tilde{x}_l -Werte für Niveaus mit $v_2 = 1$ nach Gleichung (2.14) nicht bestimmbar und noch im Wert von \tilde{G}_v enthalten sind. Der Wert von \tilde{x}_l für den Zustand (010) kann aber durch eine Reihenentwicklung der \tilde{x}_l -Werte der Zustände (020), (030) und (040) approximiert werden (siehe Tabelle 5.8). Für das Niveau (010) kann eine gute Approximation des \tilde{G}_v -Wertes erhalten werden, indem man den extrapolierten Wert von \tilde{x}_l vom \tilde{G}_v -Wert von (010) subtrahiert. Es ergibt sich für \tilde{G}_v von (010): $521.31(14) \text{ cm}^{-1}$. Analog ist das Vorgehen für die Niveaus (110) und (011) mit der Einschränkung, daß hier keine weiteren Niveaus mit höher angeregter Knickschwingung vorliegen und eine Approximation des entsprechenden \tilde{x}_l durch eine Reihenentwicklung nicht möglich ist.

Tabelle 5.18 \tilde{G}_v^{exp} -Werte von D¹²CP, für die eine Anpassung nach Gleichung (5.18) vorgenommen wurde. Zum Vergleich sind in der rechten Spalte die mit den erhaltenen Koeffizienten berechneten Werte \tilde{G}_v^{calc} gegeben. Die Fehler wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{G}_v^{exp} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$
(010) ¹	525.220 093 (14)	525.21 (14)
(020) ⁰	1037.501 801 (15)	1037.51 (32)
(020) ²	1052.929 853 (21)	1052.93 (33)
(001) ⁰	1231.403 773 3 (17)	1231.40 (21)
(011) ¹	1757.393 385 (26)	1757.39 (32)
(030) ¹	1552.777 885 (21)	1552.77 (59)
(030) ³	1583.210 646 (30)	1583.22 (59)
(040) ⁰	2055.992 922 (32)	2056.02 (08)
(040) ²	2071.055 643 (65)	2071.04 (93)
(040) ⁴	2116.142 40 (28)	2116.15 (94)
(100) ⁰	2429.025 (42)	2429.02 (08)
(002) ⁰	2452.975 (42)	2452.97 (55)
(110) ¹	2943.35 (34)	2943.35 (17)
(012) ¹	2979.84 (34)	2979.84 (70)
(200) ⁰	4800.557 (88)	4800.56 (19)
(004) ⁰	4865.34 (80)	4865.3 (17)
(102) ⁰	4870.45 (44)	4870.46 (56)

Tabelle 5.19 Harmonische Wellenzahlen und anharmonische Konstanten von D¹²CP, mit den \tilde{G}_v -Werten aus Tabelle 5.18 bestimmt.

Konstante	/ cm ⁻¹
$\tilde{\omega}_1$	2500.291 (72)
$\tilde{\omega}_2$	534.723 (98)
$\tilde{\omega}_3$	1243.14 (15)
\tilde{x}_{11}	-28.747 (18)
\tilde{x}_{22}	-2.911 (30)
\tilde{x}_{33}	-4.725 83 (23)
\tilde{x}_{12}	-10.888 (26)
\tilde{x}_{13}	-5.770 (14)
\tilde{x}_{23}	0.677 (75)
\tilde{y}_{22}	3.9486 (82)
\tilde{y}_{222}	0.059 2 (33)
\tilde{y}_{233}	0.050 (26)
\tilde{y}_{333}	-0.053 3 (66)
$\sigma_{Fit} = 0.016 \text{ cm}^{-1}$	

Von besonderem Interesse in Tabelle 5.20 sind Fermi-Resonanz-Systeme (Triaden), deren Niveaus fett gedruckt sind. Das System (200)/(004)/(102) wurde vollständig ausgewertet. Zum Vergleich sind in der Tabelle 5.20 die aus den IR-Spektren mit LINC, bestimmten effektiven Termwerte \tilde{G}_v den nach Gleichung (5.19) berechneten Termwerten \tilde{G}_v^{calc} gegenübergestellt. Die Zusatzbezeichnung ^{calc} wurde nur benutzt, um die aus den anharmonischen Konstanten berechneten Termwerte von den \tilde{G}_v -Werten, die direkt aus den IR-Spektren bestimmt wurden und hier mit dem hochgestellten Index ^{exp} bezeichnet sind, deutlich zu unterscheiden. Die mit \tilde{G}_c^{exp} benannten Termwerte sind die gleichen Werte, wie aus Tabelle 5.3. Sie werden hier benötigt, um sie mit den von KOPUT berechneten *ab initio*- \tilde{G}_c -Werten zu vergleichen.

Die \tilde{G}_c -Werte, die aus den Reihenentwicklungskonstanten nach Gleichung (2.8) bestimmt wurden, haben nur begrenzte physikalische Bedeutung, sind aber zum Vergleich mit den *ab initio*-Werten unerlässlich. Es fällt auf, daß die *ab initio*-Werte recht gut mit den \tilde{G}_v^{exp} -Werten übereinstimmen. Zur Berechnung wurde die Potentialhyperfläche von KOPUT [16] zugrunde gelegt. Die mit FITEFF ermittelten Werte enthalten die durch die Fermi-Resonanz erzeugte Störung. Zwei oder mehrere Energieniveaus können sich gegenseitig beeinflussen. Dabei spielen die Differenz der Termwerte die und Größe des Außerdiagonalelementes die entscheidende Rolle. Voraussetzung für eine Wechselwirkung ist allerdings, daß die Wellenfunktionen der beteiligten Energieniveaus gleiche Symmetrie besitzen. Die nach LINC mit dem effektiven Hamiltonian berechneten Termwerte sind durch die Bestimmung der Außerdiagonalelemente entstört. In Abbildung 5.14 sind entstörte Termwerte mit blau gepunkteten Linien eingezeichnet.

5.12.1 Rotationsschwingungswechselwirkungskonstanten

Wie im vorhergegangenen Kapitel beschrieben, wurde ein \tilde{G}_v -Wert für das Niveau (014) abgeschätzt, um zumindest eine angenäherte Auswertung der Fermi-Resonanz des Systems (210)/(112)/(014) geben zu können. Im Folgenden sind ebenso Werte für die \tilde{B}_v -, \tilde{D}_v - und \tilde{q}_v -Konstanten des Zustandes (014) zu schätzen. Die geschätzten Konstanten werden dann im LINC-Fit festgehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.14 aufgelistet. Zunächst wird die Berechnung von \tilde{B}_v -Werten für unbekannte Niveaus beschrieben.

Die systematische Änderung der ungestörten, d.h. vom Einfluß aller Arten von Resonanzen korrigierten Rotationskonstanten in den verschiedenen Schwingungszuständen wird durch die Schwingungsabhängigkeit des über den Zustand gemittelten Hauptträgheitsmoments I_v verursacht. Diese Rotationsschwingungswechselwirkung bedingt in der Regel das Anwachsen der Rotationskonstante bei der Anregung von Knickschwingungen und die Abnahme bei der Anregung von Streckschwingungen. Dieses Verhalten gilt bei Knickschwingungen für alle Konstanten, was in Tabelle 5.8 verfolgt werden kann. Die Rotationskonstante \tilde{B}_v in einem beliebigen Schwingungszustand ergibt sich aus der Rotationskonstanten \tilde{B}_e im Gleichgewichtszustand zu [15]:

$$\begin{aligned} \tilde{B}_v = \tilde{B}_e - \sum_{i=1}^3 \tilde{\alpha}_i (v_i + d_i/2) + \sum_{i \leq j}^3 \tilde{\gamma}_{ij} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) + \tilde{\gamma}_{ll} l^2 \\ + \sum_{i \leq j \leq k}^3 \tilde{\gamma}_{ijk} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) (v_k + d_k/2). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Hierin sind die $\tilde{\alpha}_i$ die sogenannten Rotationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten und die $\tilde{\gamma}_{ij}$ und $\tilde{\gamma}_{ijk}$ die entsprechenden Terme höherer Ordnung. Die Konstante $\tilde{\gamma}_{ll}$ beschreibt die l -abhängigen Beiträge der Rotationskonstanten. Die Entartungsgrade der entsprechenden Schwingungen v_i , v_j und v_k werden durch d_i , d_j und d_k angegeben. Diese sind von den im weiteren diskutierten spektroskopischen Konstanten \tilde{d}_{Jl} zu unterscheiden.

Die Rotationskonstanten \tilde{B}_v (LINC) des effektiven Hamiltonoperators nach YAMADA *et al.* [5] enthalten im Falle der Schwingungszustände (010), (011) und (110) noch die für diese Zustände nicht bestimmbar l -abhängigen Beiträge \tilde{d}_{Jl} (siehe dazu die Gleichungen im Abschnitt 2.3.1). Um hieraus zumindest einen angenäherten Wert der Rotationskonstanten \tilde{B}_v zu erhalten, wurde \tilde{B}_v (LINC) jeweils durch Subtraktion näherungsweise bestimmter \tilde{d}_{Jl} -Werte korrigiert. Im Fall des Zustandes (010) wurde der aus den entsprechenden Werten $\tilde{d}_{Jl}(020)$, $\tilde{d}_{Jl}(030)$ und $\tilde{d}_{Jl}(040)$ linear extrapolierte $\tilde{d}_{Jl}(010)$ -Wert von \tilde{B}_v (010) (LINC, Tabelle 5.8) subtrahiert. Analog wurden die Rotationskonstanten der Zustände (011) und (110) anhand des Wertes $\tilde{d}_{Jl}(120)$ (Tabelle 5.15) korrigiert. Letzteres stellt eine grobe Näherung dar, weil:

- mit (120), nur ein Term mit $v_1 > 0$ durch die Messungen beschrieben werden konnte und somit nur eine gute Näherung für den (110)-Termwert, nicht aber für (011) darstellt,
- keine Reihenentwicklung durchgeführt werden konnte, wie im Fall der Approximation des $\tilde{d}_{JI}(010)$ Wertes; es wurde nur der Zustand (120) beschrieben,
- sich der $\tilde{d}_{JI}(120)$ Wert ohnehin noch ändern würde, wenn die Fermi-Resonanz der Niveaus (120)/(022) beschrieben werden könnte. Übergänge zum Niveau (022) konnten aber nicht gemessen werden.

Tabelle 5.20 Rotationsvibrationstermwerte \tilde{G}_v von D¹²CP.

Konstante	$\tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_v^{exp} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_c^{abinitio} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_c^{exp} / \text{cm}^{-1}$
(000)	0.0	.	.	.
(010)	525.21 (14)	525.220 093 (14)	.	524.652 451 3 (76)
(020)	1037.51 (32)	1037.501 801 (15)	1039.34	1037.501 763 5 (31)
(001)	1231.40 (21)	1231.403 773 (17)	1232.28	1231.403 600 (42)
(030)	1548.96 (58)	1548.973 790 (17)	.	1552.207 957 3 (49)
(011)	1757.39 (32)	1757.393 385 (26)	.	1756.829 00 (69)
(040)	2056.01 (92)	2055.992 922 (32)	2059.68	2055.992 883 (14)
(100)	2429.02 (08)	2429.025 (42)	2418.70	2419.426 768 (29)
(002)	2452.97 (55)	2452.975 (42)	2463.57	2462.572 656 (27)
(050)	2559.0 (13)	.	.	.
(110)	2943.35 (17)	2943.35 (34)	.	2935.071 259 (16)
(012)	2979.84 (70)	2979.84 (34)	.	2986.990 504 2 (61)
(060)	3058.3 (19)	.	3062.97	.
(120)	3444.76 (35)	3438.547 764 (1) ^a	3439.31	3438.547 861 7 (69)
(022)	3493.79 (93)	.	3501.89	.
(070)	3554.3 (26)	.	.	.
(101)	3654.66 (26)	.	3629.51	.
(003)	3664.3 (10)	.	3692.20	.
(130)	3945.32 (06)	.	.	.
(032)	4006.8 (12)	.	.	.
(080)	4047.3 (35)	.	4050.59	.
(111)	4169.76 (34)	.	.	.
(013)	4192.2 (13)	.	.	.
(140)	4441.48 (94)	.	4440.17	.
(042)	4515.5 (16)	.	4518.58	.
(090)	4537.7 (45)	.	.	.
(121)	4671.95 (53)	.	4643.65	.
(023)	4707.1 (16)	.	4728.15	.
(200)	4800.56 (19)	4800.557 (88)	4787.26	4789.052 934 (32)
(004)	4865.3 (17)	4865.34 (80)	4835.16/4916.63 ^b	4832.277 555 (27)
(102)	4870.46 (56)	4870.45 (44)	.	4915.021 50 (16)
(150)	4933.5 (14)	.	.	.
(052)	5020.2 (20)	.	.	.
(0 10 0)	5025.8 (58)	.	5023.60	.

Die Tabelle wird auf der nächsten Seite weitergeführt

Fortsetzung der Tabelle 5.20				
Konstante	$\tilde{G}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_v^{exp} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_v^{ab initio} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{G}_c^{exp} / \text{cm}^{-1}$
(131)	5173.28 (78)	.	.	.
(033)	5221.2 (20)	.	.	.
(210)	5303.99 (25)	5302.550 002 (17)	.	5293.803 002 (18)
(112)	5386.44 (71)	5385.854 1 (12)	.	5350.809 89 (23)
(014)	5394.2 (20)	5394.25 ^c	.	.
(160)	5422.0 (19)	.	5423.97	.
(062)	5521.2 (26)	.	5516.25	.
(141)	5670.2 (11)	.	5655.26	.
(043)	5730.9 (24)	.	5741.37	.
(220)	5794.52 (41)	.	5786.54	.
(122)	5889.50 (94)	.	.	.
(024)	5910.2 (45)	.	5860.11/5950.37 ^b	.
(0120)	5996.7 (89)	.	5982.84	.
(201)	6020.42 (29)	.	5984.78	.
(005)	6055.5 (26)	.	6039.29	.
(103)	6076.1 (10)	.	6139.29	.
(151)	6163.1 (16)	.	.	.
(053)	6236.5 (29)	.	.	.
(230)	6284.19 (66)	.	.	.
(132)	6391.7 (12)	.	.	.
(034)	6425.4 (30)	.	.	.
(0130)	6480. (11)	.	.	.
(221)	7015.93 (57)	.	.	.
(123)	7097.1 (16)	.	7166.73	.
(025)	7102.75 (36)	.	7061.67	.
(202)	7230.45 (56)	.	.	.
(006)	7234.5 (37)	.	.	.
(104)	7271.3 (17)	.	.	.

- \tilde{G}_v^{calc} Berechnet nach Gleichung 5.18 und den Koeffizienten aus Tabelle 5.19.
- \tilde{G}_v^{exp} Experimentell ermittelt und berechnet nach Gleichungen 2.3.1.
- $\tilde{G}_c^{ab initio}$ Jacek Koput (Poznan), persönliche Mitteilung.
- \tilde{G}_c^{exp} Werte aus Tabelle 5.3 entnommen. Sie dienen zum Vergleich mit den $\tilde{G}_c^{ab initio}$ Werten.
- a* Gestörter Termwert, bei dem der Resonanzpartner (022) nicht zugeordnet werden konnte.
- b* Die den Niveaus zugehörigen Wellenfunktionen wechselwirken sehr stark miteinander, so daß die einzelnen Zustände im Sinne einer festen Zuordnung nicht scharf voneinander getrennt werden können. Der eine Zustand enthält Anteile vom anderen und umgekehrt. Dies trifft im Prinzip auf alle in einer Resonanz wechselwirkenden Zustände zu.
- c* Für die Fits der Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) in Kapitel 5.6 auf dem Wert von \tilde{G}_v^{calc} festgehalten.

Anhand der zur Verfügung stehenden Daten konnte allerdings keine genauere Korrektur durchgeführt werden. Zur Durchführung des linearen Fits nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde das PC-Programm ALPHA.NB in der Programmiersprache Mathematica 4.0 [11] geschrieben. Das Programm liest die Quantenzahlen (v_1, v_2, v_3, l) und die Entartungsgrade $(d_1, d_3 = 1$ und $d_2 = 2)$ der Normalschwingungen (ν_1, ν_2, ν_3) sowie die nach Gleichung 2.14 ermittelten Rotationskonstanten mit ihren Standardabweichungen σ_i für die einzelnen Zustände ein. Als Startwerte für die Konstanten $\tilde{\alpha}_i$ im Fit wurden die für $H^{12}CP$ ermittelten Konstanten benutzt. Die Startwerte für die Konstanten $\tilde{\gamma}_{ik}$ und $\tilde{\gamma}_{ijk}$ wurden auf null gesetzt. Im Fit wurden die einzelnen Rotationskonstanten mit $W_{ii} = 1/\sigma_i^2$ gewichtet. Parameter von Niveaus, für die keine komplette Analyse der Fermi-Resonanz durchgeführt werden konnte, sind in diese Analyse nicht eingegangen. Dazu gehören die Niveaus (120), (210) und (112) (siehe dazu die Tabellen 5.14, 5.15). Der Programmtext ist im Anhang abgedruckt. Zur besseren Übersicht enthalten die im Anhang aufgeführten Programme ebenfalls alle Daten (wie oben genannt) in der gleichen Notebook-Datei. Das Notebook-Format ist das zur Zeit gängige Format von Mathematica Dateien. Der Verlauf der Anpassung und die Ergebnisse werden ebenfalls im gleichen Notebook (datei.nb) gespeichert. Die angepaßten Konstanten einschließlich der höheren Terme $\tilde{\gamma}_{ij}$ und $\tilde{\gamma}_{ijk}$ sind in Tabelle 5.22 angegeben.

Die Reproduktion der eingesetzten Meßwerte durch die erhaltenen Konstanten ist in Tabelle 5.21 zusammengestellt. Hier zeigt sich, mit Ausnahme der angeregten Zustände der Streck-schwingung ν_2 , eine recht gute Übereinstimmung. Die größeren Abweichungen der gemessenen und berechneten Rotationskonstanten können eine Folge hoher Korrelationskoeffizienten unter den Konstanten der Fermi-Resonanzsysteme sein. Wie dort erwähnt, konvergiert der globale Fit jedoch sehr schnell, so daß trotz hoher Korrelation verlässliche Werte erhalten werden. Dabei ist verständlich, daß Abweichungen der schlechter bestimmten Konstanten \tilde{D}_v^{exp} zu den berechneten Werten \tilde{D}_v^{calc} zuerst auffallen. Im folgenden Abschnitt trifft dies besonders für \tilde{D}_v -Werte der Niveaus (004) und (102) zu. Da die zur Bestimmung der übrigen Konstanten $\tilde{\gamma}_{ik}$ und $\tilde{\gamma}_{ijk}$ nötige Information nicht zur Verfügung stand, mußte in Kauf genommen werden, daß diese Anteile noch in den bestimmten Konstanten und hier insbesondere im Wert der Gleichgewichtsschwingungsrotationskonstanten \tilde{B}_e enthalten sind. Diese Beiträge sollten aber nicht sehr groß sein, weswegen die erhaltenen Konstanten im Rahmen der eingeführten Näherungen den wirklichen Werten sehr nahe kommen sollten.

5.12.2 Zentrifugalverzerrungskonstanten

Die Berechnung der Zentrifugalverzerrungskonstanten erfolgt durch Gleichung (5.23), analog den vorausgegangenen Abschnitten für die harmonischen Wellenzahlen und die Rotationsschwingungswechselwirkungen, wie von QUAPP *et al.* [15] beschrieben:

$$\tilde{D}_v = \tilde{D}_e - \sum_{i=1}^3 \tilde{\beta}_i (v_i + d_i/2) + \sum_{i \leq j}^3 \tilde{\beta}_{ij} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) + \tilde{\beta}_{ll} l^2. \quad (5.23)$$

Der Gleichgewichtszustand wird durch \tilde{D}_e repräsentiert; $\tilde{\beta}_i$ sind die Zentrifugalverzerrungskonstanten, die in höherer Ordnung durch $\tilde{\beta}_{ij}$ ergänzt werden. Die l -abhängigen Beiträge wiederum werden durch $\tilde{\beta}_{ll}$ beschrieben. In Tabelle 5.23 sind die experimentell ermittelten den berechneten Werten gegenübergestellt. Wie schon im Kapitel zuvor beschrieben, ergeben sich die größten Abweichungen für die \tilde{D}_v -Werte der Niveaus (004) und (102) (in der Tabelle 5.24 fett gedruckt). Dabei wurden \tilde{D}_v -Werte mit $l = 0, 1$ zugrunde gelegt. Über die \tilde{h}_{Jl} Konstanten aus Tabelle 5.8

Tabelle 5.21 Gegenüberstellung von \tilde{B}_v^{exp} und nach Gleichung (5.22) berechneten Rotationskonstanten \tilde{B}_v^{calc} von D¹²CP. Die Fehler wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{B}_v^{exp} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{B}_v^{calc} / \text{cm}^{-1}$
(000)	0.566 537 158 (14)	0.566 537 (14)
(010)	0.567 631 831 (14)	0.567 650 (22)
(020)	0.568 764 722 (16)	0.568 765 (31)
(030)	0.569 886 498 (50)	0.569 886 (41)
(040)	0.571 020 67 (16)	0.571 021 (51)
(001)	0.563 678 034 (40)	0.563 678 (15)
(011)	0.564 770 7 (19)	0.564 788 (23)
(100)	0.563 165 5 (40)	0.563 166 (31)
(002)	0.560 805 0 (40)	0.560 806 (17)
(110)	0.564 290 (22)	0.564 309 (50)
(012)	0.561 915 (22)	0.561 914 (24)
(200)	0.559 796 0 (26)	0.559 796 (51)
(004)	0.555 09 (15)	0.555 023 (31)
(102)	0.557 379 (78)	0.557 435 (33)

Tabelle 5.22 Die Rotationsschwingungs-Wechselwirkungskonstanten von D¹²CP, wurden mit einem gewichtetem Fit an die Rotationskonstanten \tilde{B}_v des effektiven Hamiltonoperators angepaßt.

Konstante	/ cm^{-1}	
\tilde{B}_e	0.568 543 4 (71)	
$\tilde{\alpha}_1$	0.003 399 (14)	
$\tilde{\alpha}_2$	-0.001 107 3 (70)	
$\tilde{\alpha}_3$	0.002 843 0 (25)	
$\tilde{\gamma}_{11}$	0.0 ^a	
$\tilde{\gamma}_{22}$	-4.40 (23)	$\times 10^{-6}$
$\tilde{\gamma}_{33}$	-6.6 (17)	$\times 10^{-6}$
$\tilde{\gamma}_{12}$	2.8 (14)	$\times 10^{-5}$
$\tilde{\gamma}_{13}$	0.0 ^a	
$\tilde{\gamma}_{23}$	-2.97 (12)	$\times 10^{-6}$
$\tilde{\gamma}_{ll}$	1.350 (64)	$\times 10^{-6}$
$\tilde{\gamma}_{222}$	8.83 (28)	$\times 10^{-7}$
$\sigma_{Fit} = 1.92 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$		

^a Der Wert konnte im Fit nicht bestimmt werden, *ab initio* berechnete Werte für $\tilde{\gamma}_{11}$ und $\tilde{\gamma}_{13}$ standen nicht zur Verfügung.

wurden dann auch korrigierte \tilde{D}_v -Werte der Subniveaus (020)², (030)¹, (030)³, (040)² und (040)⁴ berechnet. In den Datensatz der \tilde{D}_v -Werte aus Tabelle 5.8 einbezogen, ergab die Anpassung nach Gleichung (5.23) allerdings ein schlechteres Ergebnis als ohne die genannten Subniveaus.

Tabelle 5.23 Zentrifugalverzerrungskonstanten von D¹²CP, bestimmt aus einer gewichteten Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die \tilde{D}_v -Werte des effektiven Hamiltonoperators.

Konstante	/ cm ⁻¹	
\tilde{D}_e	4.707 9 (40)	$\times 10^{-7}$
$\tilde{\beta}_1$	-5.50 (67)	$\times 10^{-9}$
$\tilde{\beta}_2$	8.21 (17)	$\times 10^{-9}$
$\tilde{\beta}_3$	1.93 (82)	$\times 10^{-10}$
$\tilde{\beta}_{11}$	0.0	
$\tilde{\beta}_{22}$	4.07 (39)	$\times 10^{-10}$
$\tilde{\beta}_{33}$	0.0	
$\tilde{\beta}_{12}$	0.0	
$\tilde{\beta}_{13}$	0.0	
$\tilde{\beta}_{23}$	0.0	
$\tilde{\beta}_{ll}$	0.0	
$\sigma_{Fit} = 1.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$		

Tabelle 5.24 Vergleich von \tilde{D}_v^{exp} -Werten mit nach Gleichung (5.23) berechnete \tilde{D}_v^{calc} -Werte von D¹²CP. Die Fehler wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt.

$(v_1 v_2 v_3)$	$\tilde{D}_v^{exp}/10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{D}_v^{calc}/10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
(000)	0.476 766 (35)	0.476 76 (54)
(010)	0.485 390 (34)	0.486 19 (64)
(020)	0.496 473 (34)	0.496 44 (81)
(030)	0.507 31 (14)	0.507 5 (11)
(040)	0.519 47 (28)	0.519 4 (14)
(001)	0.476 945 (37)	0.476 95 (56)
(011)	0.486 07 (50)	0.486 39 (65)
(100)	0.471 82 (57)	0.471 23 (11)
(002)	0.477 66 (58)	0.477 14 (58)
(110)	0.482 0 (17)	0.480 7 (11)
(012)	0.483 2 (58)	0.486 58 (67)
(200)	0.464 3 (12)	0.465 8 (17)
(004)	0.502 (14)	0.477 53 (19)
(102)	0.448 4 (74)	0.471 6 (11)

5.13 Literaturverzeichnis

- [1] J. K. TYLER, **Microwave Spectrum of Methinophosphide, HCP**, *J. Chem. Phys.* **40**, 1170–1171 (1964).
- [2] G. GUELACHVILLI UND K. NARAHARI RAO, **Handbook of Infrared Standards**, Academic Press, London, Academic Press, London, 1986.
- [3] A. DAX, J. S. WELLS, L. HOLLENBERG, A. G. MAKI UND W. URBAN, **Sub Doppler Frequency Measurements on OCS at 87 THz (3.4 μm) with the CO Overtone Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 416–428 (1994).
- [4] J. KOPUT, **Persönliche Mitteilung** (1999).
- [5] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

- [6] P. BOTSCHWINA UND P. SEBALD, **Vibrational Frequencies from Anharmonic ab initio/Empirical Potential Energy Functions: Stretching Vibrations of Hydroisocyanic Acid, Phosphaethyne, Isocynoacetylene, and Phosphabutadiyne**, *J. Mol. Spectrosc.* **100**, 1–23 (1983).
- [7] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of D¹²CP in the Region of the ν_2 Band: The Spectroscopic Constants for the States 00⁰0, 01¹0 02⁰0 and the Bond Lengths of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 49–58 (1984).
- [8] C. PEPIN UND A. CABANA, **The $\nu_1 + \nu_2$ Vibration-Rotation Band of D¹²CP and Evidence for Fermi Resonance in the 100, 002 Diad**, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 101–106 (1986).
- [9] T. E. GIER, **HCP, A Unique Phosphorous Compound**, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1769–1770 (1961).
- [10] J. LAVIGNE, C. PEPIN UND A. CABANA, **The Vibration-Rotation Spectrum of DCP**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 203–208 (1983).
- [11] STEPHEN WOLFRAM, **Mathematica 4.0**, Addison-Weseley, New York, 1999.
- [12] G. MELLAU, **Persönliche Mitteilung** (1999).
- [13] S. ALBERT, **Netzwerke von Resonanzsystemen in den Spektren eines quasilinearen Moleküls: Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an den Knallsäureisotopomeren HCNO, H¹³CNO und H¹³C¹⁵NO**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 1995.
- [14] R. SCHERMAUL, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und Wasserstoffperoxid**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 1996.
- [15] W. QUAPP, M. HIRSCH, G. CH. MELLAU, S. KLEE, M. WINNEWISSER UND A. MAKI, **Climbing the Bending Vibrational Ladder in D¹³C¹⁵N by Hot Gas Emission Spectroscopy**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 284–298 (1999).
- [16] J. KOPUT, **Ab initio Calculations on HCP**, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 401–406 (1996).

Kapitel 6

FT-IR- UND INFRAROT-DIODENLASER-SPEKTROSKOPIE VON HBS

Im Rahmen der Arbeiten zu HCP und DCP wurde auch das zu HCP isoelektronische Molekül HBS untersucht. Neben einer Reihe von spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen zu HBS wurden die Infrarotspektren der beiden fundamentalen Streckschwingungen ν_1 und ν_3 beschrieben. Bisher sind jedoch noch keine experimentellen Messergebnisse zur Knickschwingung ν_2 von HBS in der wissenschaftlichen Literatur publiziert. Aus diesem Grund galt unser Interesse der Knickschwingung ν_2 von HBS. Bei der genannten Borverbindung handelt es sich, wie auch bei HCP, um ein kurzlebiges Molekül. HBS allerdings zerfällt mit einer Halbwertszeit von einigen Sekunden viel schneller als HCP und konnte nur in einem Flußsystem ($\text{B} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HBS} + \frac{1}{2} \text{H}_2$) gemessen werden.

In der Arbeit von SAMS und MAKI [1] wurde das Infrarotspektrum der Normalschwingung ν_1 von HBS mit einer Auflösung von etwa 0.03 cm^{-1} beschrieben. TURNER und MILLS [2] gaben zusätzliche Informationen über das FT-IR-Spektrum der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von HBS. Es gelang den Autoren nicht, die Knickschwingung ν_2 zu messen, die bis jetzt im IR-Bereich noch nicht beobachtet wurde!

6.1 Die Suche nach der Knickschwingung ν_2 von HBS

Die Knickschwingung von HBS hat sich bisher allen Versuchen einer spektroskopischen Beobachtung entzogen. Weder SAMS und MAKI [1], noch TURNER MILLS [2] konnten sie beobachten. TURNER und MILLS geben durch eine Valenzkraftfeldberechnung unter der Einbeziehung aller verfügbaren Daten in Tabelle 6.2 eine Abschätzung der Absorptionswellenzahl der Knickschwingung ν_2 von HBS. Um diese Ergebnisse zu bewerten, führten die Autoren eine analoge Berechnung für HCN durch. Die gleiche Anzahl von Observablen, äquivalent zur Zahl derjenigen von HBS, wurde zur Kraftfeldberechnung benutzt, um damit die Fundamentalen für HBS zu berechnen (siehe Tabelle 6.1).

Auch SAMS und MAKI geben in ihrer Arbeit [1] eine Abschätzung zur Lage des Termwertes der ν_2 . Betrachtet man die Berechnungen der beiden Autorengruppen um MAKI und MILLS zusammen, sollte das Bandenzentrum der Knickschwingung ν_2 im spektralen Bereich von $570 - 700 \text{ cm}^{-1}$ zu finden sein.

Diese Berechnungen ließen die Berücksichtigung einer Fermi-Resonanz der Vibrationsniveaus (020)/(001) außer acht. Eine solche Resonanz ist wahrscheinlich, wenn der Termwert für das

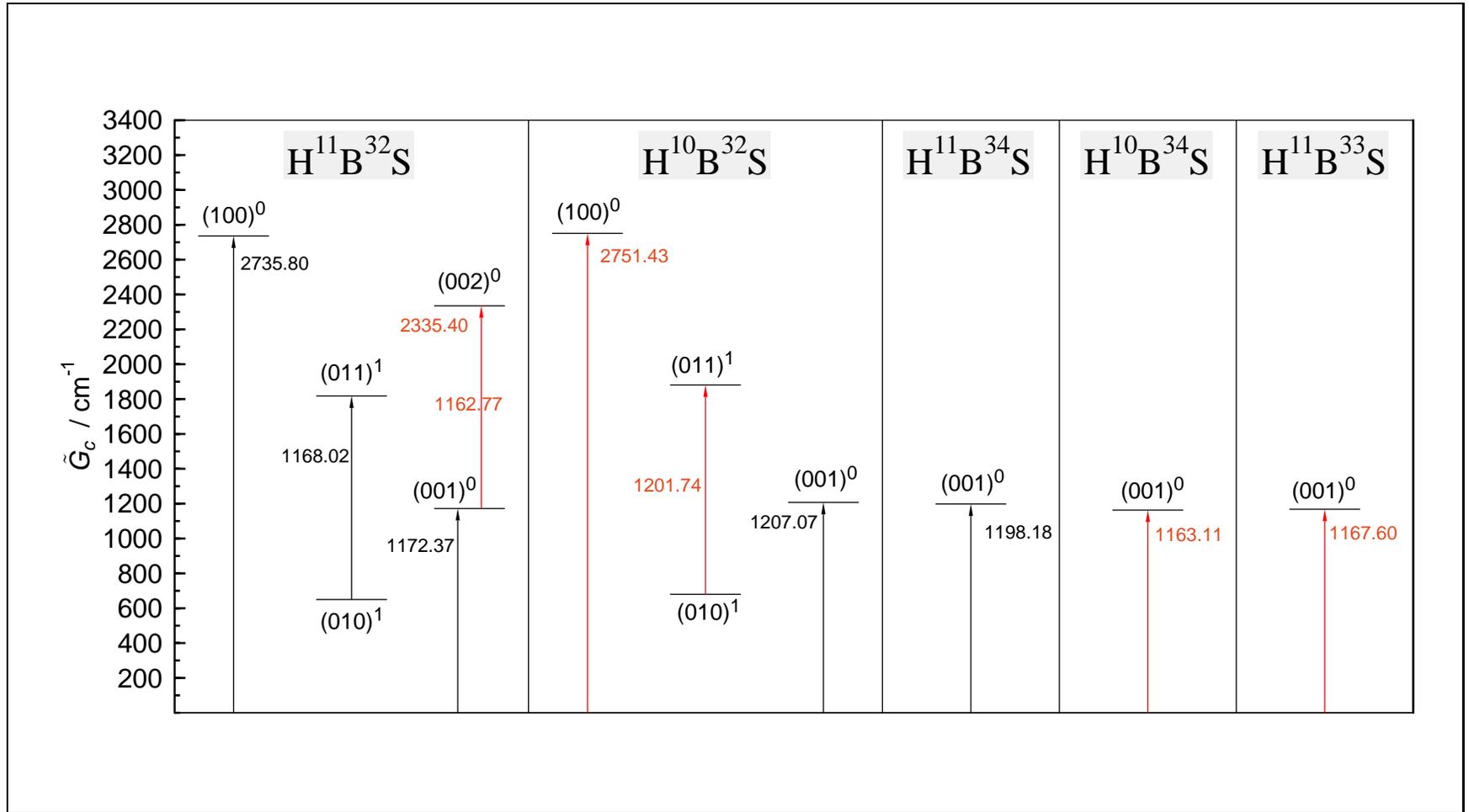


Abbildung 6.1 Darstellung der bestimmten Termwerte von HBS. Die rot eingezeichneten Übergänge wurden zum ersten Mal in der vorliegenden Arbeit beschrieben. schwarz gezeichnete Übergänge wurden auch von SAMS und MAKI [1] und TURNER und MILLS [2] gemessen.

Tabelle 6.1 Observierte und berechnete Bandenzentren von HCN nach TURNER und MILLS [2]

$(v_1v_2v_3)$	Obs. / cm^{-1}	Berech. / cm^{-1}	Obs.-Berech. / cm^{-1}
(100)	3311.48	3394.59	-83
(010)	713.5	659.0	55
(001)	2097.0	2058.0	39

Tabelle 6.2 Observierte und berechnete Bandenzentren von HBS nach TURNER und MILLS [2]

$(v_1v_2v_3)$	Obs. / cm^{-1}	Berech. / cm^{-1}	Obs.-Berech. / cm^{-1}
(100)	2735.80	2768.52	-33
(010)		635.0	
(001)	1172.39	1194.0	-22

$(020)^0$ Niveau in der Nähe des Termwertes des Niveaus $(001)^0$ liegt. Das Auftreten einer Fermi-Resonanz ist zum einen abhängig von der Größe des Fermi-Resonanz-Matrixelementes \tilde{W}_F und natürlich auch vom Abstand der Termwerte der in Resonanz stehenden Vibrationsniveaus (020) und (001). In den Kapiteln 4 und 5 zu HCP und DCP wurden einzelne Fermi-Resonanz-Systeme intensiv beschrieben. Die dort ausgeführten mathematischen Betrachtungen können auch auf das Molekül HBS übertragen werden, sollte man ein IR-Spektrum der ν_2 aufnehmen können. Der Termwert des Vibrationsniveaus (010) wurde bisher nur abgeschätzt; das Vibrationsniveau (020) liegt dann in etwa zwischen 1140 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} . Je weiter nun der Termwert für das (020) Vibrationsniveau bei 1400 cm^{-1} liegt, je schwächer wird auch eine mögliche Fermi-Resonanz. Der Termwert für den Fermi-Resonanzpartner (001) beträgt 1172.39 cm^{-1} . Erst die Analyse eines gemessenen Spektrums der $2\nu_2$ kann die Frage nach der Fermi-Resonanz beantworten. TURNER und MILLS diskutieren in ihrer Publikation [2] das für sie überraschende Ergebnis, daß die Knickschwingung ν_2 weder für HBS noch für DBS beobachtet werden konnte. Wenn man davon ausgeht, daß 50 % der Intensität der ν_2 im Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ liegt (die anderen 50 % der Intensität liegen in P/R-Linien), kann man aufgrund der von TURNER und MILLS [2] gemessenen Spektren annehmen, daß der Q-Zweig 10 mal schwächer ist als P- und R-Zweig Linien der ν_3 . Somit ergäbe sich im Vergleich zur ν_3 ein rund 20 mal schwächeres Übergangsmoment für die Knickschwingung ν_2 von HBS.

6.1.1 FT-IR-Spektroskopie von HBS

Die in der Literatur bekannten IR-Messungen von SAMS und MAKI [1] und TURNER und MILLS [2] für HBS zu den Streckschwingungen ν_1 und ν_3 wurden für die ν_1 mit der in Giessen vorhandenen FT-IR-Technik deutlich verbessert. Die Streckschwingung ν_1 wurde mit einer 3 mal höheren Auflösung und einem erheblich besseren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis gemessen.

Für die andere Streckschwingung ν_3 konnte bei den in Giessen (August/September 1995) durchgeführten Messungen eine Steigerung der Auflösung um einen Faktor 30 erzielt werden. Dies ergab zusätzliche Übergänge, auch zu höheren J -Werten, wodurch weitere Molekülkonstanten der HBS Isotopomeren $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ zugänglich wurden.

Abbildungen der hochaufgelösten Spektren zu den Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 wurden bereits im September 1995 anlässlich des *XIV. Colloquium on High Resolution Molecular Spec-*

Tabelle 6.3 Zusammenstellung der FT-IR-Meßbedingungen von HBS

Meßbedingungen	Spektralbereich	
	1090 – 1300 / cm ⁻¹	2350 – 2850 / cm ⁻¹
Geamtdruck ^a / mbar	1.0	3.0
Länge der Meßzelle / cm	43	43
Lichtquelle	Globalar	Globalar
Optische Filter / cm ⁻¹	1090 – 1300	2350 – 2850
Apertur Ø / mm	1.7	1.5
Strahlungsteiler	KBr	KBr
Detektor, T/K	Ge:Cu (4.2 K)	In:Sb (77 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.00333	0.0111
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.0032 (673 K)	0.0070 (673 K)
Scans pro Block	1	10
Summe der addierten Scans	90	70
Temperatur / K im Reaktionsrohr	1373 ^c	1393 ^c
Temperatur / K der Meßzelle (wassergekühlt)	279	279
Transmissionsspektrum	ZTGHBSFS.1	ZTGHBSCS.1

^a H₂S und dessen Zerfalls- und Reaktionsprodukte mit Bor.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

^c Temperatur der Reaktion im Quarzglasrohr außerhalb der Meßzelle.

Die Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Backgroundspektren, und denen daraus berechneten Transmissionsspektren, ist im Anhang C aufgeführt.

troscopy in Dijon (Frankreich) in Form eines Posters (B33) vorgestellt. Die Meßbedingungen zu den beiden aufgenommenen Spektren sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

6.1.2 Beschreibung des Experimentes zur Darstellung und FT-IR-Messung von HBS

Die benutzte Meßzelle hatte eine Länge von 43 cm und einen Durchmesser von 13 cm. Das 30 cm lange Reaktionsrohr aus Mineralquarzglas war unmittelbar in einem Winkel von 90 Grad an die Meßzelle angeschlossen. Durch einen 20 cm langen, aufklappbaren Röhrenofen wurde das Reaktionsrohr auf 1100 °C geheizt. Das elementare Bor wurde vor jeder Messung in das Reaktionsrohr eingefüllt. Die genannten Verbesserungen bisher in Giessen gemessener IR-Spektren konnten aufgrund von optimierten Reaktionsbedingungen erzielt werden, wobei die Temperatur und die Entfernung des Reaktionssortes zur Meßzelle eine entscheidende Rolle spielen.

In der Arbeit von TURNER und MILLS [2] wurde eine Multireflexionszelle mit Metallspiegeln benutzt, welche aufgrund der bei der Reaktion von elementarem Bor und Schwefelwasserstoff entstehenden Bor-Polysulfane eine Meßzeit von nur 15 Minuten zuließen. Die Metallspiegel der Multireflexionszelle waren bereits nach dieser kurzen Zeit mit polymeren Bor-Schwefel-Verbindungen belegt. Am Ende einer jeden Messung mußte die Zelle auseinandergebaut, die Zelle und die Spiegel gereinigt werden.

Für die in Giessen gemessenen Spektren wurde eine wassergekühlte 43 cm lange Glaszelle benutzt. Die Meßzelle wurde mit einem speziellen Kühlschlauch umwickelt. Mit der wassergekühlten Meßzelle sollte die Belegung der optischen Fenster mit Reaktionsprodukten verhindert werden. Die KBr-Fenster wurden aber trotzdem leicht mit Bor-Polysulfanen belegt, doch konnten Meßzeiten von bis zu 4 Stunden, und somit ein gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, erzielt werden.

Die Knickschwingung jedoch konnte auch in Giessen nicht beobachtet werden.

6.1.3 Analyse der FT-IR-Spektren von HBS

Die aus den analysierten Bandensystemen berechneten \tilde{G}_c -Termwerte der einzelnen HBS Isotopomere sind in Abbildung 6.1 angegeben. Die dort rot eingezeichneten Übergänge wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beschrieben. Zu den in schwarz dargestellten Übergängen lagen bereits Messungen der Gruppen um MAKI und MILLS [2] vor. Die in Abbildung 6.1 gewählte Darstellung würdigt nicht die Zahl der gemessenen Übergänge und die Genauigkeit der bestimmten Linienpositionen, die wie bereits beschrieben, eine Größenordnung höher ist als bei früheren IR-Messungen. Die nach Gleichung 2.6 berechneten Reihenentwicklungskonstanten der analysierten Subbanden von fünf verschiedenen Isotopomeren sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Auch die effektiven Konstanten in Tabelle 6.5, die nach dem von YAMADA *et al.* [3] beschriebenen Hamiltonoperator ermittelt wurden, spiegeln die Qualität der FT-IR-Spektren wider.

Die mit der 43 cm langen Meßzelle aufgezeichneten Spektren sind in den Abbildungen 6.2 – 6.8 dargestellt, die im Folgenden diskutiert werden. Bei den Abbildungen handelt es sich um eine vollständige Darstellung der P- und R-Zweig Fundamentalbande ν_3 von HBS. Alle zugeordneten Linien sind in der Form von Zuordnungskämmen markiert. Die J'' -Quantenzahlen (unterer Zustand) sind angegeben. Aufgrund der Überlagerung der Spektren von fünf HBS Isotopomeren mußte eine farbige Markierung ($\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ schwarz, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ blau, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$ grün, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ rot, $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ violett) gewählt werden, die in den Abbildungen selbst erklärend ist. Die meisten Abbildungen sind mit 40 cm^{-1} pro Seite dargestellt. Die Beschreibung der IR-Spektren soll mit Abbildung 6.2, welche die P/R-Zweig Banden ν_3 und ν_1 zeigt, eingeleitet werden. In der Übersichtsdarstellung sind Übergänge vom Grundzustand der beiden häufigsten Moleküle $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ (schwarz) und $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ (blau) sind eingezeichnet. Wie in Tabelle 6.3 angegeben, konnte das IR-Spektrum der ν_3 mit einer Auflösung von 0.0033 cm^{-1} und das der ν_1 mit 0.0111 cm^{-1} gemessen werden. Die weiteren sechs Abbildungen zeigen das IR-Spektrum der ν_3 in starker Vergrößerung. Alle Linien sind zugeordnet und entsprechend gekennzeichnet. Die J'' -Quantenzahlen der Fundamentalbande $(001) \leftarrow (000)$ sind dabei nur in Abbildung 6.2 benannt. In den folgenden Abbildungen ab 6.3 ist der entsprechende Zuordnungskamm weggelassen, um die Abbildungen nicht unnötig zu überfrachten. In Abbildung 6.3, bereits zu Beginn der ν_3 Bande sind Linien von vier HBS-Isotopomeren überlagert. Die erste angeregte Bande $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$ gehört schon zu den schwächsten Banden im Spektralbereich der ν_3 . Im unteren Bild grau unterlegten Spektralbereich, wurden auch Absorptionsmessungen mit einem IR-Diodenlaserspektrometer ausgeführt. Eine vergrößerte Darstellung der Diodenlasmessung ist im Vergleich mit dem FT-IR-Transmissionsspektrum in Abbildung 6.11 gegeben. Im unteren Bild von Abbildung 6.3 sind sehr schön die *l*-Typ Dubletts der beiden P- und R-Zweig Banden $(011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$ und $(011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$ von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ (schwarz) zu erkennen, die sich in Abbildung 6.4 weiter fortsetzen. Die Beschreibung der Zuordnung in Abbildung 6.5 führt zu einer komplexen Darstellung, die nur durch die Farbkodierung verständlich ist. Im unteren Bild aus Abbildung 6.6 nimmt die Linienstärke wieder ab und es sind nur noch Übergänge von zwei Isotopomeren überlagert. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind die letzten noch sichtbaren Linien der Bande ν_3 zu sehen.

Die Zuordnung aller analysierten Bandensysteme von HBS erfolgte unter Einbeziehung der in der Literatur bekannten Daten. Sie orientierte sich auch an den natürlichen Häufigkeiten der Isotope von Bor und Schwefel ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 80/20$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}/^{33}\text{S} = 95/4.2/0.8$), die sich in der Intensität der Übergänge ausdrückt. Die in der Literatur vorhandenen Zuordnungen wurden überprüft und konnten bis auf zwei Rotationsübergänge, aus der Publikation von PEARSON und McCORMICK [4], bestätigt werden. In dieser Arbeit wurde für das Isotopomer $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ ein *l*-Typ Dublet dem Übergang $J + 1 \leftarrow J$ von $5 \leftarrow 4$ zugeschrieben. Es handelt sich aber um den

Übergang $J + 1 \leftarrow J$ von $6 \leftarrow 5$. Die dort genannten Rotationsübergänge wurden mit einer Unsicherheit von 100 kHz gegenüber den Daten aus den gemessenen FT-IR-Spektren gewichtet. Die beobachteten Rotations- und Rotationsvibrationsdaten wurden zusammen simultan nach nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate analysiert. Dabei wurde den Rotationsdaten von PEARSON und MCCORMICK [4] in den Fits nach dem beschriebenen Hamiltonian von YAMADA *et al.* [3] ein etwa $10^3 - 10^4$ mal stärkeres Gewicht als den Rotationsvibrationsdaten gegeben. Die individuellen relativen Unsicherheiten aller Übergänge, die aus FT-IR-Messungen ermittelt wurden, sind im Linienlistenanhang K angegeben.

Die Kombination der verschiedenen Isotope von Bor und Schwefel zu HBS ergeben die entsprechenden Intensitätsmuster der beobachteten Bandensysteme. Die beobachteten Banden, bis auf die P-, R-Banden $(100) \leftarrow (000)$ der einzelnen Isotopomere von HBS, sind in Abbildung 6.9 in der Form der Rotationsquantenzahl m gegen den Absorptionsgrad α aufgetragen. Diese beiden Größen sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} m & : \text{ Rotationsquantenzahl: } -J'' \text{ im P-Zweig, } J'' + 1 \text{ im R-Zweig} \\ \text{Strahlungsleistung} & : \Phi_{abs}: \text{ absorbierte, } \Phi_0: \text{ eingestrahlte} \\ \text{Absorptionsgrad} & : \alpha = \frac{\Phi_{abs}}{\Phi_0} \end{aligned}$$

In diesem Zusammenhang sollen auch die Bezeichnungen Absorbanz (Extinktion), Transmissionsgrad und Absorptionsgrad erläutert werden:

$$\text{Absorbanz} : B(\tilde{\nu}_c) = \ln\left[\frac{\Phi_0(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu})}\right] \quad (6.1)$$

$$\text{Transmissionsgrad} : T(\tilde{\nu}) = \left[\frac{\Phi(\tilde{\nu})}{\Phi_0(\tilde{\nu})}\right] \quad (6.2)$$

$$\text{Absorptionsgrad} : \alpha(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu}) \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.9 sind die einzelnen Übergänge durch einen Datenpunkt (Wellenzahl gegen Absorptionsgrad aufgetragen) dargestellt. Diese Datenpunkte sollen hier im Sinne einer Intensität verwendet werden. Dies ist nicht ganz korrekt, da für die in dieser Arbeit genannten Übergänge keine Intensitäten bestimmt wurden. Die Intensität eines Überganges kann experimentell aus der Fläche unter einer Linie bestimmt werden. Aus Gleichung 6.4 geht hervor, wie die Linienstärke S mit der Fläche unterhalb einer Linie in Absorbanzdarstellung verknüpft ist:

$$S = \frac{1}{p \chi l} \int_{+\infty}^{+\infty} \ln\left[\frac{\Phi_0(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu})}\right] d\tilde{\nu}. \quad (6.4)$$

Durch Transformation von der Transmissions- in die Absorbanzdarstellung, kann durch Integration der Fläche zwischen Basislinie und Linienprofil die notwendige Information zur Intensitätsbestimmung ermittelt werden. Der Gesamtdruck des spektroskopisch untersuchten Gases ist als p , l als die Wechselwirkungslänge der Strahlung mit der Probe und χ als der Molenbruch des absorbierenden Gases (gleich eins bei einer Reinsubstanz) symbolisiert. Die Gesamtintensität einer Bande wird analog nach Gleichung (6.4) bestimmt, indem man die Integrationsgrenzen entsprechend für die ganze Bande und nicht nur für eine Linie setzt. Es handelt sich um ein indirektes Verfahren zur Bestimmung der Intensität, da das durch eine FT-IR-Messung erhaltene Spektrum in Transmission umgerechnet werden muß.

Bei Vernachlässigung instrumenteller Einflüsse kann die Linienstärke S direkt aus der Linienprofilfunktion berechnet werden. Die für die FT-IR-Spektroskopie von gasförmigen Molekülen

gängigsten Linienprofile sind: die Lorentz-Linienprofilfunktion, die Doppler-Linienprofilfunktion und die Voigt-Linienprofilfunktion. Eine ausführliche physikalische und mathematische Beschreibung findet sich im Lehrbuch von HOLLAS [5].

In Abbildung 6.2 ist deutlich zu erkennen, daß die P/R-Zweig Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ des Moleküls $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ mit dem schwereren Bor-Isotop gegenüber der P/R-Zweig Bande des Molekül $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ mit dem leichteren Bor-Isotop, zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Die Linienstärken von Bandensystemen weitere Isotopomere können in Abbildung 6.9 verfolgt werden. Übergänge von $\text{H}^{10}\text{B}^{33}\text{S}$, dem Isotopomer mit der geringsten natürlichen Häufigkeit, wurden nicht zugeordnet.

Zum ersten Mal wurden Rotationsvibrationsdaten von $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$, dem Isotopomer mit der zweit kleinsten Häufigkeit beschrieben. Beide haben eine vergleichbare Häufigkeit von etwa 0.6 %, daher sind auch die Linienstärken der gemessenen Banden vergleichbar. Auch das Bandensystem $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$ von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ wurde weder von SAMS und MAKI [1] noch von TURNER und MILLS [2] beschrieben. Die Zuordnung dieser Bande benötigte sehr viel Zeit. Die anfängliche Zuordnung $(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ konnte aus verschiedenen Gründen nicht gehalten werden. Der Termwert des $(020)^{0e}$ Niveaus läge bei 162.77 cm^{-1} und der Termwert des $(001)^{0e}$ Niveaus liegt bei 1172.37 cm^{-1} . Die Fermi-Resonanz $(020)/(001)$ müßte aufgrund der Differenz beider Bandenzentren von nur ca. 10 cm^{-1} sehr stark sein, die entsprechende mathematische Analyse der Resonanz müßte ein hinreichend großen Wert des Resonanzmatrixelements ergeben. Die mathematische Behandlung dieser Resonanz ist dabei analog zu der an HCP (Kapitel 4.3.5) durchgeführten. Die daraufhin ausgeführten Fits mit dem Programm LINC (Anpassung des unter Kapitel 2.3 beschriebenen Hamiltonians) konvergierten jedoch nicht. Da die Fermi-Resonanz aber wahrscheinlich ist, ist davon auszugehen, daß die Zuordnung $(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ nicht korrekt ist. Die Änderung der Zuordnung der J -Rotationsquantenzahlen um $\Delta J = -1$ aber ergab für die betrachtete Reihenentwicklung der Bande einen \tilde{B}_{ps}'' -Wert des unteren Zustandes, der dem \tilde{B}'_{ps} -Wert des oberen Zustands der Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ entsprach. Daraus ergibt sich mit (001) die Zuordnung für den unteren Zustand; die Gesamtbande bekommt die Zuordnung $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$. Trotzdem muß diese Zuordnung als nicht absolut sicher betrachtet werden, denn man erwartet ein leicht anderes Intensitätsmuster für diese Bande. Die Intensität sollte schwächer sein als für das System $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$, welches sehr gut auf den R-Zweig zutrifft, nicht aber für den P-Zweig (siehe Abbildung 6.9). Da mit einer Fermi-Resonanz für HBS zu rechnen ist, können aber die Intensitätsmuster durch diese Resonanz oder auch einen anderen Effekt, verändert sein. Bei schwachen absoluten Intensitäten von Übergängen kann auch ein kleiner Effekt die Intensität dominieren und entsprechend verändern.

Für Isotopomere mit ^{33}S und ^{34}S konnten keine Übergänge aus dem Bereich der ν_1 gemessen werden. Die Intensitäten der beiden Streckschwingungen sind zwar vergleichbar, jedoch ist der mit flüssigem Helium gekühlte Ge:Cu Detektor, der im Intervall von $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ einsetzbar ist, empfindlicher als der im Bereich der ν_1 verwendete In:Sb (77 K) Detektor. Deshalb wurden mehr Subbandensysteme mit Beteiligung der Normlaschwingung ν_3 gemessen.

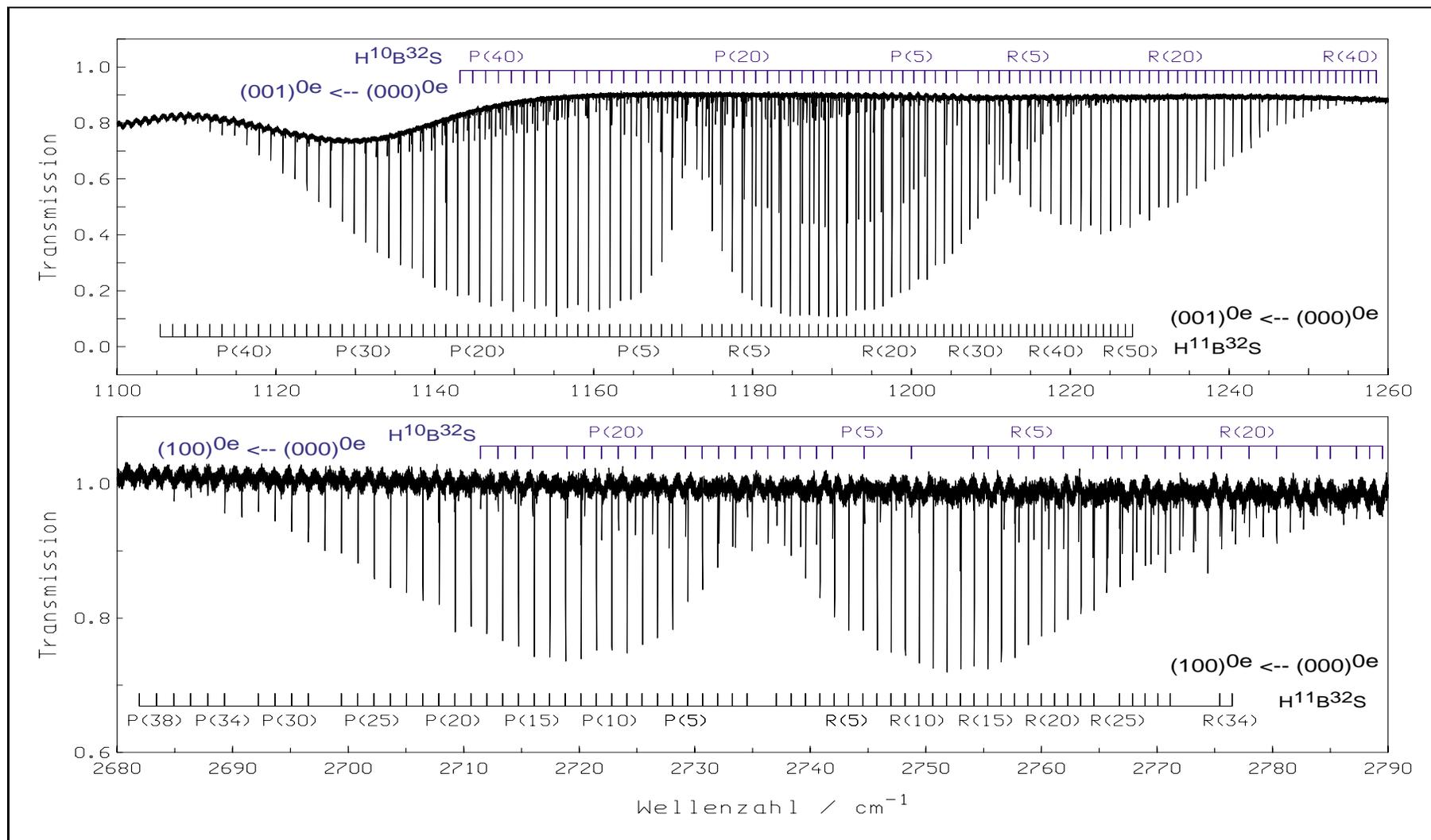


Abbildung 6.2 Zusammenstellung der Übersichts-FT-IR-Spektren der ν_3 (Spektrum ZTGHBSFS.1) und ν_1 (ZTGHBSCS.1) von HBS, gemessen mit einer Auflösung von 0.00333 und 0.0111 cm^{-1} . Die Reaktion von $\text{B} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HBS}$ wurde außerhalb der Meßzelle bei 1100 °C in einem Quarzglasrohr durchgeführt, wobei die Reaktionsprodukte durch die Meßzelle gepumpt wurden. Die Temperatur von HBS in der Meßzelle ist daher $\ll 1100$ °C.

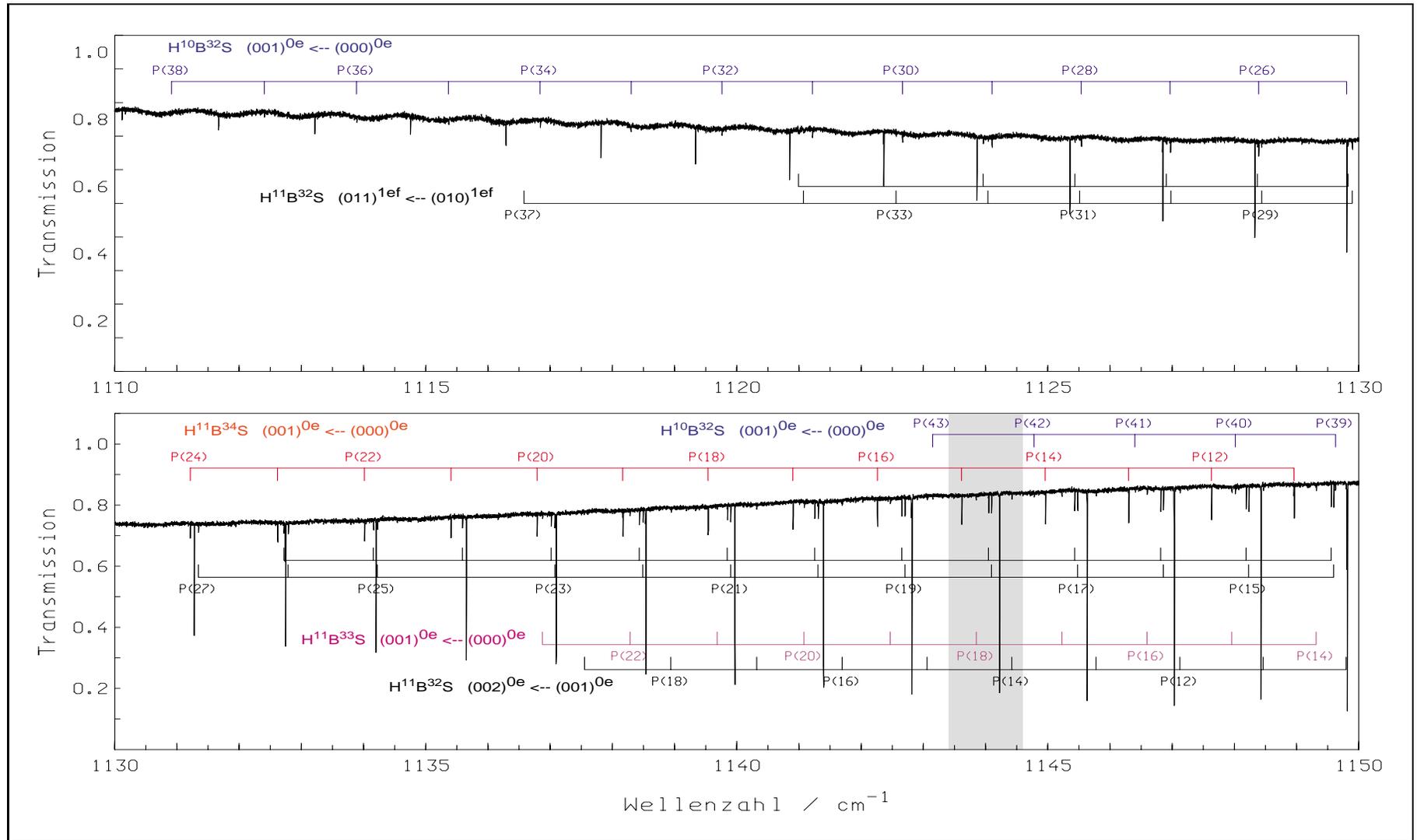


Abbildung 6.3 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von 1110–1150 cm⁻¹. Der grau unterlegte Teil des Spektrums wurde auch mit einem Diodenlaserspektrometer gemessen. Dieses Spektrum ist in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt und wird im zugehörigen Abschnitt erläutert. Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 gekennzeichnet und die Zuordnungskämme zu diesen Linien wurden in dieser und den den nächsten fünf Abbildungen weggelassen. Dadurch werden die Abbildungen etwas übersichtlicher. Auflösung: 0.00333 cm⁻¹, Dopplerlinienbreite 0.0032 cm⁻¹ bei 400 °C.

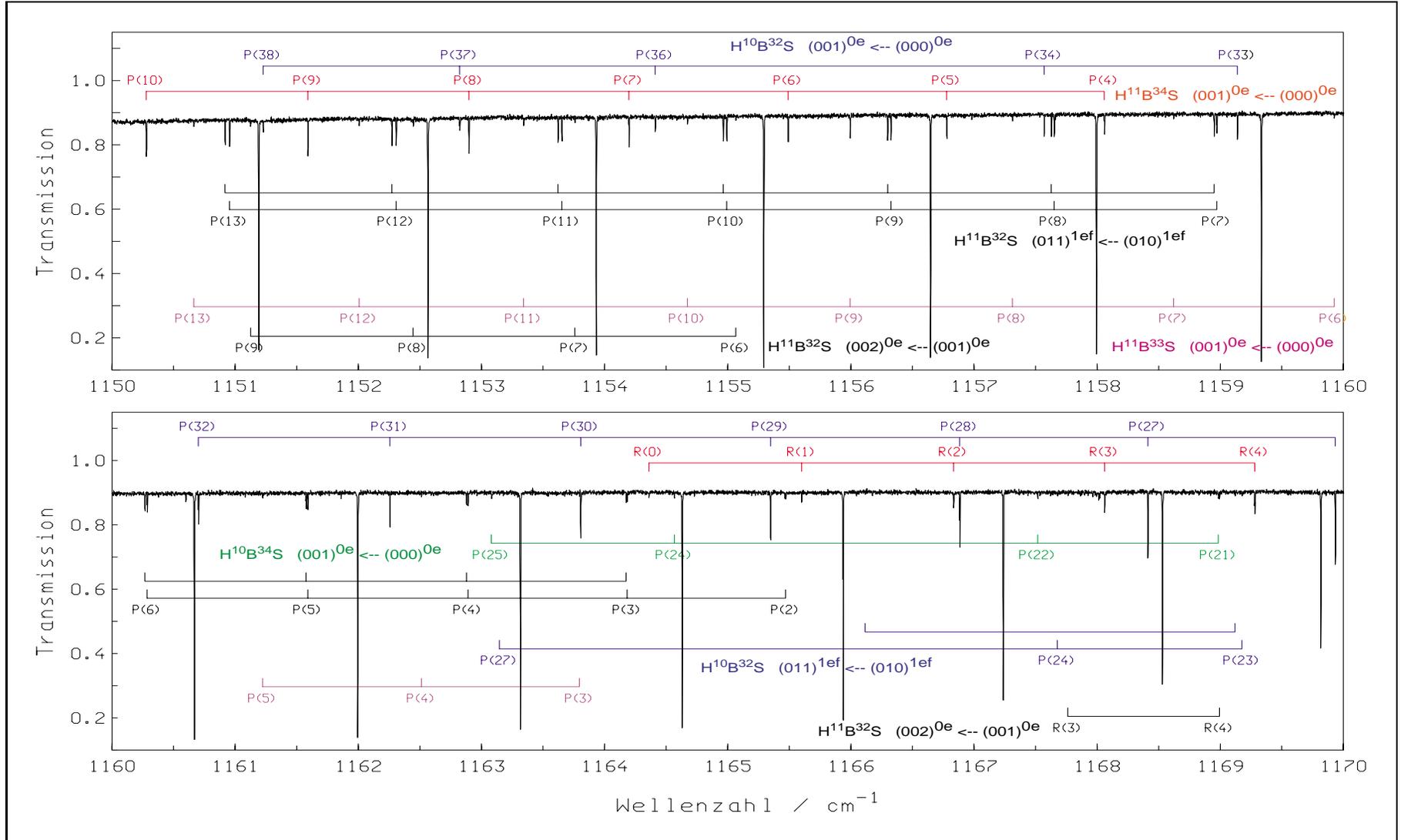


Abbildung 6.4 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1150–1170 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerradienbreite 0.0032 cm^{-1} bei 400 $^{\circ}\text{C}$.

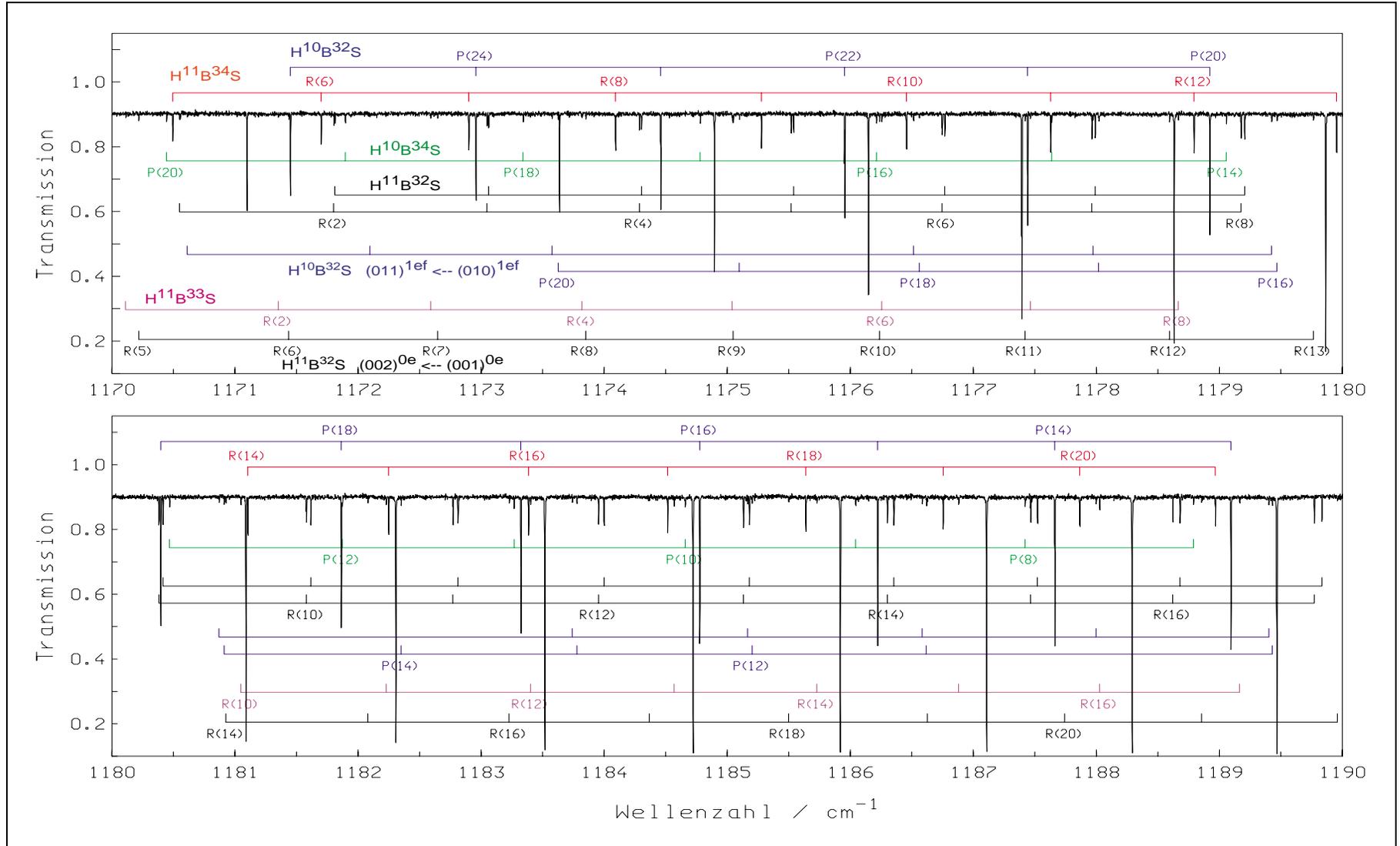


Abbildung 6.5 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1170–1190 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerverbreiterung 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

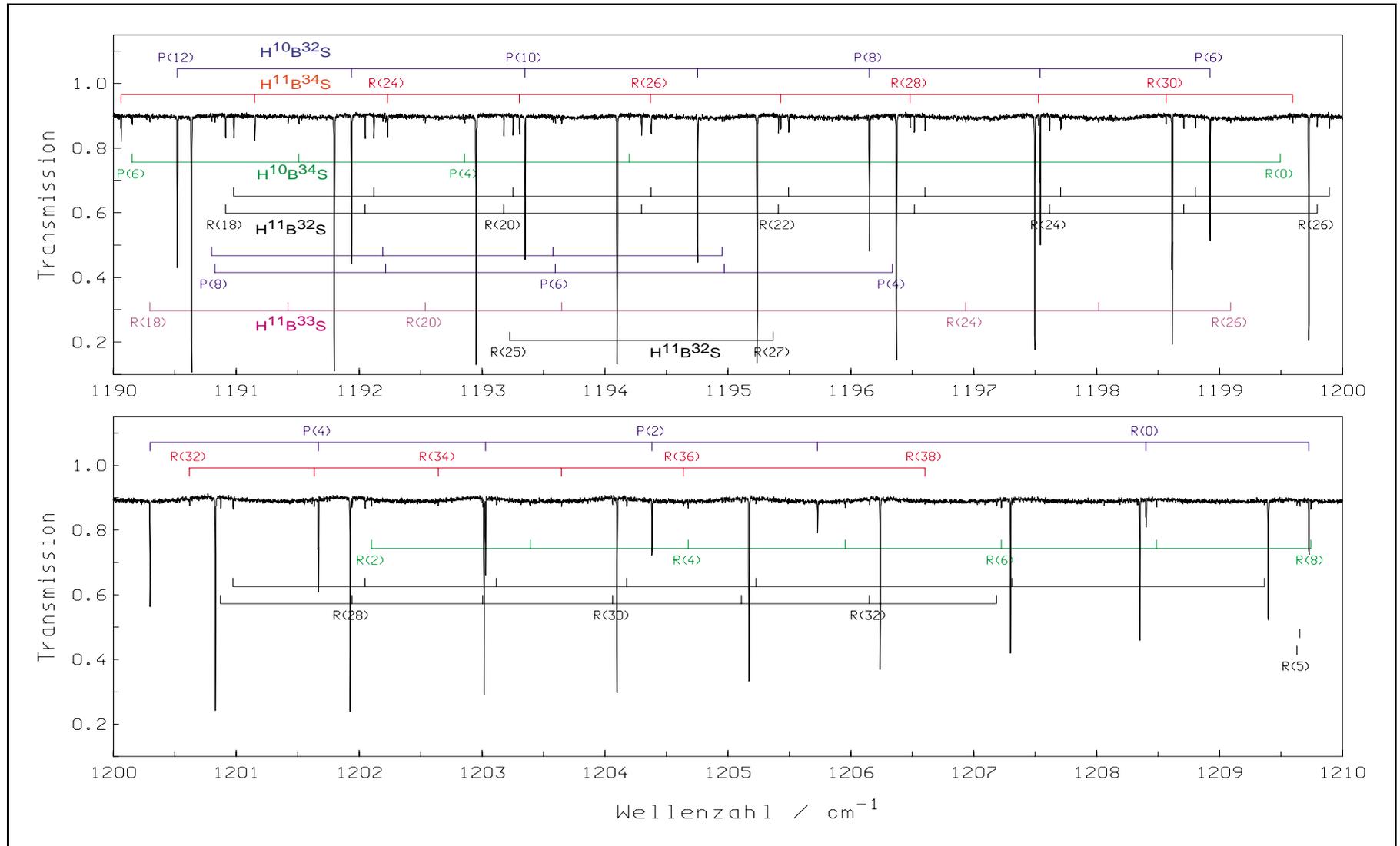


Abbildung 6.6 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1190–1210 cm⁻¹. Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm⁻¹, Dopplerlinienbreite 0.0032 cm⁻¹ bei 400 °C.

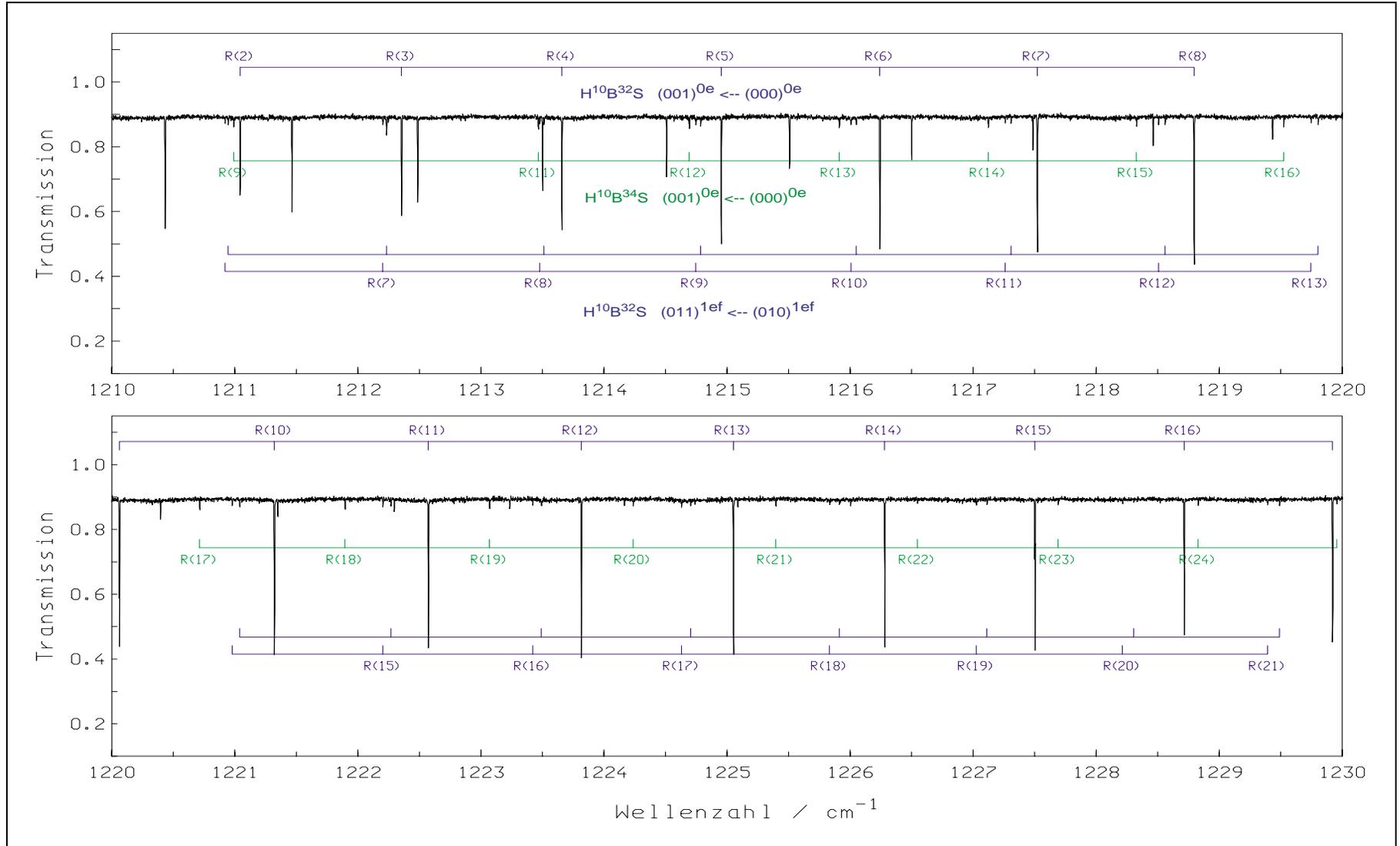


Abbildung 6.7 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1210–1230 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerlinienbreite 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

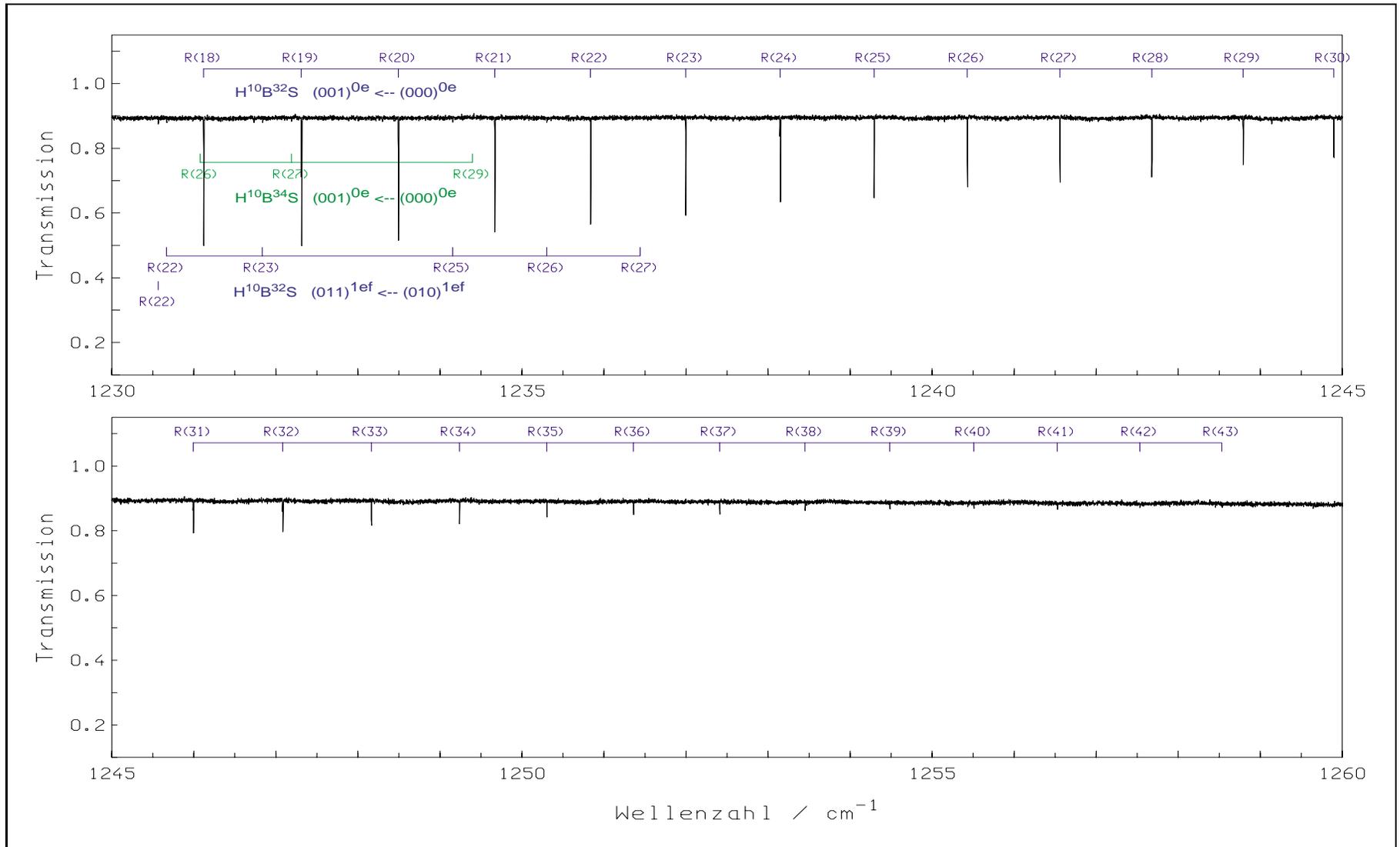


Abbildung 6.8 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1230–1260 cm⁻¹. Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm⁻¹, Dopplerlinienbreite 0.0032 cm⁻¹ bei 400 °C.

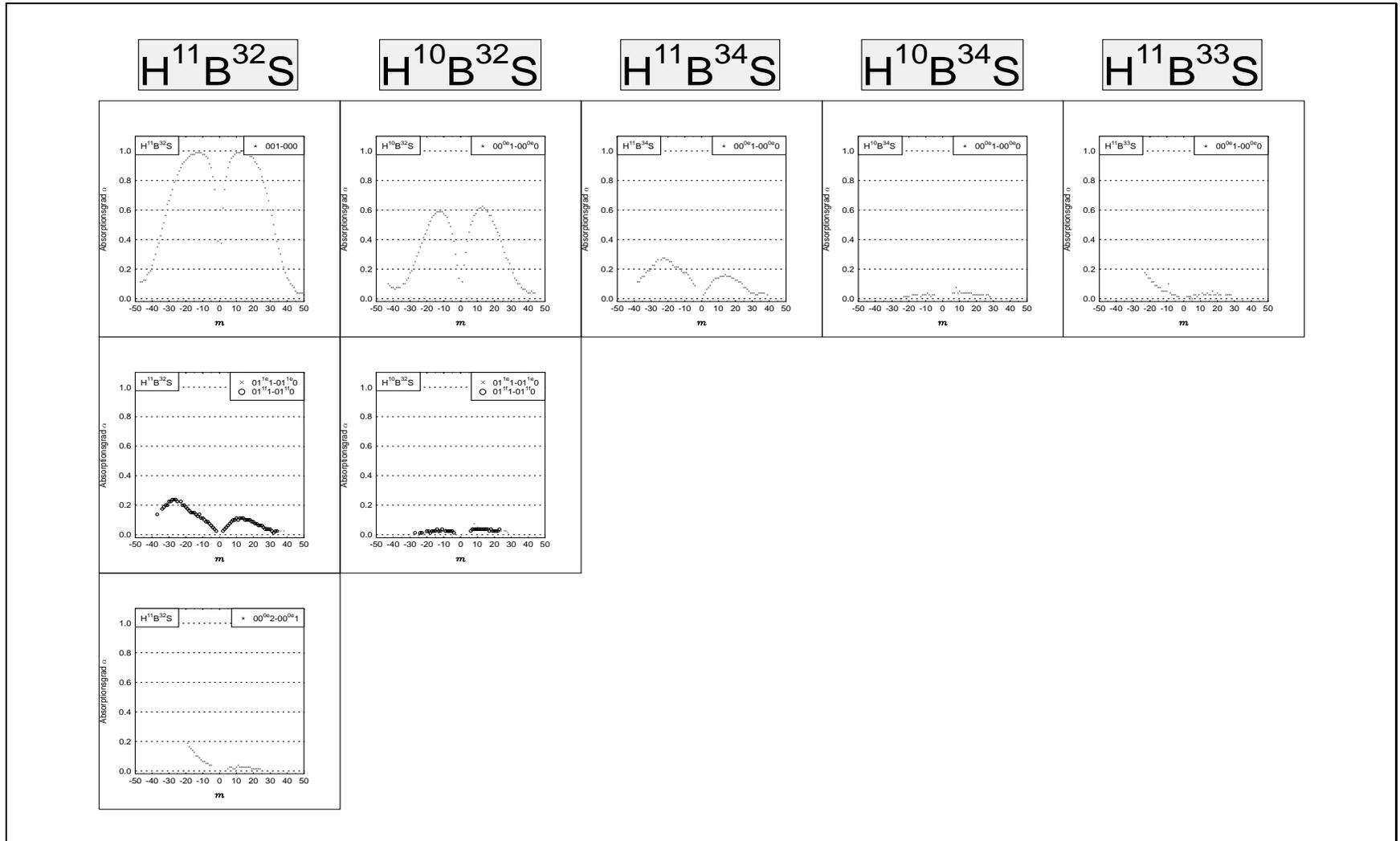


Abbildung 6.9 Vergleich des Absorptionsgrads α von P- und R-Zweig Linien. Die Abnahme des Absorptionsgrads korreliert mit der Intensität der jeweiligen Übergänge und der Häufigkeit der verschiedenen Isotopomere. Der Vergleich einzelner Isotopomere diente als wichtige Information bei der Zuordnung der P/R-Zweige.

Tabelle 6.4 Spektroskopische Reihenentwicklungs konstanten in $J(J+1)$ für P, R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von HBS.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}^{μ} / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}^{λ} / cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}^{μ} / 10^{-7}cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}^{λ} / 10^{-7}cm^{-1}	\tilde{H}_{ps}^T / 10^{-13}cm^{-1}	\tilde{I}_{ps}^T / 10^{-16}cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
H ¹¹ B ³² S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1172.369667 0 (52)	0.63654108 (13)	0.63311880 (14)	7.28925 (67)	7.3240 (83)	1.246 (15)		2.47	90
(011) ^{1e} ← (010) ^{1e}	1168.022782 2 (43)	0.6365502 (99)	0.6331877 (11)	7.3248 (89)	7.406 (16)	24. (11)		10.33	52
(011) ^{1f} ← (010) ^{1f}	1168.022896 7 (36)	0.6381005 (10)	0.63475914 (97)	7.402 4 (87)	7.4682 (79)			11.59	52
(100) ^{0e} ← (010) ^{0e}	2735.798088 (67)	0.6365390 (20)	0.6335690 (20)	7.299 (24)	7.246 (23)			19.05	43
(002) ^{0e} ← (001) ^{0e}	1162.76518 (19)	0.6331188 (75)	0.6296885 (70)	7.19 (14)	7.24 (12)			41.54	32
H ¹⁰ B ³² S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1207.067926 3 (68)	0.66980534 (20)	0.66617764 (20)	8.0107 (14)	8.0680 (14)			3.22	74
(011) ^{1e} ← (010) ^{1e}	1201.738980 (67)	0.6715991 (21)	0.6681155 (19)	8.164 (25)	8.266 (21)			13.19	25
(011) ^{1f} ← (010) ^{1f}	1201.73947 (10)	0.6698744 (37)	0.6663447 (41)	7.564 (65)	7.610 (78)			19.17	23
(100) ^{0e} ← (010) ^{0e}	2751.43254 (19)	0.6698227 (512)	0.6664466 (50)	8.108 (60)	8.103 (56)			42.13	28
H ¹⁰ B ³⁴ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1198.181225 (65)	0.6602299 (25)	0.6566696 (24)	7.788 (31)	7.844 (27)			21.48	48
H ¹¹ B ³⁴ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1163.112639 (26)	0.62682097 (66)	0.62347013 (68)	7.068 1 (46)	7.0949 (48)			9.56	60
H ¹¹ B ³³ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1167.60465 (11)	0.6315228 (38)	0.6281379 (35)	7.147 (47)	7.183 (41)			25.59	34

^σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.
Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang C angegeben.

Tabelle 6.5 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 für [3] HBS.

$(v_1 v_2 v_3)$	\tilde{G}_v / cm^{-1}	\tilde{B}_v / cm^{-1}	$\tilde{D}_v/10^{-6}$ / cm^{-1}	$\tilde{H}_v/10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ / cm^{-1}	$\tilde{q}_v/10^{-3}$ / cm^{-1}	$\tilde{q}_J/10^{-9}$ / cm^{-1}
H¹¹B³²S						
(000)	0.0	0.636 540 68 (14)	0.728 752 (85)			
(010)	†	0.637 325 7 (14)	0.736 11 (29)		1.549 84 (27)	-7.34 (58)
(011)	†	0.633 971 16 (18)	0.741 91 (30)		1.572 21 (31)	-9.11 (60)
(001)	1172.369 666 (93)	0.633 118 40 (15)	0.732 22 (12)	1.22 (26)		
(002)	2335.135 11 (90)	0.629 684 06 (80)	0.728 7 (15)			
(100)	2735.798 08 (75)	0.633 570 74 (53)	0.723 74 (70)			
H¹⁰B³²S						
(000)	0.0	0.669 804 66 (15)	0.800 66 (16)			
(010)	†	0.670 744 6 (13)	0.806 4 (18)		1.692 4 (17)	
(011)	†	0.667 240 (14)	0.818 9 (17)		1.736 6 (18)	
(001)	1207.067 26 (11)	0.666 176 97 (16)	0.806 39 (17)			
(100)	2751.432 51 (36)	0.666 427 (21)	0.798 4 (25)			
H¹⁰B³⁴S						
(000)	0.0	0.626 820 90 (18)	7.067 8 (27)			
(001)	1163.112 64 (25)	0.623 470 07 (21)	7.094 6 (28)			
H¹¹B³⁴S						
(000)	0.0	0.660 229 31 (42)	7.781 (14)			
(001)	1198.181 22 (62)	0.656 669 07 (56)	7.838 (12)			
H¹¹B³³S						
(000)	0.0	0.631 522 8 (38)	7.147 (47)			
(001)	1167.604 65 (11)	0.628 138 0 (35)	7.183 (41)			

† Es sind keine Übergänge gemessen worden aus denen der Termwert bestimmt werden könnte.

6.2 Infrarot-Diodenlaserspektroskopie an HBS

Mit dem Giessener Diodenlaserspektrometer wurde versucht, ein Absorptionsspektrum der Knickschwingung ν_2 von HBS aufzunehmen, nachdem dies nicht mit den zuvor beschriebenen FT-IR-Experimenten gelang.

6.2.1 Beschreibung des Experimentes und der neu konstruierten Meßzelle

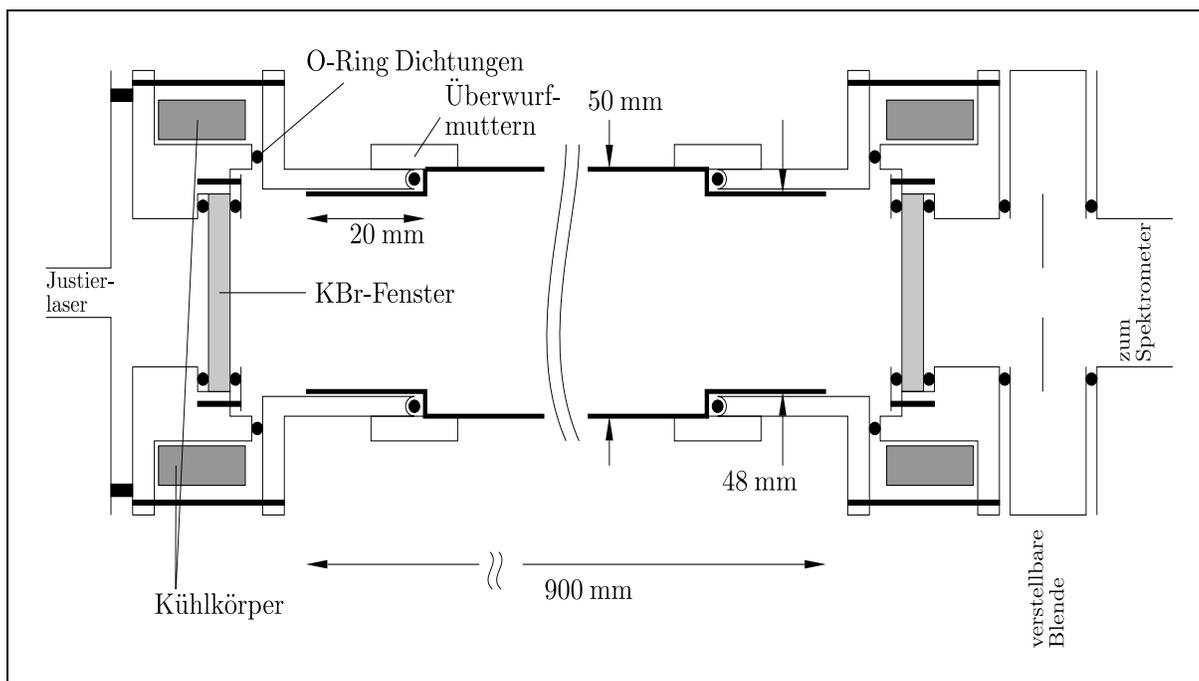


Abbildung 6.10 Darstellung der Meßzelle der Hochtemperaturmessungen. Diese Zelle wurde für Absorptions- (Diodenlaser) und Emissionsmessungen (FT-IR) verwendet. Zeichnung von E. Möllmann.

Bei der neuen Versuchsanordnung handelt es sich um ein 1 m langes Aluminiumoxid-Reaktionsrohr (Pythagoras Rohr, Firma Haldenwanger, Berlin) mit 50 mm Außendurchmesser, welches als Meßzelle konzipiert wurde und bis ca 1400 °C, erhitzt werden kann. Die Reaktion von Bor mit H₂S zu HBS direkt im Meßstrahl (Absorption) stellte dabei einen entscheidenden Vorteil gegenüber den zuvor beschriebenen Darstellungen, außerhalb des Meßstrahles, dar.

Eine so große Meßzelle aus Mineralquarzglas konnte aus Kostengründen nicht verwendet werden, da gasförmige Schwefel-Borverbindungen die SiO₂-Glasstruktur und somit die Meßzelle zerstören. Das für die FT-IR-Experimente (Kapitel 6.1.2) benutzte kleine Quarzglas-Reaktionsrohr (400 mm lang und 8 mm Ø) kristallisierte nach dem Abkühlen des Ofens und konnte nicht mehr für eine weitere Messung benutzt werden. Somit mussten das Quarzglas-Reaktionsrohr und das kristalline Bor vor jeder Messung ausgetauscht werden. Die neu konstruierte Meßzelle wurde zum ersten Mal im Infrarot-Diodenlaser-Experiment eingesetzt und später auch für Emissionsexperimente an HBS und HCP eingesetzt (Kapitel 8).

Der Aufbau dieser Meßzelle ist schematisch in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Meßzelle wurde ebenfalls für die in Kapitel 8 beschriebenen Emissionsmessungen am Bruker FT-IR-Spektrometer benutzt. Das Diodenlaserspektrometer war mit einer Laser-Diode (Pb-Salz/Blei-Sulfid/Selenid), die Emissionsmoden von 620 – 650 cm⁻¹ aufwies, ausgerüstet. Die gesuchte Knickschwingung wird im Bereich von 570 – 700 cm⁻¹ vermutet; der Strahlungsbereich der Laserdiode lag innerhalb dieses Intervalls. Im ungünstigsten Fall, bei der tatsächlichen Lage der ν_2 Bande in der

Nähe von 570 cm^{-1} oder 700 cm^{-1} , hätte man mit der verwendeten Diode nur Übergänge mit hoher J -Quantenzahl messen können. Das bedeutet, daß man mit diesem Aufbau nur geringe Intensitäten einer ohnehin schon schwachen Bande messen kann. Die folgenden Experimente ergaben für die ν_2 Knickschwingung ein negatives Ergebnis. Bei den Messungen des Kalibrationsgases Methanol (bei jeder Messung wurden je zwei Spektren, einmal von HBS und von Methanol aufgezeichnet), mußten wir feststellen, daß die verwendete Diode eine relativ geringe Leistung zeigte. Daraus resultierte ein relativ schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Als Faustregel kann man davon ausgehen, daß ein Diodenlaser-Spektroskopie-Experiment ca. 100 mal empfindlicher sein kann als eine FT-IR-Messung. Das trifft aber nur zu, wenn man eine Diode mit hoher Leistung zur Verfügung hat. Desweiteren spielt auch die Empfindlichkeit der verwendeten Detektoren eine wichtige Rolle. Je weniger empfindlich der Detektor, je schlechter ist wiederum das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Für unser Experiment benutzten wir zwei kupferdotierte Germanium-Detektoren (Ge:Cu), die mit einem Sterling-Kühler auf 10 K gekühlt wurden. Es wurden zwei Detektoren benutzt, um den Meßstrahl für HBS und den Meßstrahl für das Kalibrationsgas Methanol parallel aufzuzeichnen.

Das Messergebnis war im Bereich der ν_2 enttäuschend. Da aber in einem vorher durchgeführten FT-IR-Experiment die beiden Streckschwingungen ν_1 und ν_3 gemessen wurden, konnte ein Spektrum der ν_3 mit dem Diodenlaser-Spektrometer aufgenommen werden. Die Zuordnung erfolgte schnell über die bereits ausgewerteten FT-IR-Spektren. Für den Bereich um 1200 cm^{-1} wurde eine Diode mit höherer Leistung als im spektralen Bereich der ν_2 verwendet. In den Abbildungen 6.11 und 6.13 sind zwei Spektren, die mit einem Scan von ungefähr einer Wellenzahl aufgenommen wurden, aufgeführt. Einzelne Übergänge sind sehr gut zu erkennen und zugeordnet. In Abbildung 6.11 sind die Absorptionsspektren des Diodenlaser- und des FT-IR-Experimentes (in Transmissionsdarstellung) nebeneinander abgebildet. Bis auf zwei Linien sind alle Linien in beiden Spektren vorhanden. In Abbildung 6.12 ist nochmals das Transmissionspektrum vergrößert, mit einem kleineren y-Achsenabschnitt dargestellt. Damit ist auch die Linie $J'' = 18$ aus der Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ besser zu erkennen. Diese Linie ist im Diodenlaserspektrum, Abbildungen 6.11 und 6.13, nicht vorhanden! Auch im Diodenlaserspektrum gibt es eine Linie bei 1143.93 cm^{-1} , die im FT-IR-Spektrum nicht zu erkennen ist. Sie ist bisher nicht zugeordnet. Man kann annehmen, daß die Linie nicht im FT-IR-Spektrum zu sehen ist, weil die beobachteten HBS Moleküle im Diodenlasereperiment direkt in der heißen Meßzelle bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt wurden. Beim FT-IR-Experiment wurde HBS extern zur Meßzelle, in einem Quarzglasrohr hergestellt und wurde dann durch die Meßzelle gepumpt. Durch die höhere Temperatur treten höher angeregte Übergänge stärker hervor. Es könnte sich um einen Übergang handeln, der bei der niedrigeren Temperatur des FT-IR-Experimentes nicht genug Intensität besaß.

Die Messungen, die den beiden Spektren aus den Abbildungen 6.11 und 6.13 zugrunde liegen, wurden bei Reaktionstemperaturen ($\text{H}_2\text{S} + \text{B}$) von $900\text{ }^\circ\text{C}$ und $740\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, wobei die erzielte Linienintensität bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ höher ist. Bei höheren Temperaturen als $900\text{ }^\circ\text{C}$ konnte keine wesentlich größere Intensität der Übergänge innerhalb der ν_3 Bande erreicht werden. Der H_2S -Druck lag bei beiden Experimenten bei ca. 1.0 mbar. Bei einem höheren H_2S -Druck als 1 mbar, konnte die Linienintensität zwar weiter gesteigert werden, jedoch bildeten sich schnell deutlich erkennbare Bor-Polysulfan-Ablagerungen auf den KBr-Fenstern (siehe Abbildung 6.14); das musste vermieden werden, um überhaupt ein Spektrum messen zu können. Ein dünner Film auf den Fenstern konnte durch Spülung der KBr-Fenster mit N_2 während der Messungen wieder entfernt werden. Bei allen HBS Messungen wurde die in die Metallflansche integrierte N_2 -Spülung eingesetzt. Dabei wurde die Spüldüse rechtwinkelig zur Fensteroberfläche angeordnet. Leider wurde zumindest das Fenster, welches sich auf der Seite der Vakuumpumpe befand, nur in einem Radius von

ca. 1 cm von Ablagerungen durch die N_2 -Spülung geschützt. Für weitere Versuche wurde daher der Spülgastrom auf die Fenstermitte gerichtet. Da die Reaktion von Bor (kristallin) mit H_2S im Flußsystem durchgeführt werden mußte, wurde vor Reaktionsbeginn ein N_2 -Strom von 0.1 mbar auf die Fenster eingestellt. Einer der für dieses Experiment konstruierten Metallflansche ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Das an den Enden rund geschliffene Aluminiumoxidrohr wird an beiden Enden in die Metallflansche geschoben. Durch eine Überwurfmutter wird ein O-Ring auf das Rohr und gleichzeitig in die Nut eines Metallflansches gepreßt, wodurch eine vakuumdichte Verbindung geschaffen wird.

Die Messungen im Bereich der ν_2 wurden in einem Temperaturbereich von 800 °C bis 1100 °C durchgeführt. Der H_2S Druck im Flußsystem wurde von 0.5 mbar bis 7.0 mbar variiert.

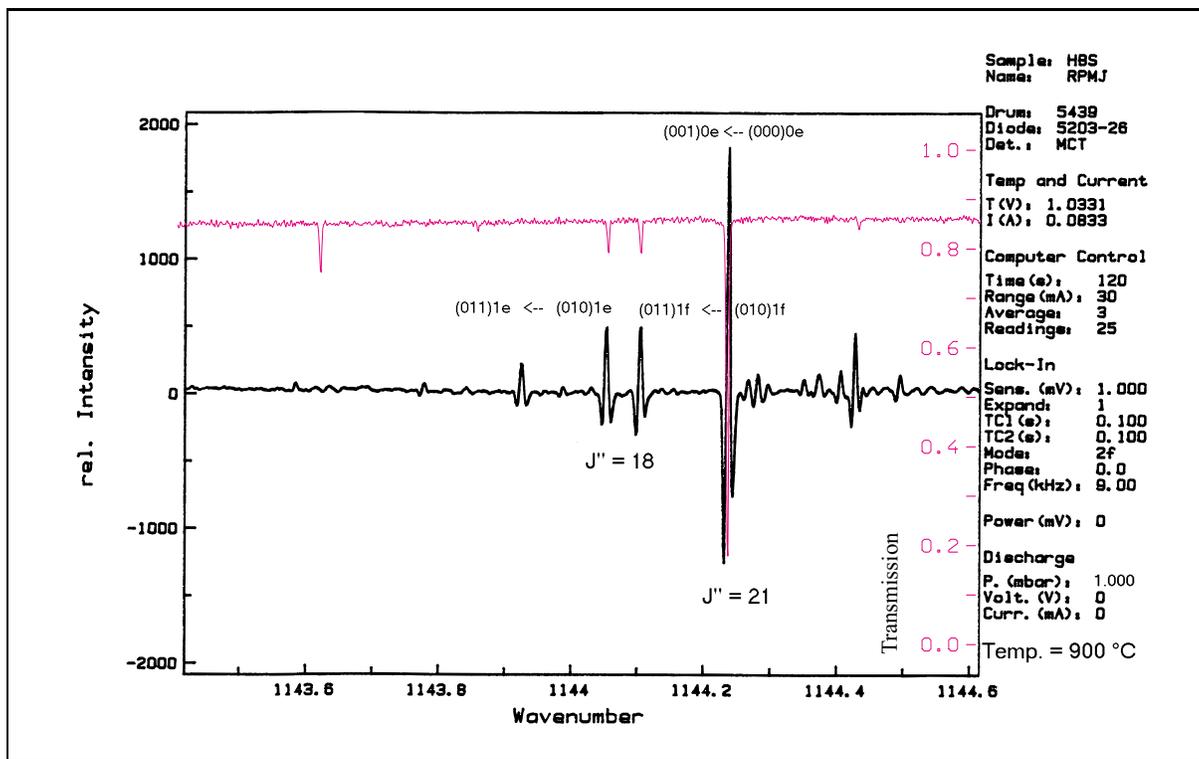


Abbildung 6.11 Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum von HBS, aufgenommen mit einem Diodenlaserspektrometer bei 900 °C Reaktionstemperatur von H_2S und Bor. Die Reaktion wurde in der Meßzelle ausgeführt. Das mit dem Diodenlaserspektrometer aufgenommene IR-Spektrum ist in schwarz abgebildet. In violett ist zum Vergleich das Transmissionsspektrum aus dem gleichen Meßbereich aufgeführt. Für das FT-IR-Experiment wurde HBS in einem Quarzglasrohr außerhalb der Meßzelle erzeugt und dann durch die Meßzelle gepumpt. Die Temperatur von HBS in der Meßzelle ist daher $\ll 1100$ °C. Die Auflösung des Transmissionsspektrum beträgt 0.00333 cm^{-1} , die Dopplerlinienbreite beträgt 0.0045 cm^{-1} .

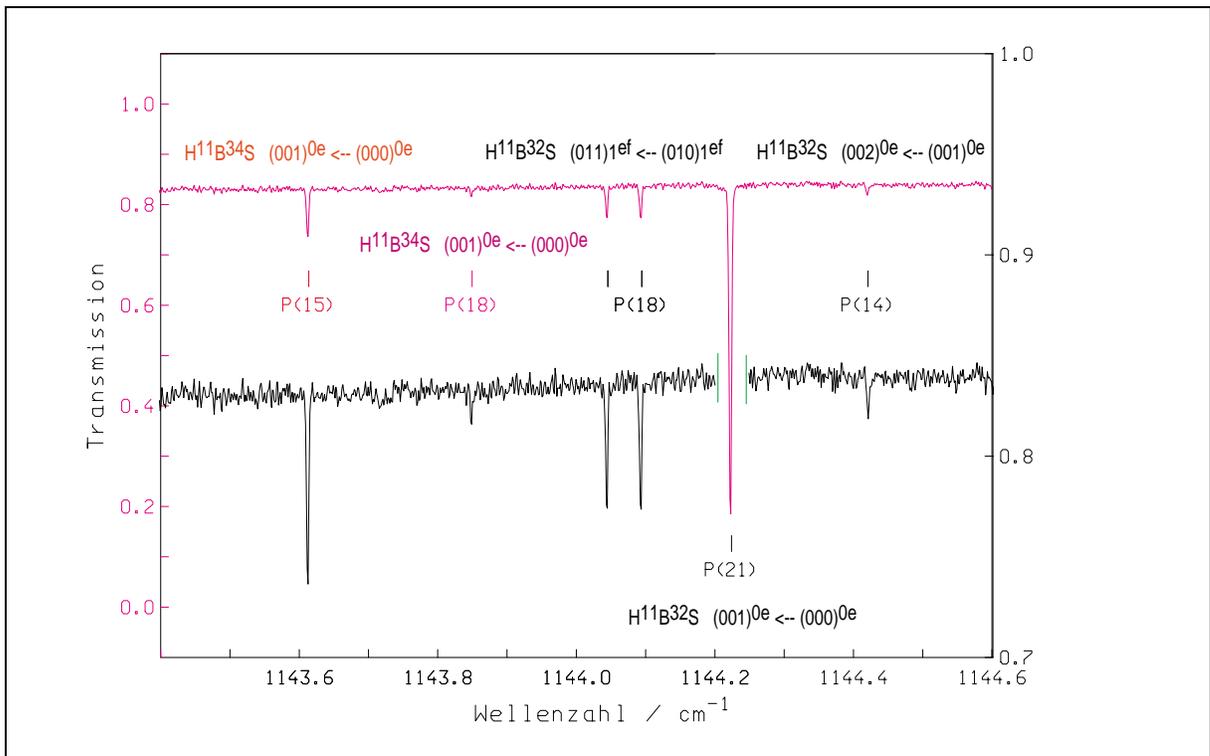


Abbildung 6.12 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS. Das schwarz dargestellte Spektrum ist eine Vergrößerung des in violett abgebildeten Spektrums. In der Darstellung in schwarz wurde die P-Zweig $J'' = 21$ Linie herausgeschnitten. In Abbildung 6.3 kann die Lage des Ausschnittes von 1143.4 – 1144.6 cm^{-1} im gesamten gemessenen FT-IR-Spektrum verfolgt werden.

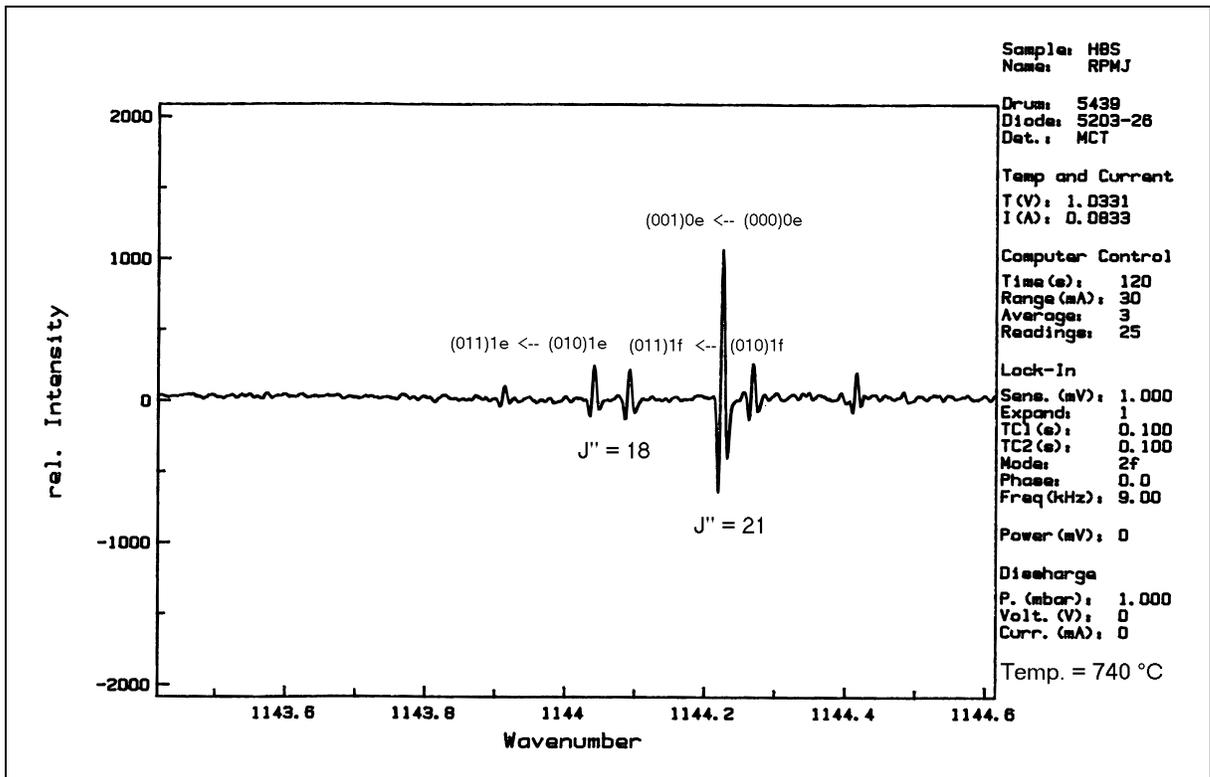


Abbildung 6.13 Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum von HBS, aufgenommen mit einem Diodenlaserspektrometer bei 740 °C Reaktionstemperatur von H_2S und Bor.

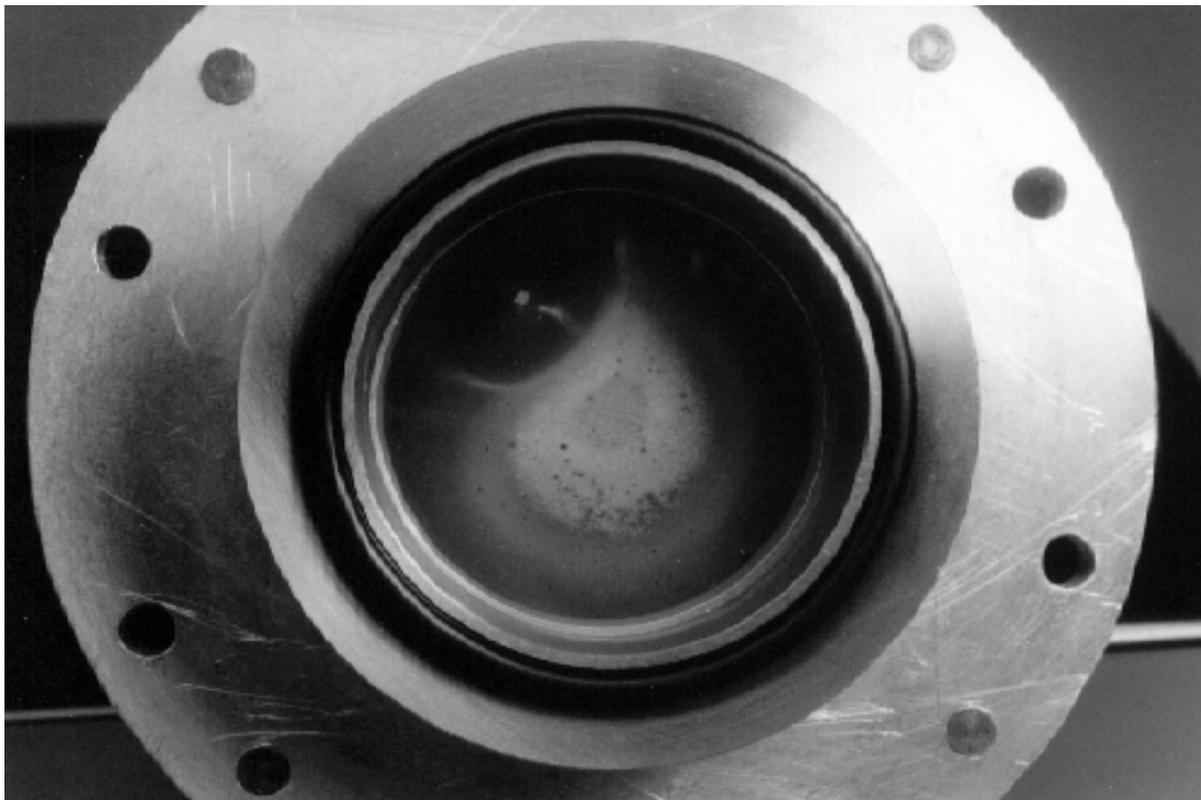


Abbildung 6.14 Fotografie eines KBr-Fensters nach mehrtägigem Einsatz unter der Reaktion $B + H_2S$ bei bis zu 7 mbar Druck. Die Fenster wurden mit N_2 gespült. Die Spüldüse war dabei im oberen, linken Teil rechtwinklig zur Fensteroberfläche in einem Abstand von 5 mm angeordnet. Das Fenster saß in einer zylindrischen Halterung, auf die ein Kupferkühlkörper geschoben wurde.

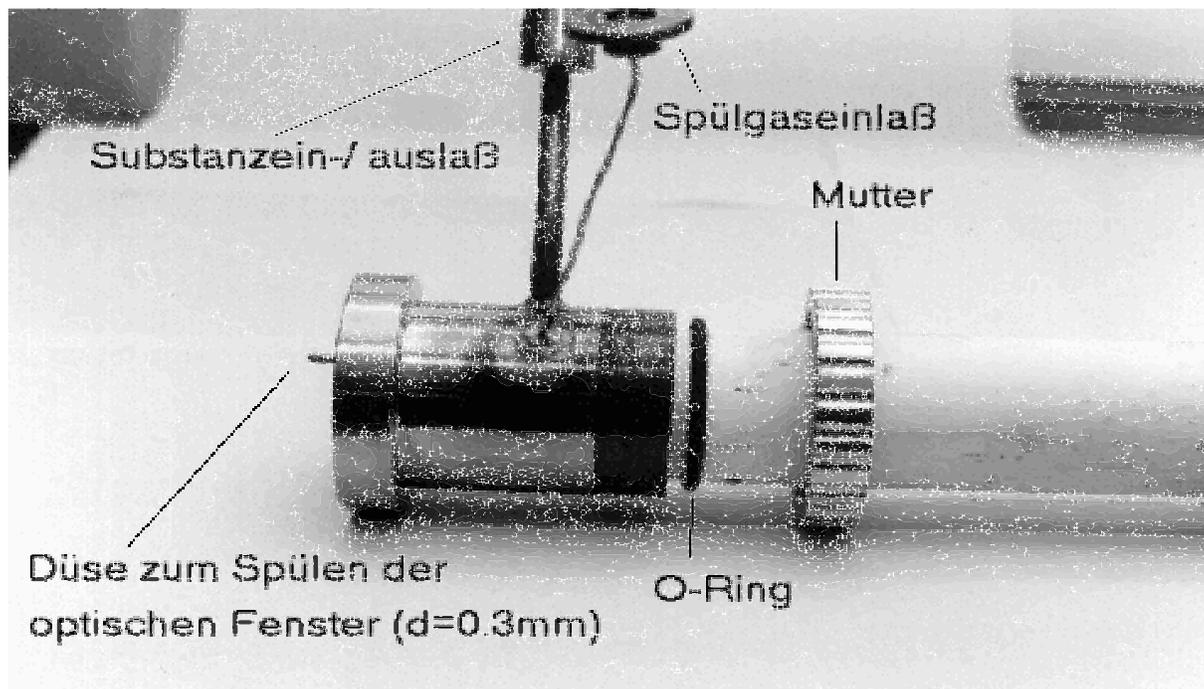


Abbildung 6.15 Beschreibung eines Edelstahlflansches. Flansche wurden an beiden Seiten eines Aluminiumoxidrohres ($\varnothing = 50$ mm) mittels eines O-Ringes aufgepreßt, um ein Vakuum von $10^3 - 10^4$ mbar zu erreichen. Die Enden des Aluminiumoxidrohres wurden rund geschliffen ($\varnothing = 48$ mm), um eine optimale Dichtung zu ermöglichen.

6.2.2 Beschreibung des Diodenlaserspektrometers und der Messapparatur

Das Giessener Diodenlaserspektrometers (TDL, Tunable Diode Laser Spectrometer) ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Im hinteren Teil der Abbildung 6.16 ist eine große Glaskugel zu sehen, die als Multireflexionszelle konzipiert ist und während der HBS Messungen mit Methanol als Kalibrationsgas gefüllt war. In Abbildung 6.17 ist der Rohrofen mit der Meßzelle aus einem Aluminiumoxidrohr und der Befüllungsapparatur zu sehen. Abbildung 6.18 gibt eine Ansicht des Aufbaus der Meßzelle mit den Vakuumschlüssen wieder. Um das Aluminiumoxidrohr evakuieren zu können, mußte ein Metallflanschsystem konstruiert werden, womit die Halter der optischen Fenster (KBr) verbunden werden konnten. Das an das Aluminiumoxidrohr angebrachte Flansch- und Kühlsystem wird in den Abbildungen 6.19 und 6.20 dargestellt. Die Metallflansche werden an die Halter der optischen Fenster (hier KBr) angesetzt. Die Fensterhalter wurden ursprünglich für das Bruker FT-IR-Spektrometer konstruiert, können aber auch für das Diodenlaserspektrometer verwendet werden. Die Fensterhalter sind so konstruiert, daß sie bei den FT-IR-Messungen an das Spektrometer und an den Detektor angeschlossen werden können. Somit kann der gesamte Strahlengang evakuiert werden. Die Flansche dienen gleichzeitig zum Substanzein- und Auslaß. Es wurde auch eine Kapillare aus Metall, zum Spülen der KBr-Fenster, in das Flanschsystem integriert, siehe Abbildung 6.15. Das Aluminiumoxidrohr wurde mit um das Rohr gelegten wassergespülten Kupferhalbschalen gekühlt, um die hohe Temperatur des Ofens von den Flanschen weitgehend zu isolieren. Bis 1100 °C stellte die Kühlung kein Problem dar, obwohl die Temperaturwechselbeständigkeit von Aluminiumoxidrohren nicht besonders gut ist. Das bedeutet, daß ein Aluminiumoxidrohr hohe Temperaturen nur aushält, wenn das gesamte Rohr die gleiche Temperatur erhält. Zudem muß ein solches Rohr langsam aufgeheizt und ebenso abgekühlt werden. Wegen der an den Enden des Rohres angebrachten Metallflansche ist dies so aber nicht möglich. Aufgrund der Kühlung des Aluminiumoxidrohrs wies dieses kurz vor den Metallflanschen eine Temperatur von ca. 50 - 70 °C auf. Die verwendeten O-Ringe aus Viton halten eine Temperaturdauerbelastung bis 150 °C aus; dies wurde ohne Probleme gewährleistet. Der exakte schematische Aufbau der heißen Meßzelle ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die gleiche Meßzelle wurde, wie schon erwähnt, in Kapitel 8 beschrieben und für FT-IR-Emissionsmessungen eingesetzt.

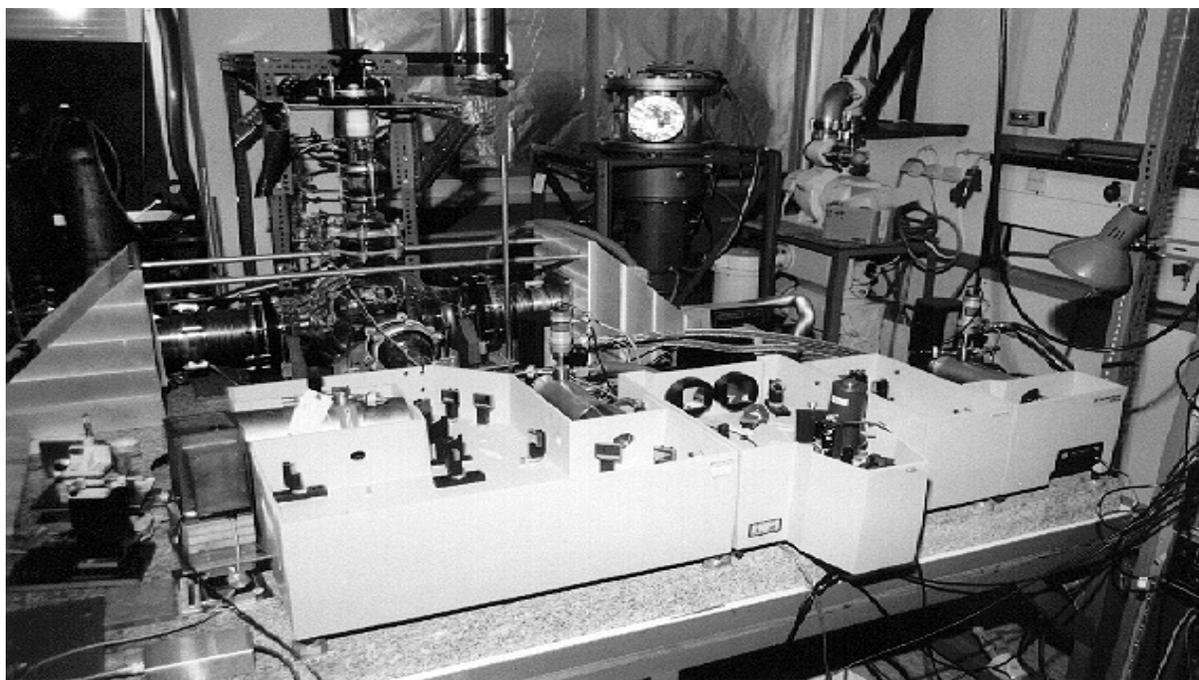


Abbildung 6.16 Übersicht des Diodenlaserspektrometers: im hinteren Teil ist die Glasmultireflexionszelle zu sehen, die Methanol als Kalibrationssubstanz enthielt.

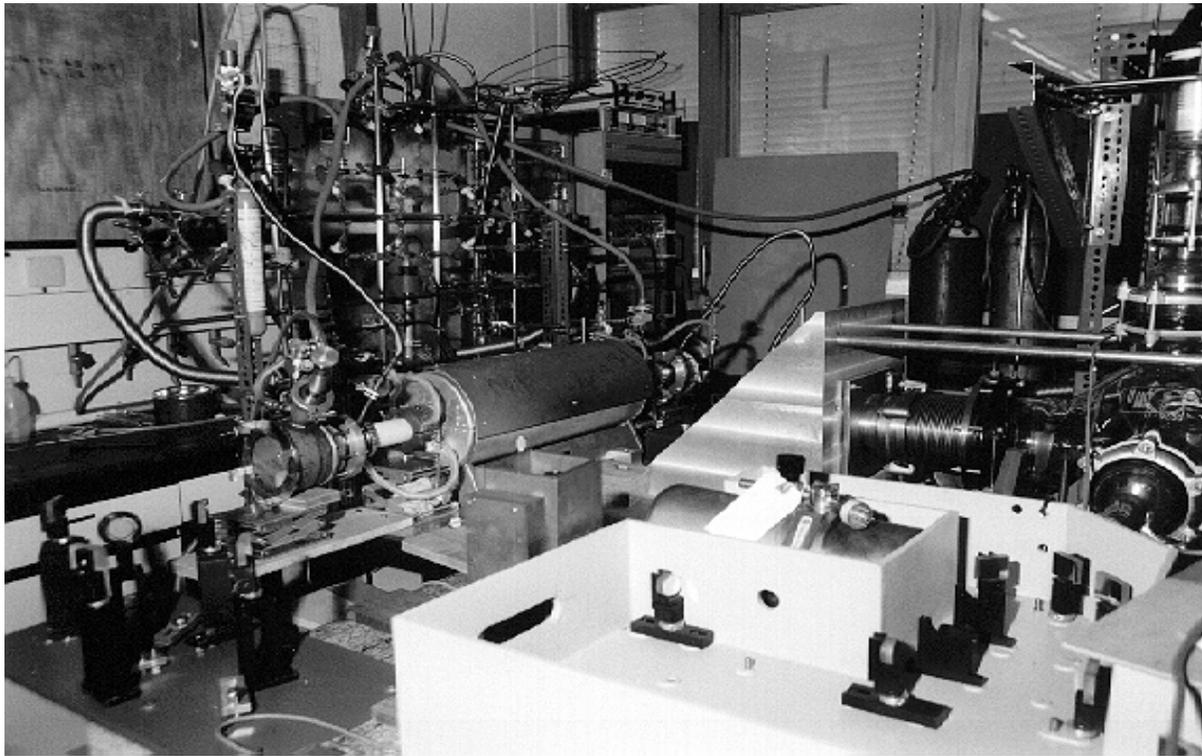


Abbildung 6.17 Diodenlaserspektrometer mit beheizter Meßzelle (links), in dem sich das Aluminiumoxidrohr (Meßzelle) befand.

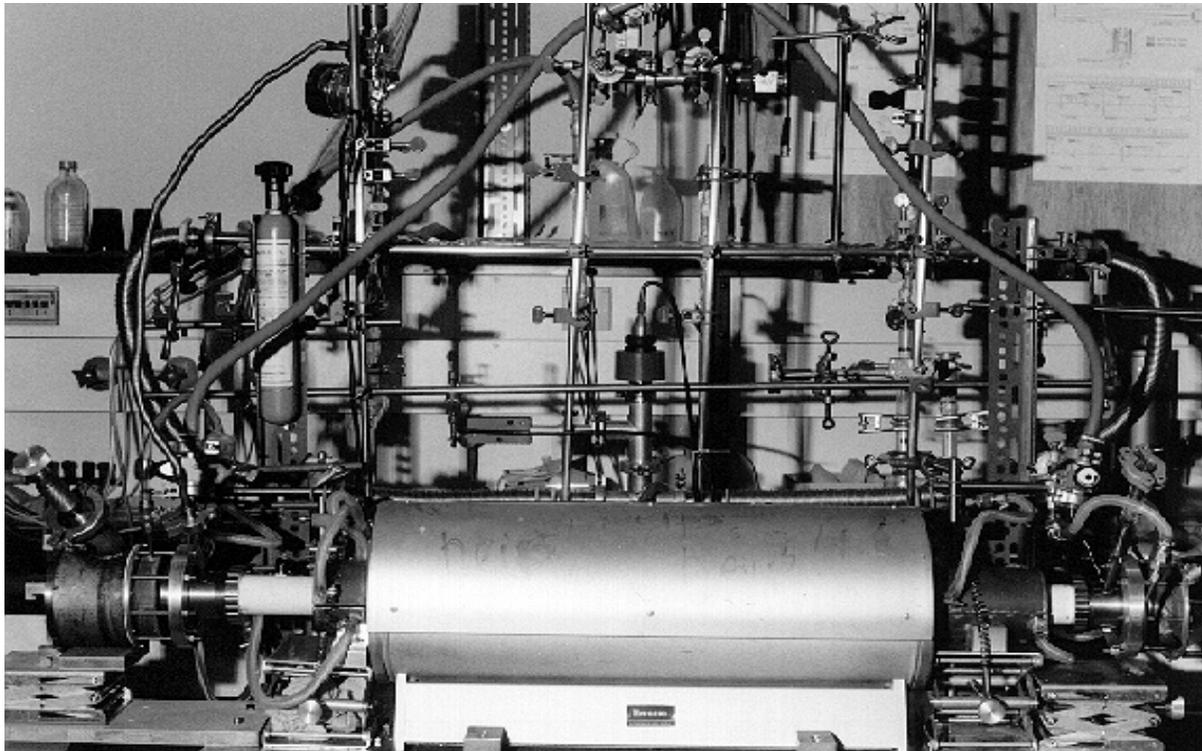


Abbildung 6.18 Beheizte Meßzelle mit Vakuumsystem. Kühl- und Flanschvorrichtungen an den Enden des Aluminiumoxidrohres sind in den Abbildungen 6.19 und 6.20 dargestellt.

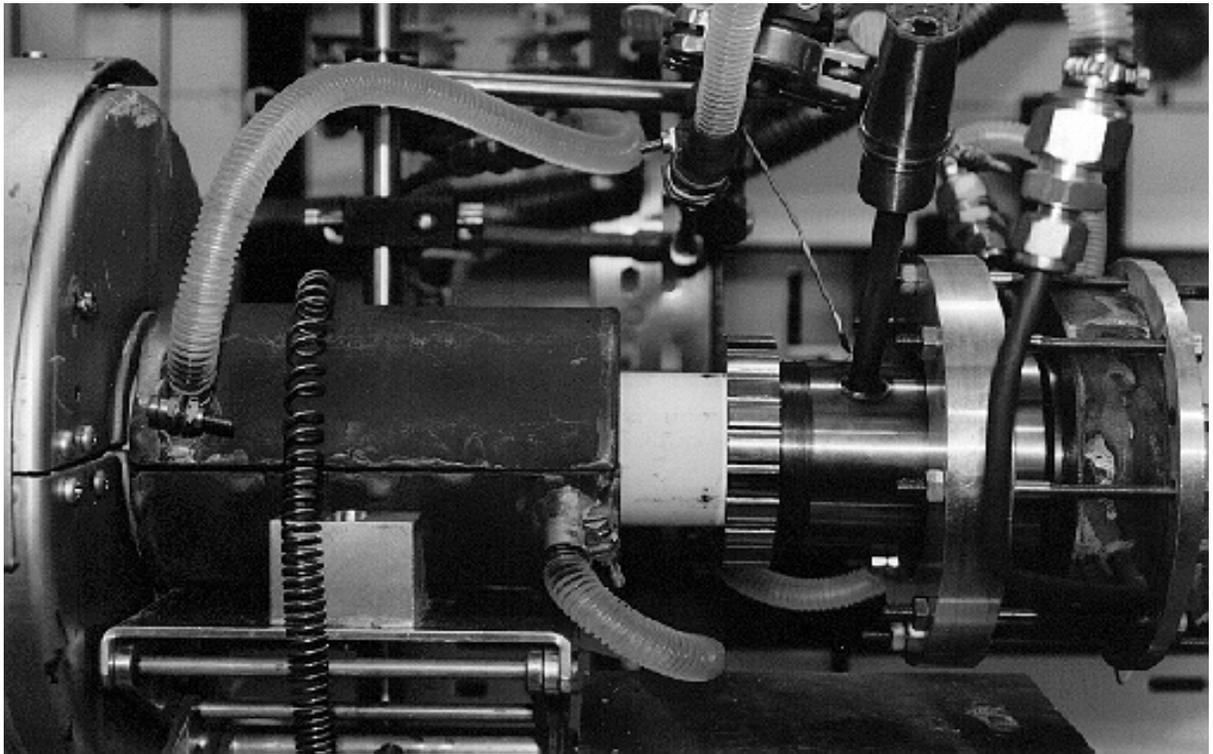


Abbildung 6.19 Kühl- und Flanschvorrichtung. An den Ofen im linken Bildteil schließen sich an: eine Wasserkühlung (Kupferhalbschalen), ein Edelstahlflansch mit Substanz- und Spülgaseinlaß und ein wassergekühltes, optisches KBr-Fenster (nicht direkt sichtbar).

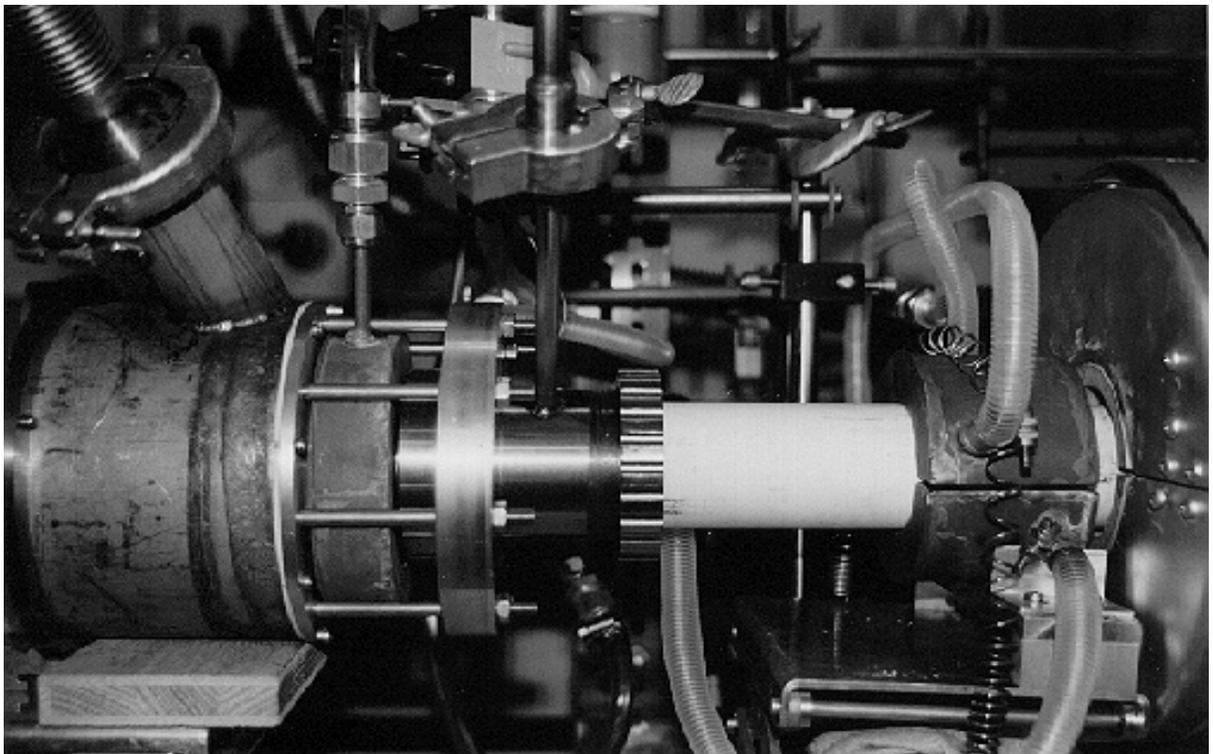


Abbildung 6.20 Kühl- und Flanschvorrichtung mit Vakuumanschluß. An den Ofen im rechten Bildteil schließen sich an: eine Wasserkühlung (Kupferhalbschalen), ein Edelstahlflansch mit Substanz- und Spülgaseinlaß und ein wassergekühltes optisches KBr-Fenster.

6.3 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von HBO

Nach den Experimenten zu HBS lag es nahe, auch das Molekül HBO zu untersuchen. Der spektroskopische Nachweis von HBO gelang durch die Matrix-Isolationsspektroskopie mittels einer Hochtemperaturreaktion aus B und H₂O und wurde zuerst von LORY und PORTER [6] beschrieben.

Tabelle 6.6 Observierte (Matrixspektroskopie) und berechnete Bandenzentren von H¹⁰BO [6]

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	Obs. / cm ⁻¹	Berech. / cm ⁻¹
(100)	–	2849
(010)	754	
(001)	1817	–

Für die Darstellung und den spektroskopischen Nachweis von HBO sollen drei Publikationen von Y. KAWASHIMA *et al.* kurz erwähnt werden:

- HBO wurde durch gasentladungsmodulierte Infrarot-Diodenlaser-Spektroskopie [7] nachgewiesen.
- HBO wurde in einer Gleichspannungs-Gasentladung aus B₂H₆/O₂ Gemischen erzeugt und mikrowellenspektroskopisch nachgewiesen [8,9].

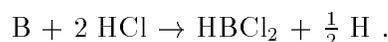
Die Beobachtung des FT-IR-Spektrums von HBO in Absorption im Giessener FT-IR-Laboratorium im Sommer 1995 gelang nicht. Die Reaktion von Bor und Wasser bei hohen Temperaturen zu HBO konnte nicht FT-IR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Messungen in den Bereichen aller drei Normalschwingungen brachten keine Hinweise auf HBO. Wie HBS wurde daher auch HBO in den Meßplan von Emissionsexperimenten am FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die IR-Emissionsspektroskopie ist, verglichen mit der IR-Absorptionsspektroskopie empfindlicher, wenn man unbeständige, kleine Moleküle studieren möchte. Reaktive Moleküle kann man nur in kleinen Konzentrationen darstellen, es ist vorteilhaft, sie mit Emissionsspektroskopie zu untersuchen. Ein Überblick zur IR-Emissionsspektroskopie wird in der Publikation von BERNATH [10] gegeben. Im Labor von PROF. BERNATH existiert eine mit dem Giessener FT-IR-Emissionsexperiment vergleichbare Anlage, mit der man ebenfalls Experimente zu HBO ausführte. Im Sommer 1996 auf dem *51st Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy* in Columbus, Ohio, (U.S.A.) [11] wurde das erste hochaufgelöste FT-IR-Emissionsspektrum von HBO aus dem Labor von P.F. Bernath (Department of Chemistry, University of Waterloo, Ontario, Kanada) vorgestellt. Im folgenden Jahr, auf dem *52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy in Columbus, Ohio, (U.S.A.)* [12], wurde dann konsequenterweise von den selben Autoren das erste hochaufgelöste FT-IR-Emissionsspektrum von DBO präsentiert. Bei einer Auflösung von 0.01 cm⁻¹ erstreckte sich der Meßbereich jeweils von 350 cm⁻¹ – 3500 cm⁻¹ und umfaßte somit die fundamentalen Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 . Das Emissionsspektrum von HBO (H¹⁰BO, H¹¹BO) konnte bei einer Temperatur von 1400 °C und das Emissionsspektrum von DBO konnte oberhalb von 800 °C gemessen werden. Da bisher nur die kurzen Tagungsbericht-Abstracts vorliegen, können keine weiteren Angaben zu diesen Arbeiten gemacht werden.

Nach den ersten FT-IR-Absorptionsmessungen zu HBS (Sommer 1995) wurde analog zur Reaktion mit H₂S, Bor in einem Flußsystem mit H₂O zur Reaktion gebracht. Zur Aktivierung der passiven Boroberfläche wurde ein HCl/H₂O-Dampfgemisch eingesetzt. Statt der erhofften Fundamentalbanden von HBO, wurde zufällig das Spektrum eines anderen Moleküls, nämlich,

von HBCl₂ (Dichlorboran), aufgezeichnet. Die Beschreibung des aufgenommenen Spektrums erfolgt im nächsten Kapitel.

6.4 FT-IR-Spektren von Dichlorboran (HBCl₂)

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurde bei der Suche nach den IR-Spektren von HBO, zufällig das IR-Spektrum von HBCl₂ aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt war allerdings noch nicht bekannt, daß es sich um dieses Molekül handelt. Die Zuordnung konnte erst nach einer umfangreichen Literaturrecherche erfolgen. Analog zur Reaktion von B + H₂S, wurde die Reaktion von B + H₂O gewählt. Wasserdampf wurde in einem Flußsystem über das an die Meßzelle angesetzte, mit Bor gefüllte, heiße Reaktionsrohr geleitet. Dabei kam die gleiche Apparatur, wie unter Kapitel 6.1.2 beschrieben, zum Einsatz. Die Bildung von HBCl₂ kann dabei nach folgender Reaktion ablaufen:



Wie bei HBS mußte auch für HBO das Reaktionsrohr aus Mineralquarzglas nach jedem Experiment ausgetauscht werden. Bei den Versuchen wurden Temperaturen des Reaktionsrohres von 800 – 1100 °C und H₂O-Drucke von 1 – 7 mbar eingesetzt.

Die Übersicht des aufgezeichneten FT-IR-Spektrums ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Die drei beobachteten Normalschwingungen ν_1 (BH-Streckschwingung), ν_5 (HBCl-Knickschwingung) und ν_6 (BCl₂-antisymmetrische Streckschwingung) sind leicht vergrößert abgebildet. Weitere Vergrößerungen der drei Normalschwingungen sind in den Abbildungen 6.22 und 6.23 gegeben. In Abbildung 6.22 sind zwei IR-Banden der Normalschwingungen ν_6 und der ν_5 dargestellt. Bei einer Auflösung von 0.015 cm⁻¹ ist die Auflösung der P/R-Linien für die Zuordnung der *J*-Quantenzahlen ausreichend. Die Zuordnung von *Q*-Zweigen ist zumindest für die Fundamentalübergänge möglich. Allerdings scheint die Zuordnung von höher angeregten Übergängen nur eingeschränkt ausführbar zu sein. Wie auch bei HBS sind natürlich in IR-Spektren von HBCl₂ Übergänge von allen möglichen Isotopomeren überlagert, wodurch die Zuordnung erschwert wird. Weniger überlagerte Spektren kann man erhalten, wenn man die Reaktion von B/HCl/H₂O mit isotonenreinem Bor ausführt.

Das obere Bild aus Abbildung 6.23 zeigt die Senkrechtbande der BH-Streckschwingung ν_1 von HBCl₂. Sie besteht aus einer Serie von *Q*-Zweigen, die teilweise auch recht gut aufgelöst sind und die Zuordnung von *J*- und *K*-Quantenzahlen erlauben.

In der Übersichtsdarstellung der Abbildung 6.21 sind vor allem starke Banden von Wasser und HCl auffällig. Da im zur Transmissionsbildung benutzten Hintergrundspektrum CO₂ vorhanden war, laufen die zugehörigen CO₂-Übergänge in der Übersichtsdarstellung nach oben. Weitere starke, nicht aufgelöste Banden, lassen auf Moleküle mit mehr als 4 Atomen schließen. Zu den im Übersichtsspektrum mit einem Fragezeichen gekennzeichneten Banden können keine Angaben gemacht werden. Nur die schwache Bande bei 1602 cm⁻¹ scheint dem Molekül H₅B₂Cl (Monochlordiboran) zuzuordnen zu sein. Eine entsprechende Literaturstelle ist bei HULON und PUTNAM [13] zu finden. Die beiden Autoren beschreiben die niedrig aufgelösten IR-Spektren von Dichlorboran und Monochlordiboran (H₅B₂Cl). Daß die Bande bei 1602 cm⁻¹ in Abbildung 6.21 dem Molekül Monochlordiboran zuzuordnen ist, wird auch durch das Verhalten der Bande bei kleiner werdendem HCl-Gehalt bestätigt. Diese Bande wird nämlich intensiver. Eine vergrößerte Darstellung ist in Abbildung 6.23, im unteren Bild gegeben. Bei kleiner werdendem Cl-Gehalt nimmt auch der Cl-Gehalt in den sich bildenden Molekülen ab. Das HCl/H₂O-Gemisch, welches im Flußsystem über das erhitzte Bor strömte, war nur zur Oberflächenaktivierung des Bors

gedacht. Ohne daß die Absicht bestand, wurde festgestellt, daß sich die Spektren nach der Aktivierung der Boroberfläche mit HCl/H₂O-Gemischen verändern. Während der Variierung der Reaktionsbedingungen wurde immer nur das Einkanalspektrum eines Scans ausgewertet. Die Verminderung des HCl-Gehaltes führte dazu, daß die Bande bei 1602 cm⁻¹ intensiver wurde. Nach dem Zusatz von H₂O stieg die Intensität der Bande weiter an und wurde bei Drucken über 5 mbar H₂O wieder schwächer.

Die gemessenen, teilweise ausreichend aufgelösten Banden bei 892, 1089 und 2617 cm⁻¹, wurden aber bezüglich ihres Rotationsvibrationsspektrums noch nicht von uns ausgewertet. Nachdem die drei gemessenen Banden um die genannten Wellenzahlen dem Molekül Dichlorboran zugeordnet waren, ergab die anschließende Literatursuche, daß das gleiche Spektrum, ebenfalls zufällig, von der Gruppe um P. F. Bernath von der Universität in Waterloo (Kanada), beobachtet wurde. Die entsprechende Mitteilung erfolgte auf dem *53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, U.S.A., 15.–19. Juni 1998 in Form eines Vortrages RF17 [14]. Bei den dort beschriebenen Emissionsmessungen wurde das FT-IR-Spektrum der angeführten drei Banden, ν_1 , ν_5 und ν_6 von Dichlorboran in Absorption gemessen. Die für Absorptionsmessungen benötigte Strahlungsquelle wurde dabei durch die heißen Wände der Meßzelle dargestellt. Nach einer persönlichen Mitteilung von PROF. BERNATH wird er seine Ergebnisse aber nicht in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlichen. Gleichzeitig ermutigte er uns, die Ergebnisse der in Giessen gemessenen IR-Spektren zu publizieren.

Tabelle 6.7 Experimentelle Bedingungen der FT-IR-Messungen von HBCl₂

Meßbedingungen	Spektralbereich	Spektralbereich
	800 – 3500 cm ⁻¹	800 – 3500 cm ⁻¹
Geamtdruck ^a /mbar	1.0	2.5
Länge der Meßzelle /cm	43	43
Lichtquelle	Globar	Globar
Optische Filter / cm ⁻¹	800 – 3500	800 – 3500
Apertur Ø /mm	2.5	2.5
Strahlungsteiler	KBr	KBr
Detektor, T/K	In:Sb (77 K)	In:Sb (77 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.015	0.015
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.003 (700K)	0.003 (700 K)
Scans pro Block	1	1
Summe der addierten Scans	10	10
Temperatur / K im Reaktionsrohr	1273 ^c	1273 ^c
Temperatur / K der Meßzelle (wassergekühlt)	279	279
Transmissionsspektrum	TGHBOB3.3	TGHBOB4.4

^a Aus der Reaktion von B + H₂O.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

^c Temperatur der Reaktion im Quarzglasrohr, außerhalb der Meßzelle.

Die Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Backgroundspektren, und denen daraus berechneten Transmissionsspektren, ist im Anhang C aufgeführt.

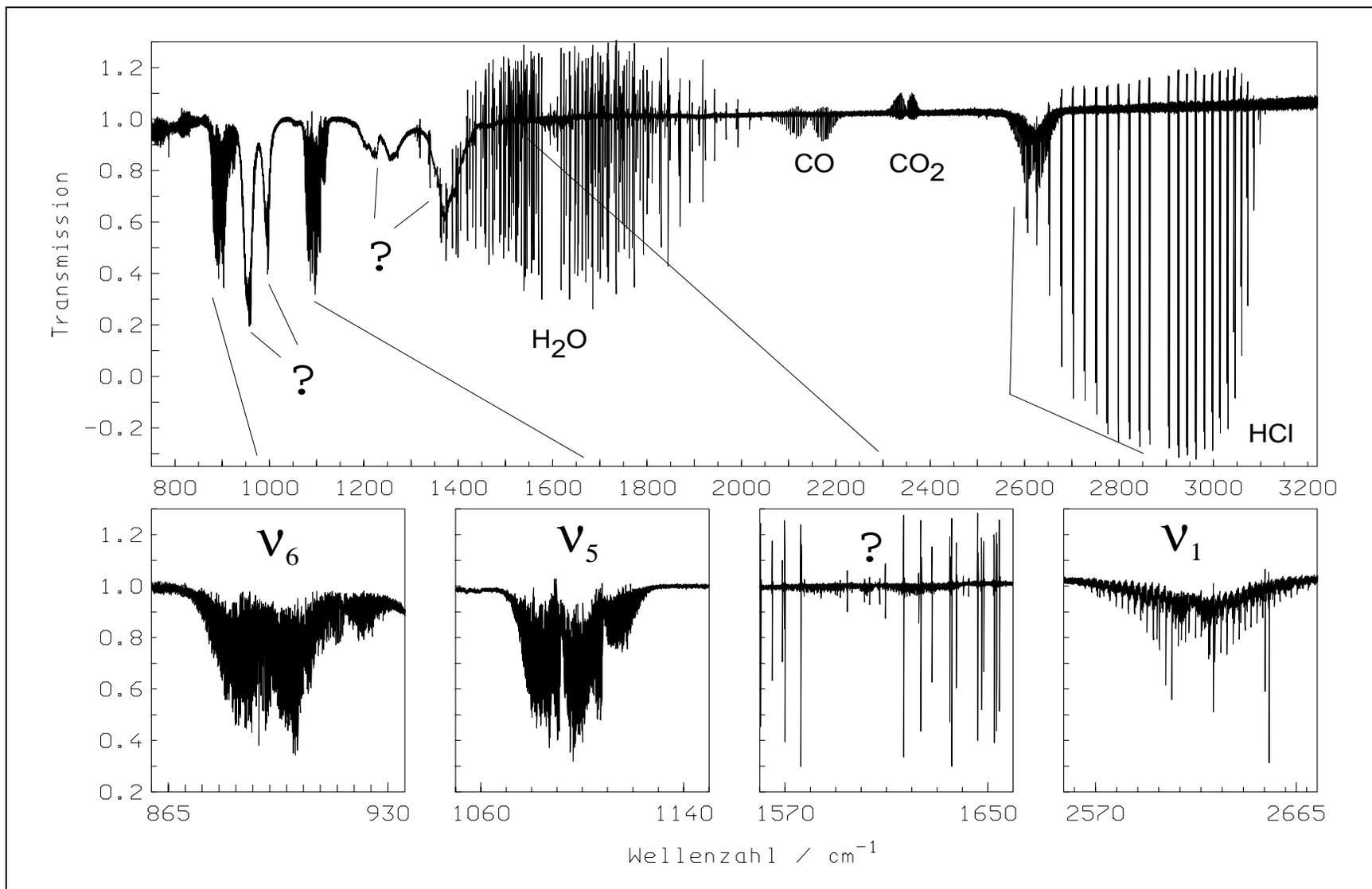


Abbildung 6.21 FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl_2 im spektralen Bereich von 800–3200 cm^{-1} . Produkte der Reaktion von Bor, H_2O und HCl bei 1000 °C wurden im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des FT-IR-Spektrums beträgt 0.015 cm^{-1} .

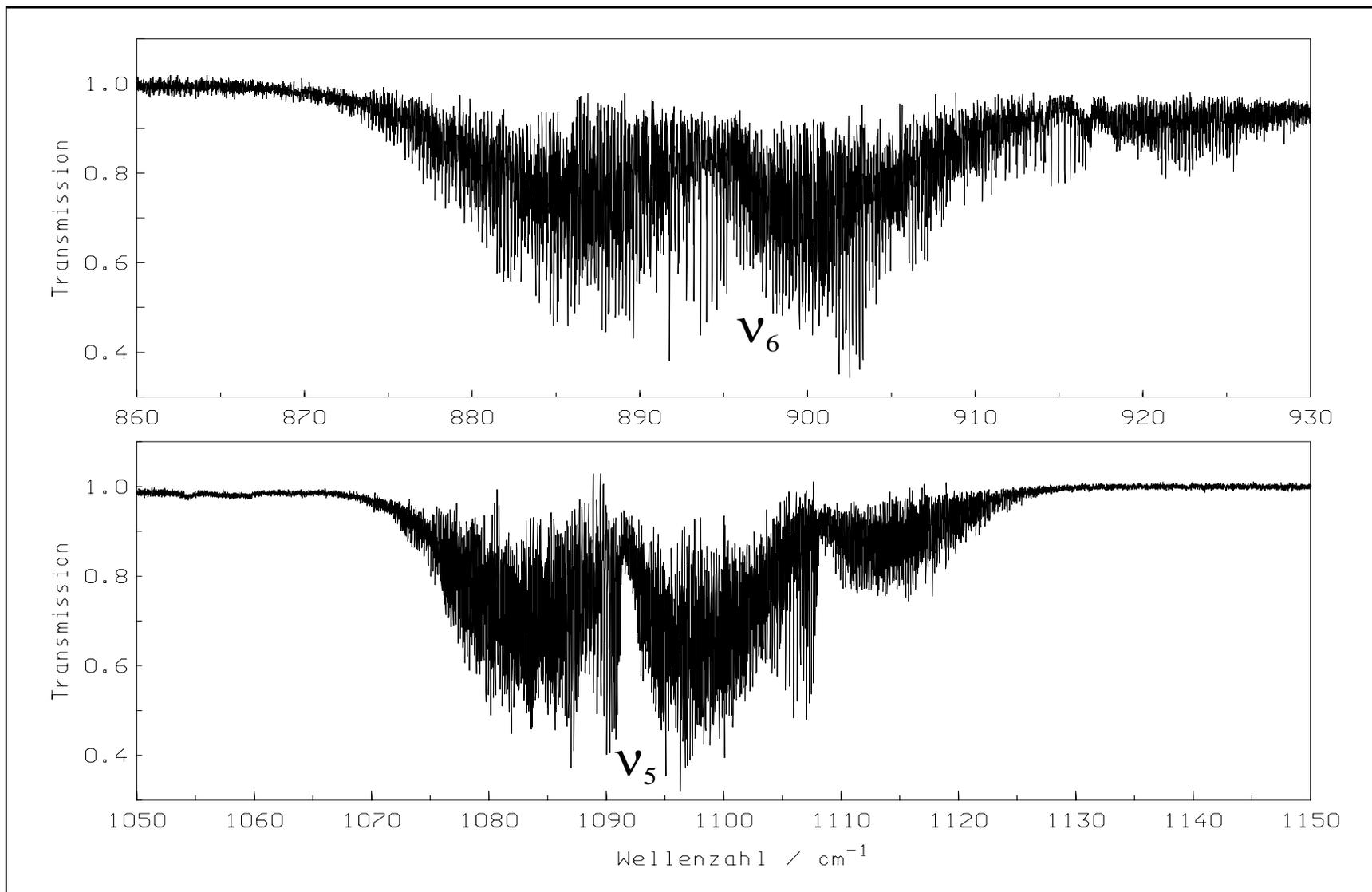


Abbildung 6.22 FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl₂ der ν_6 und ν_5 . Produkte der Reaktion von Bor, H₂O und HCl wurden bei 1000 °C im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des IR-Spektrums beträgt 0.015 cm⁻¹.

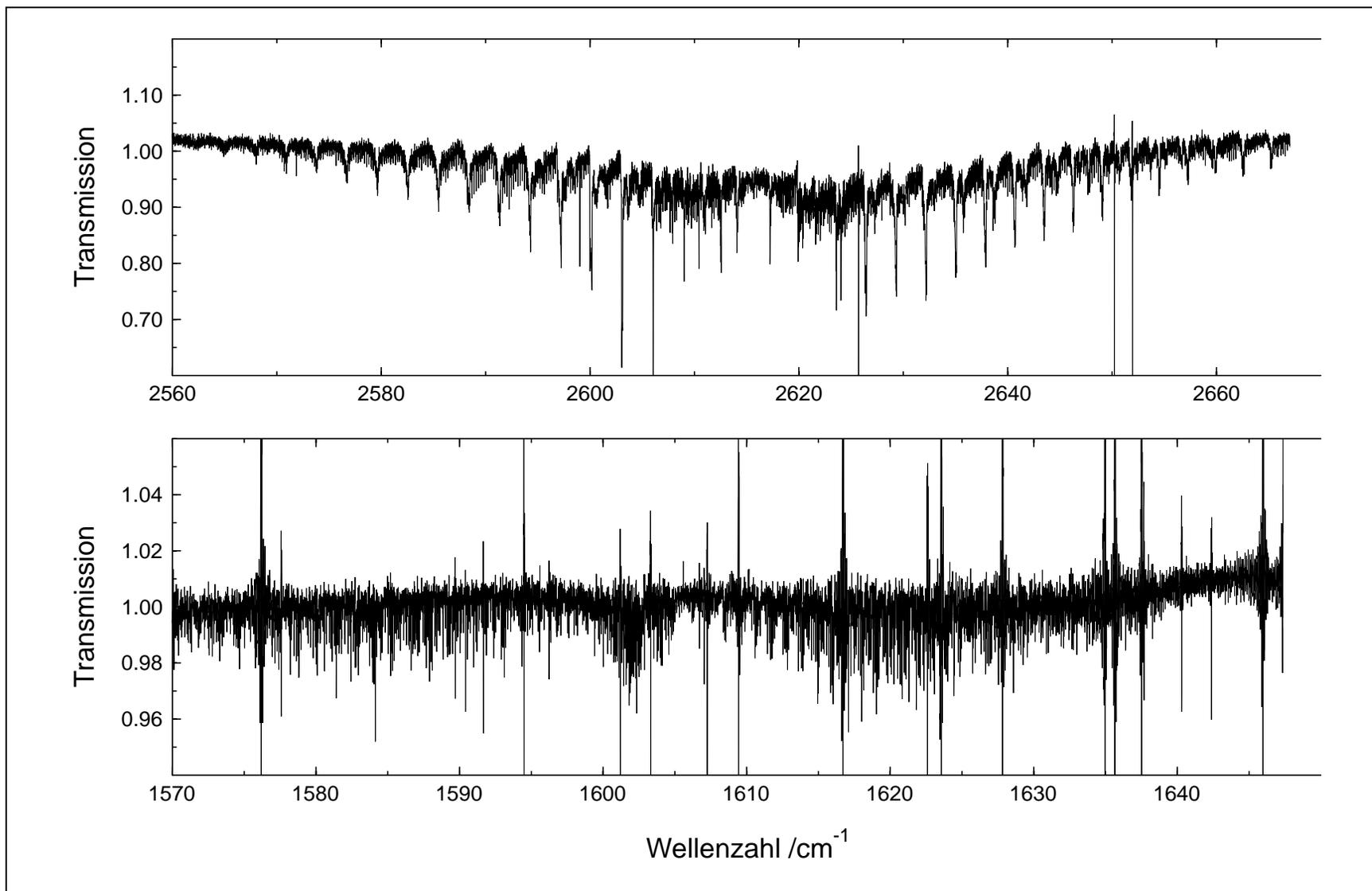


Abbildung 6.23 FT-IR-Absorptionsspektrum der ν_1 von HBCl_2 . Reaktionsprodukte der Reaktion von Bor, H_2O und HCl wurden bei 1000°C im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des IR-Spektrums beträgt 0.015 cm^{-1} . Die untere Abbildung zeigt möglicherweise eine Bande aus dem IR-Spektrum von $\text{H}_5\text{B}_2\text{Cl}$.

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] R. L. SAMS UND A. G. MAKI, **High Resolution Infrared Measurements of ν_1 and Force-Field Calculations for Thioborine (HBS)**, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 107–115 (1975).
- [2] P. TURNER UND I. M. MILLS, **The Infrared Spectrum, Equilibrium Structure and Harmonic and Anharmonic Force Field of Thioborine, HBS**, *Mol. Physics* **46**, 161–170 (1982).
- [3] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [4] E. F. PEARSON UND R. V. MCCORMICK, **Rotational Spectrum and Structure of Thioborine: HBS**, *J. Chem. Phys.* **58**, 1619–1621 (1973).
- [5] J. M. HOLLAS, **High Resolution Spectroscopy**, London, Butterworths, London, 1982.
- [6] E. R. LORY UND F. PORTER, **Infrared Spectrum of Matrix-Isolated HBO**, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6301–6302 (1971).
- [7] Y. KAWASHIMA, K. KAWAGUCHI UND E. HIROTA, **Detection of HBO by Discharge Modulated Infrared Diode Laser Spectroscopy**, *Chem. Phys. Letters* **131**, 205–208 (1986).
- [8] Y. KAWASHIMA, Y. ENDO, K. KAWAGUCHI UND E. HIROTA, **Detection and Equilibrium Molecular Structure of a Short-Lived Molecule, HBO, by Microwave Spectroscopy**, *Chem. Phys. Letters* **135**, 441–445 (1987).
- [9] Y. KAWASHIMA, Y. ENDO UND E. HIROTA, **Microwave Spectrum, Molecular Structure, and Force Field of HBO**, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 116–127 (1989).
- [10] P. F. BERNATH, **Infrared Fourier Transform Emission Spectroscopy**, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 111–115 (1996).
- [11] P. COLARUSSO, K.-Q. ZHANG UND P.F. BERNATH, **The Infrared Spectrum of HBO**, *51st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 10.–14. June 1996. Contributed lecture MG01.*
- [12] P. COLARUSSO, K.-Q. ZHANG, P.F. BERNATH, Y. KAWASHIMA UND E. HIROTA, **The Infrared Spectrum of DBO**, *52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 16.–20. June 1997. Contributed lecture WG07.*
- [13] H. W. HULON UND R. F. PUTNAM, **On the Properties of Monochlordiborane**, *Inorg. Chem.* **2**, 655–657 (1962).
- [14] T. HIRAO, P. COLARUSSO UND P.F. BERNATH, **High Resolution Infrared Emission Spectroscopy of Dichloroborane BHCl_2** , *53^d International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 15.–19. June 1998. Contributed lecture RF17.*

Kapitel 7

HOCHTEMPERATURÖFEN MIT HEIZELEMENTEN AUS MoSi_2

Um das Giessener Bruker Spektrometer IFS 120 HR für Emissionsexperimente über $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [1] nutzen zu können, sollte ein Hochtemperatur-Rohrofen mit einer Temperatur von $1700\text{ }^\circ\text{C}$ angeschafft werden. Der erste Kontakt zu einer Firma, die solche Öfen konstruiert, wurde über Professor Peter Bernath (Waterloo, Ontario) hergestellt. Kurz danach konnte uns die Firma CM FURNACES, New Jersey, ein Angebot unterbreiten. Es handelte sich dabei um einen horizontalen Röhrenofen, wie auch von P. Bernath verwendet, mit einer Heizzone von 30 cm Länge. Der maximal zu verwendende Rohrdurchmesser liegt bei 50 mm. Da die finanziellen Mittel allerdings begrenzt waren, konnte der Ofen von CM FURNACES mit einem Angebotspreis von ca. 30 000 DM nicht erworben werden.

Im Folgenden wurde die vorläufige Entscheidung gefällt, einen solchen Ofen im Eigenbau zu erstellen. Während der Planungsphase wurden auch zwei deutsche Firmen ausfindig gemacht, die Hochtemperaturöfen mit KANTHAL Heizelementen bauen. Bei den Heizelementen von KANTHAL handelt es sich um einen Sinterwerkstoff aus MoSi_2 . Diese Heizelemente sind für verschiedene Temperaturen und in verschiedenen Formen erhältlich. Bei einer Elementtemperatur von $1800\text{ }^\circ\text{C}$ liegt die maximal erreichbare Ofentemperatur bei ca. $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Die mit diesem Werkstoff höchste erreichbare Elementtemperatur liegt bei $1900\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Ofentemperatur von ca. $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Allerdings macht eine Temperatursteigerung von 100 K auf $1900\text{ }^\circ\text{C}$ allein bei den Elementen einen Kostenfaktor von zwei aus, siehe Tabelle 7.2.

Zwei deutsche Anbieter für solche Hochtemperaturöfen sind die Firmen GERO GMBH (Neuhausen) und MUT (Jena). Auf der Basis eines Angebotes von GERO über ca. 20 000 DM konnte bei Preisverhandlungen mit MUT in Jena ein Angebotspreis von 14 380 DM erzielt werden. Dies war preisgünstiger als der anfänglich geplante Selbstbau; daraufhin wurde ein Hochtemperaturofen bei MUT in Jena bestellt und gekauft. Im Folgenden sollen aber zuerst die eigenen Konstruktionspläne für einen Hochtemperaturofen besprochen werden. An den beiden Entwürfen A und B wird dann der Aufbau und die Funktionsweise des Ofens besprochen. Der dann gekaufte Ofen von MUT entspricht im wesentlichen den Plänen von Entwurf B.

7.1 Entwurf A für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens

Das Grundprinzip eines Hochtemperaturofens mit elektrisch beheizten Heizelementen aus Molybdändisilicid besteht im wesentlichen aus drei Komponenten. Diese sind die Heizelemente selbst, die Keramikfaserisolierung und die elektronische Steuerung.

Konzept A unterscheidet sich von Konzept B durch die Anordnung der u-förmigen Heizelemente um das Arbeitsrohr, wie in Zeichnung 7.1 dargestellt. Es befinden sich 6 Heizelemente im

Ofenraum, die in gleichen Abständen hintereinander angeordnet sind.

Anhand den folgenden Zeichnungen (Abb. 7.1 und 7.2) können die Maße des Ofens nach Konzept A entnommen werden. Der weitere Aufbau des in dieser Arbeit eingesetzten Hochtemperaturofens soll anhand der Konstruktionspläne für einen Ofeneigenbau dargestellt werden. Es werden zwei verschiedene Konzepte, A und B, beschrieben.

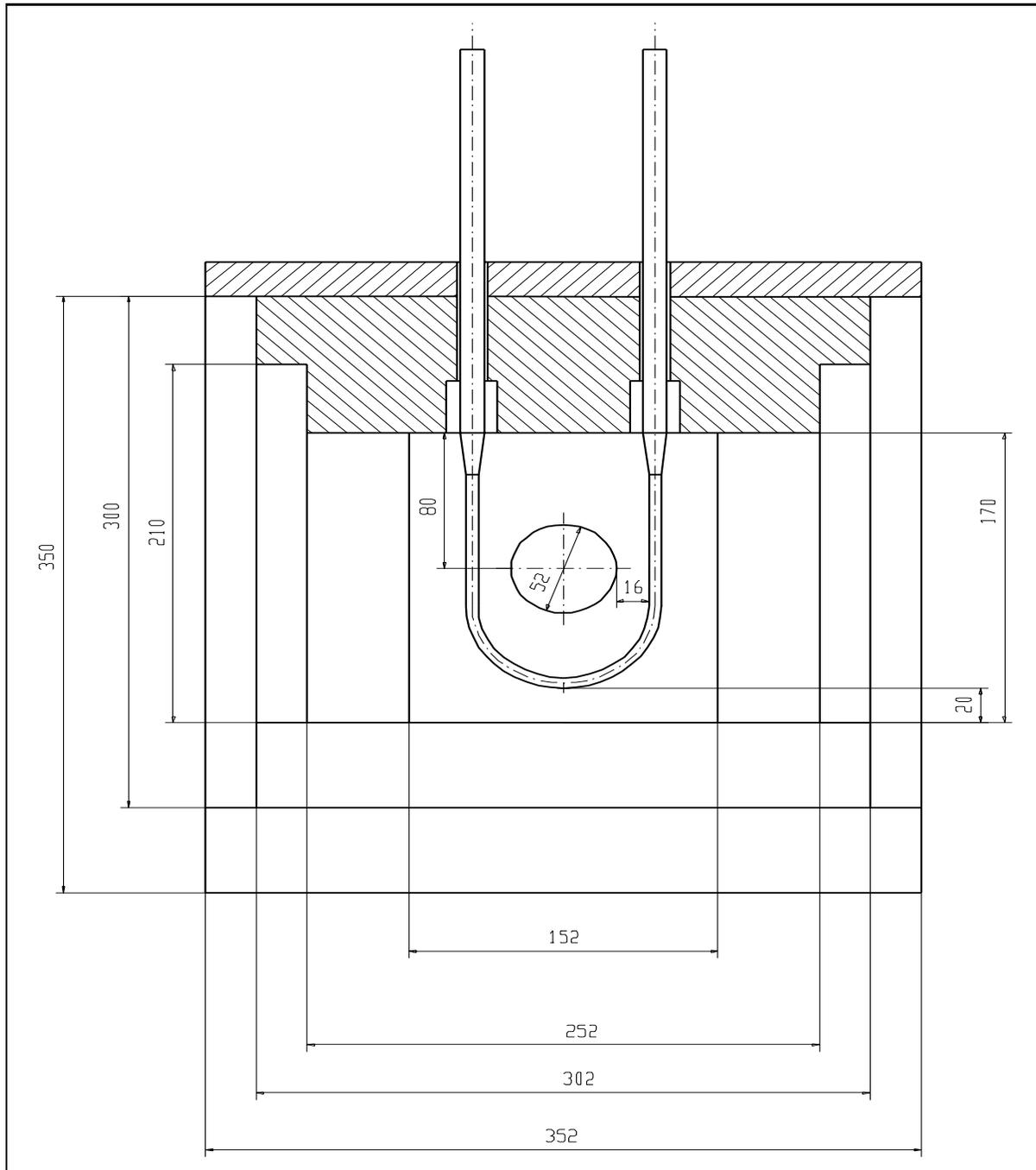


Abbildung 7.1 Entwurf A. Frontansicht des Ofens. Die Heizelementanordnung um das Arbeitsrohr ist deutlich zu erkennen. Zum Aufnehmen des Arbeitsrohres mit 50 mm Durchmesser wurde eine zylindrische Öffnung mit einem Durchmesser von 52 mm vorgesehen. Der Schenkelabstand der Heizelemente beträgt 90 mm. Alle Maße sind in mm angegeben. Zeichnung von W. Karg.

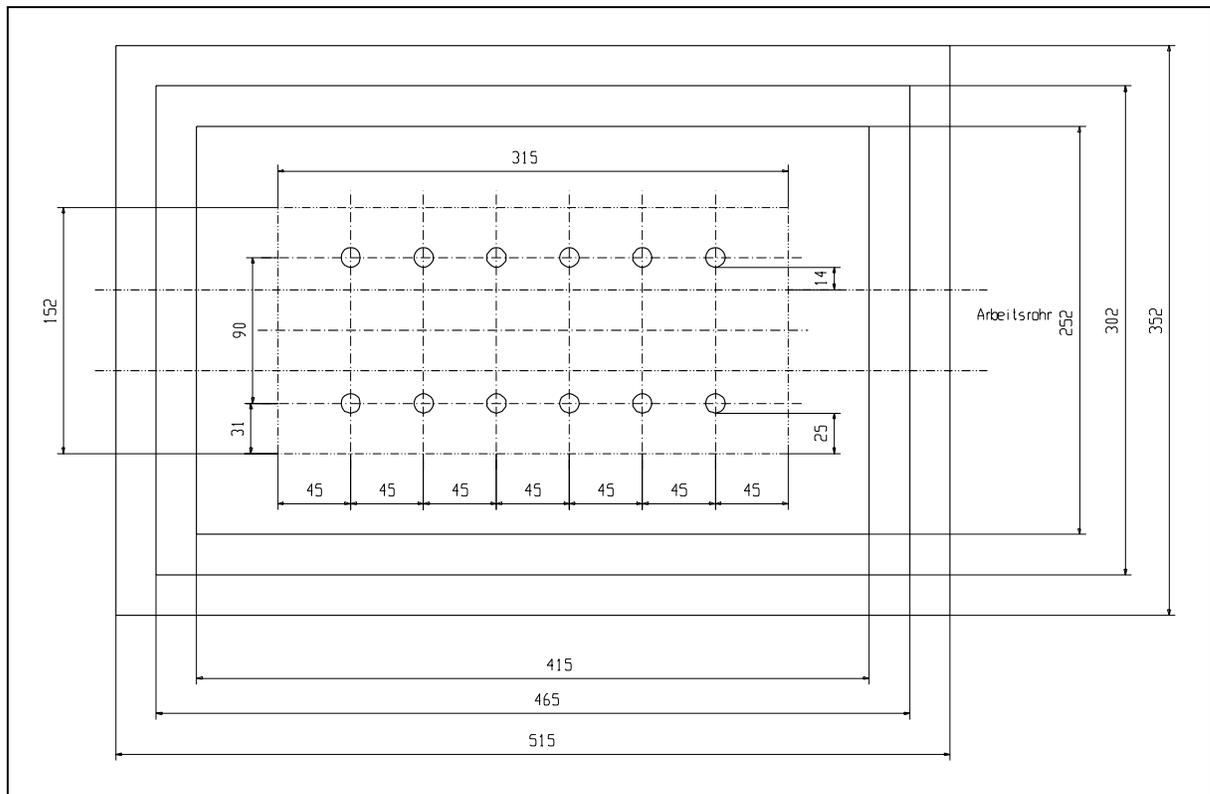


Abbildung 7.2 Entwurf A. Sicht auf die Ofendecke. Die Anschlußenden der Heizelemente sind als Kreise dargestellt. Die beheizte Ofenraumlänge beträgt 315 mm. Zeichnung von W. Karg.

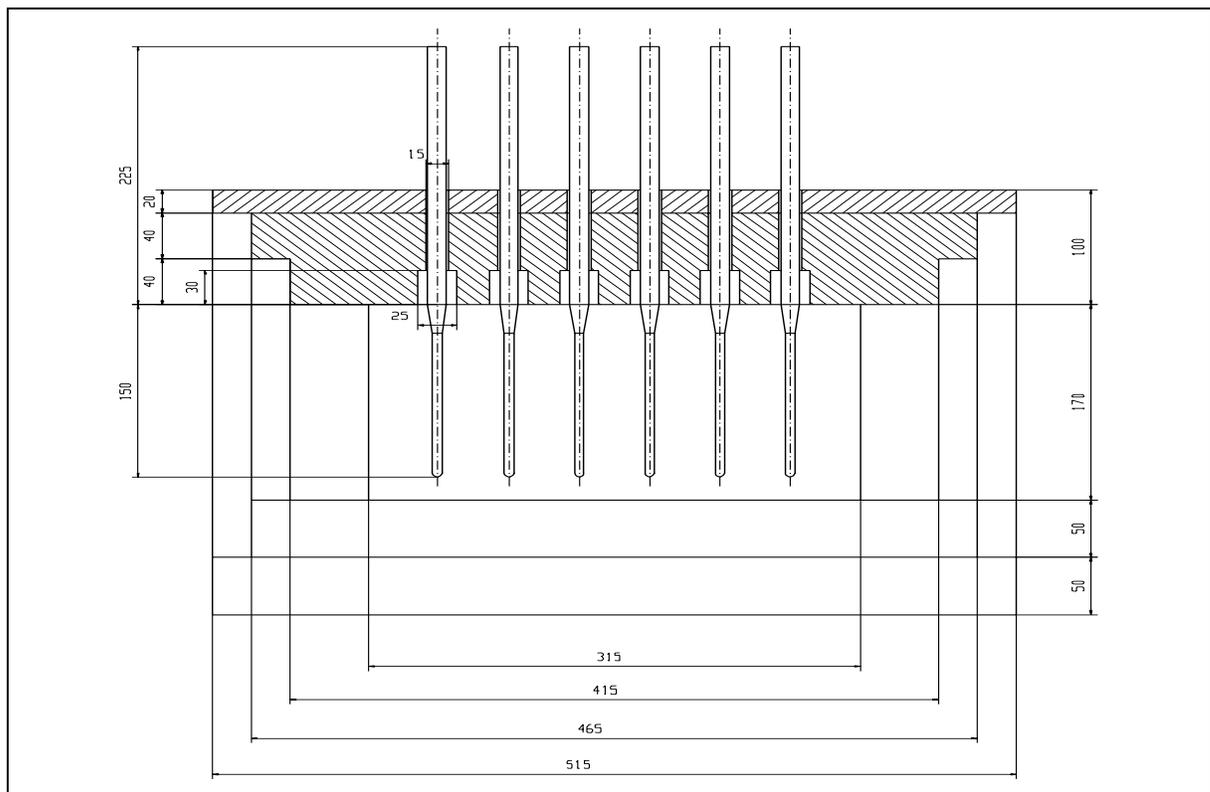


Abbildung 7.3 Entwurf A. Seitenansicht des Ofens. Die Dicke der Faserisolation beträgt an allen Seiten 100 mm. Zeichnung von W. Karg.

Die Anordnung der u-förmigen Heizelemente um das Arbeitsrohr birgt zumindest einen gravierenden Nachteil gegenüber der Heizelementanordnung parallel zu den Ofeninnenwänden (s. Abschnitt 7.2, Entwurf B). Bei einem Heizelement Schenkelabstand von 90 mm, wie in Abbildung 7.1, müssen pro Element je zwei Bohrungen in der Ofendecke vorgesehen werden. Aus Stabilitätsgründen der Ofendecke kann bei einem Schenkelabstand von 90 mm nicht mit Durchführungssteinen (s. Abbildung 7.4) gearbeitet werden, d.h. ein defektes Heizelement muß von unten ausgebaut werden. Bei einem Elementwechsel muß daher die komplette Ofendecke abgenommen werden, um das Element nach unten herausnehmen zu können. Das Auseinanderbauen eines solchen Ofens ist zeitaufwendig. Die Faserisolierung wird durch ein Metallkorsett fixiert, welches aufgeschraubt werden muß; zudem müssen die elektrischen Anschlüsse gelöst werden (s. Abbildung 7.5). Da das Heizelementmaterial (MoSi_2) hart, spröde und sehr bruchempfindlich ist, sind Beschädigungen beim Auseinanderbau vorprogrammiert.

Ein Vorteil von Entwurf A, der Anordnung der Heizelemente um das Arbeitsrohr, könnte eine gleichmäßigere Wärmeverteilung sein. Aufgrund des Nachteils, daß bei diesem Bauprinzip ein defektes Heizelement nur ausgebaut werden kann, wenn man den Ofen auseinanderbaut, wurde ein zweiter Konstruktionsentwurf B ausgearbeitet.

Die Isolation des Hochtemperaturofens besteht, wie in den Zeichnungen zu sehen ist, aus drei verschiedenen Schichten. Die einzelnen Platten der Faserwärmeisolation besitzen dabei, die Temperaturbeständigkeit betreffend, verschiedene Eigenschaften (siehe Tabelle 7.1).

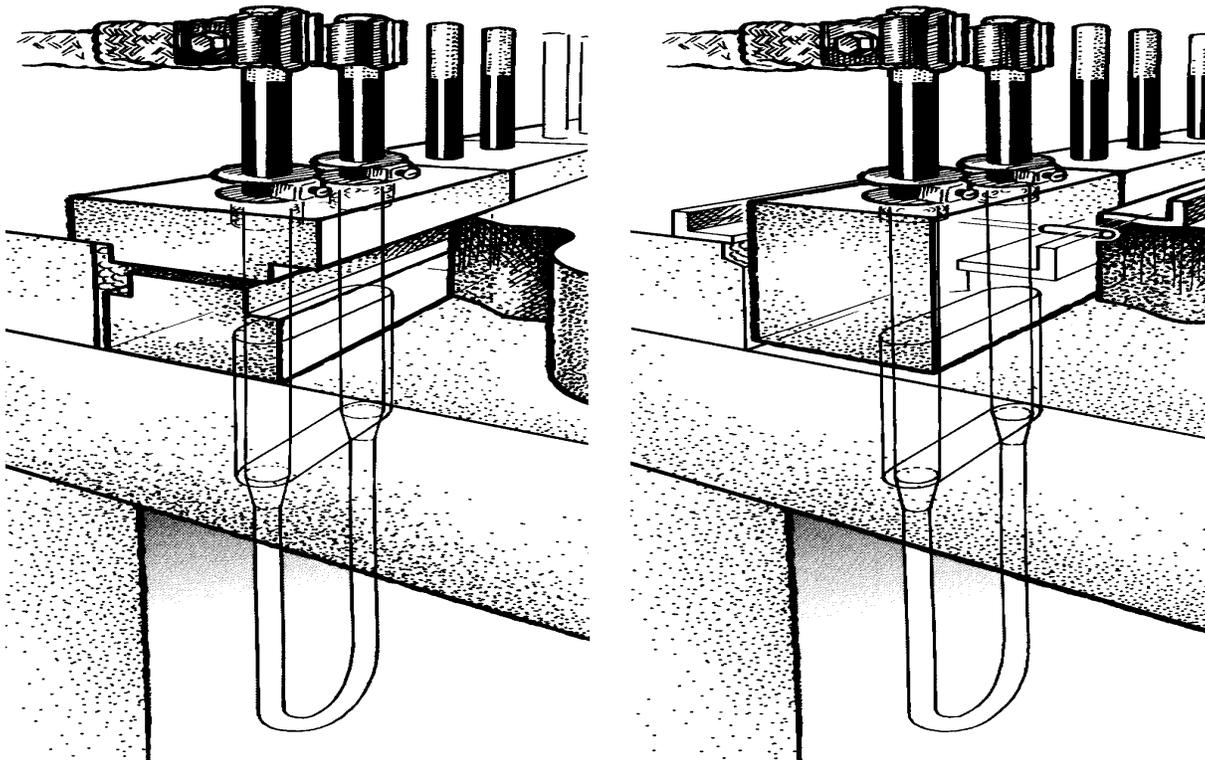


Abbildung 7.4 Entwurf A und B. Heizelemente können wie hier gezeigt mit Durchführungssteinen von oben nach unten in die Ofendecke eingebaut werden [2].

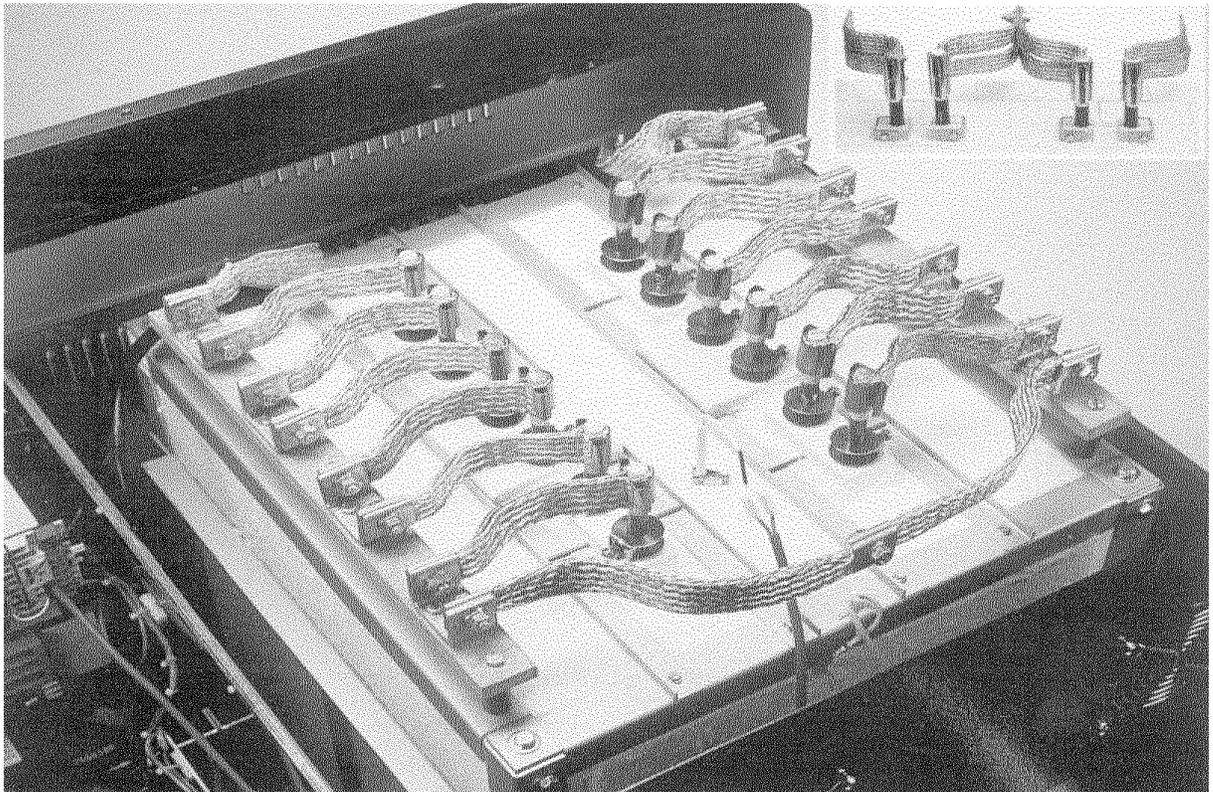


Abbildung 7.5 Entwurf A und B. Heizelement-Schaltung in Reihe über Aluminiumbänder. In der Mitte befindet sich ein Thermelement, welches auch seitlich eingebaut werden kann [2].

7.2 Entwurf B für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens

Ein leichter Ein- und Ausbau der MoSi_2 Heizelemente wird durch eine zu dem Arbeitsrohr parallele Anordnung erreicht (s. Abbildungen 7.6 - 7.8). Der Schenkelabstand eines Elementes beträgt 50 mm. Somit kann mit Durchführungssteinen gearbeitet werden, um die Elemente von oben ein- und auszubauen. Die Ofendecke enthält entsprechend der Größe der Durchföhrungseinheit (Heizelement) eine rechtwinkelige Aussparung. Für Heizelemente mit großem Schenkelabstand kann man keine solche Aussparung in die Ofendecke einlassen. Die Ofendecke wäre bei thermischer Belastung nicht mehr stabil genug. In diesem Fall kann man nur mit zwei Bohrungen arbeiten und die Heizelemente von unten einbauen. Ansonsten sind die Konzepte A und B kaum verschieden. Da der Ofen nur das Arbeitsrohr erhitzen sollte, wurde der Ofenraum so klein wie möglich, unter Berücksichtigung verschiedener Einbauparameter, konstruiert (s. Abschnitt. 7.4). Fertig zusammengebaut ergibt sich so der eigentliche Ofen, der durch ein Metallkorsett zusammengehalten wird. Der Ofen muß anschließend in ein doppelwandiges Blechgehäuse eingebaut werden. Der Abstand der beiden Bleche sollte wie der Abstand zur Faserisolierung etwa 2 - 3 cm betragen. Das Bodenblech sollte wie die Gehäuseoberseite mit Löchern versetzt sein, damit die heiße Luft nach oben entweichen und kalte Luft von unten einströmen kann. Die Ofenaußenwände werden durch diese Konvektionskühlung geköhlt. CM FURNACES setzt zusätzlich zwei Lüfter ein, die sich unter dem Ofen befinden.

Der schwierigste Teil des Ofenzusammenbaus ist die Verschraubung der Heizelemente mit den Stromversorgungsbändern aus Aluminium. Beim Anbringen oder Lösen der Stromanschlüsse darf ein Heizelement nicht mechanisch belastet werden. Wie aus Tabelle 7.2 ersichtlich, kostet ein Kanthal Super 1700 Heizelement (maximale Ofentemperatur von 1600 °C) schon ca. 500 DM.

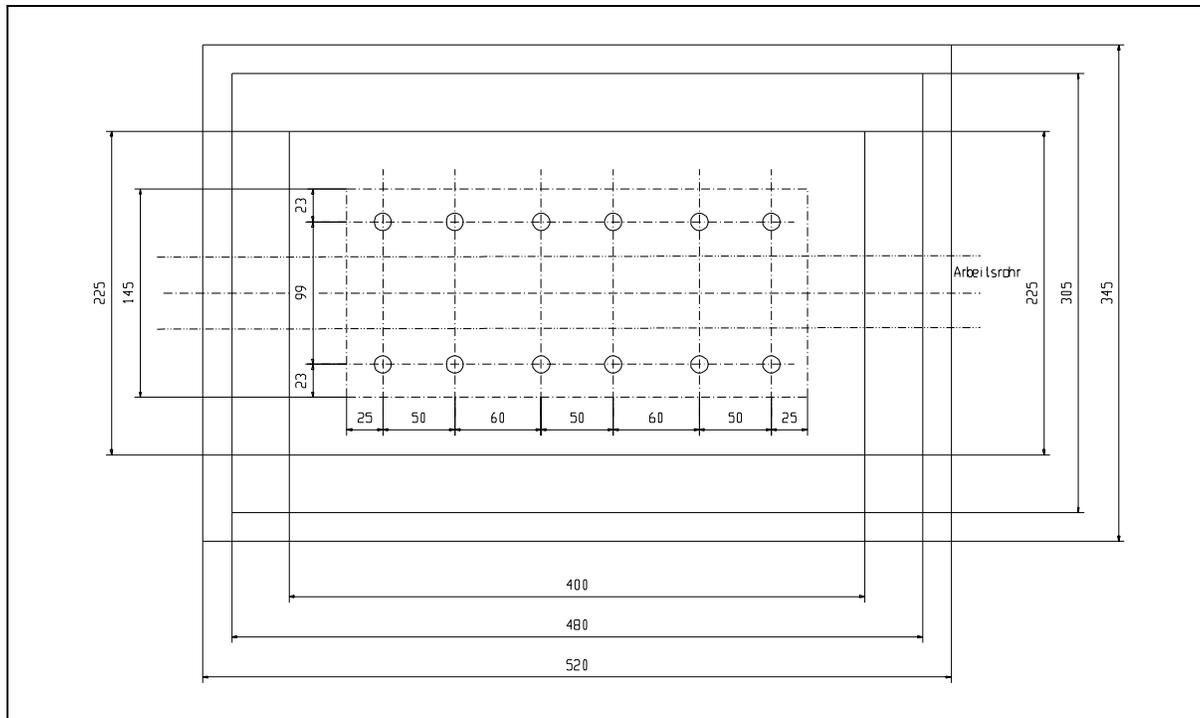


Abbildung 7.6 Entwurf B. Sicht auf die Ofendecke. Die Anschlußenden der Heizelemente sind als Kreise dargestellt. Die beheizte Ofenraumlänge beträgt 320 mm. Zeichnung von W. Karg.

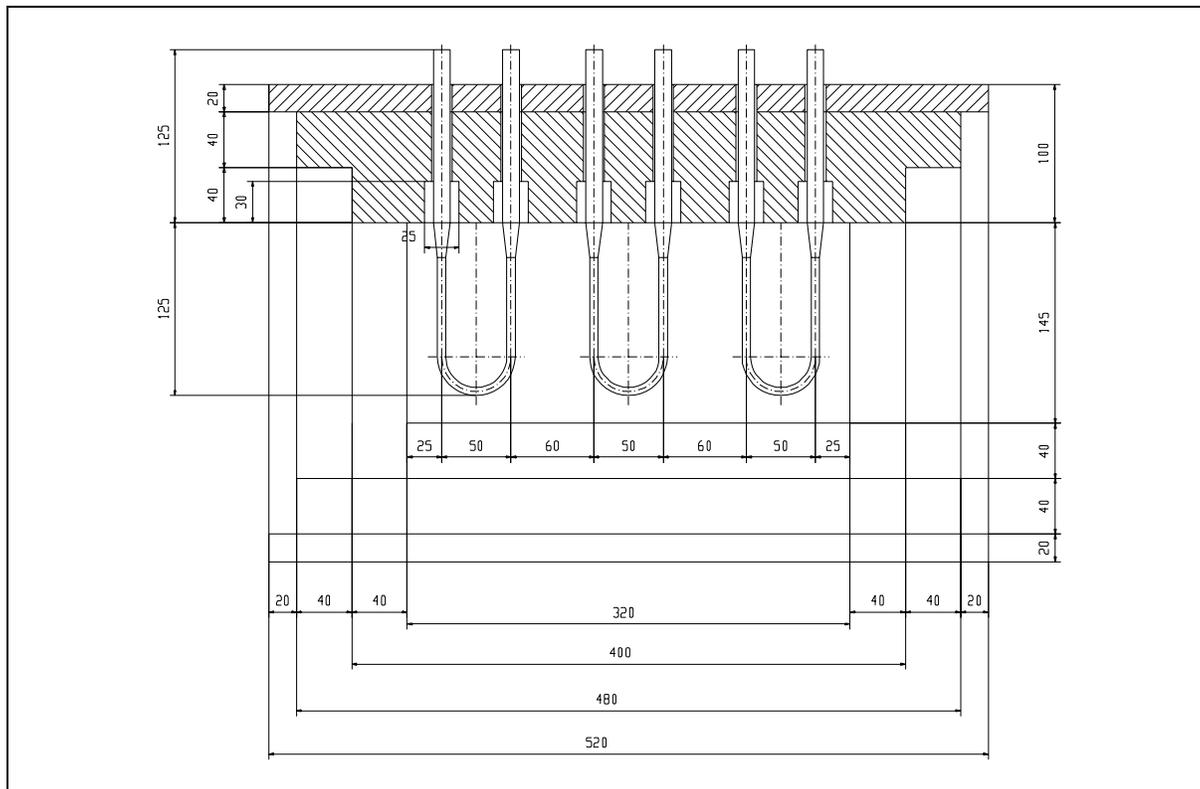


Abbildung 7.7 Entwurf B. Die Heizelemente sind parallel zum beheizten Rohr angeordnet. Zeichnung von W. Karg.

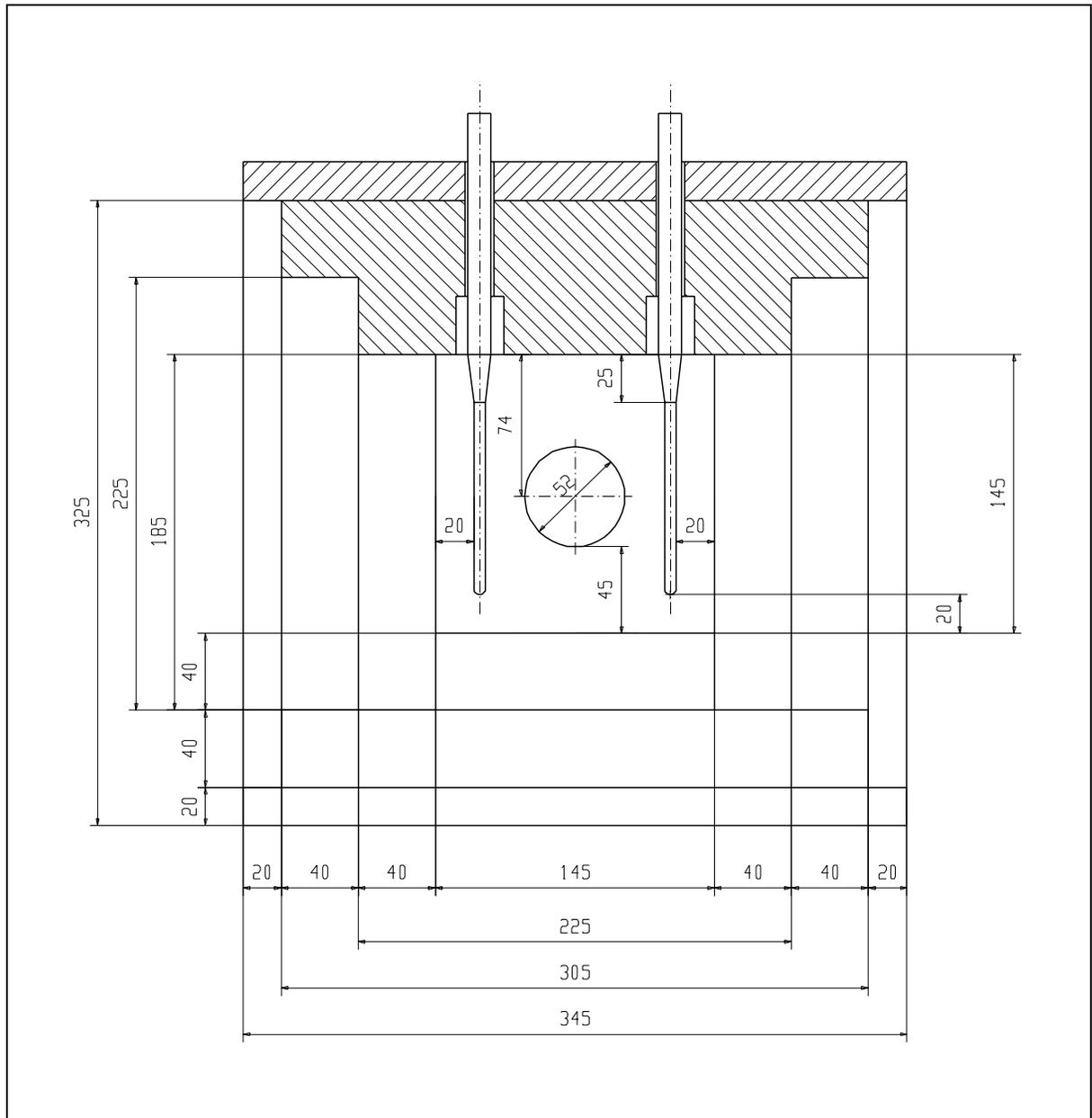


Abbildung 7.8 Entwurf B. Frontalansicht auf die Öffnung des Röhrenofens. Zeichnung von W. Karg.

7.3 Faserwärmeisolierung

Die Wärmeisolierung des Hochtemperaturofens ist schichtweise aus leichten Faserisolistoffen aufgebaut. Faserisolistoffe werden aus verschiedenen Gründen Feuerleichtisolistensteinen vorgezogen. Zum einen wird dadurch eine geringe thermische Masse zum Fahren von schnellen heiß/kalt- Zyklen erreicht. Zum anderen benötigt ein mit Faserisolistoffen aufgebauter Ofen ca. 1/4 weniger elektrische Leistung als ein konventioneller Ofen mit Feuerleichtsteinen. Dies bedeutet eine Strom- und Heizelementkostensparnis. Weiterhin können die Außenmaße im Verhältnis zum Maß des Ofeninnenraumes deutlich kleiner gehalten werden. Der schematische Aufbau einer solchen Isolierung ist in Abbildung 7.9 gezeigt. In Tabelle 7.1 werden technische Daten zu den verschiedenen Qualiitäten der Faserisolistoffe genannt. Mit der Zunahme der Hitzebeständigkeit der Faserisolistoffe steigen die Kosten überproportional an.

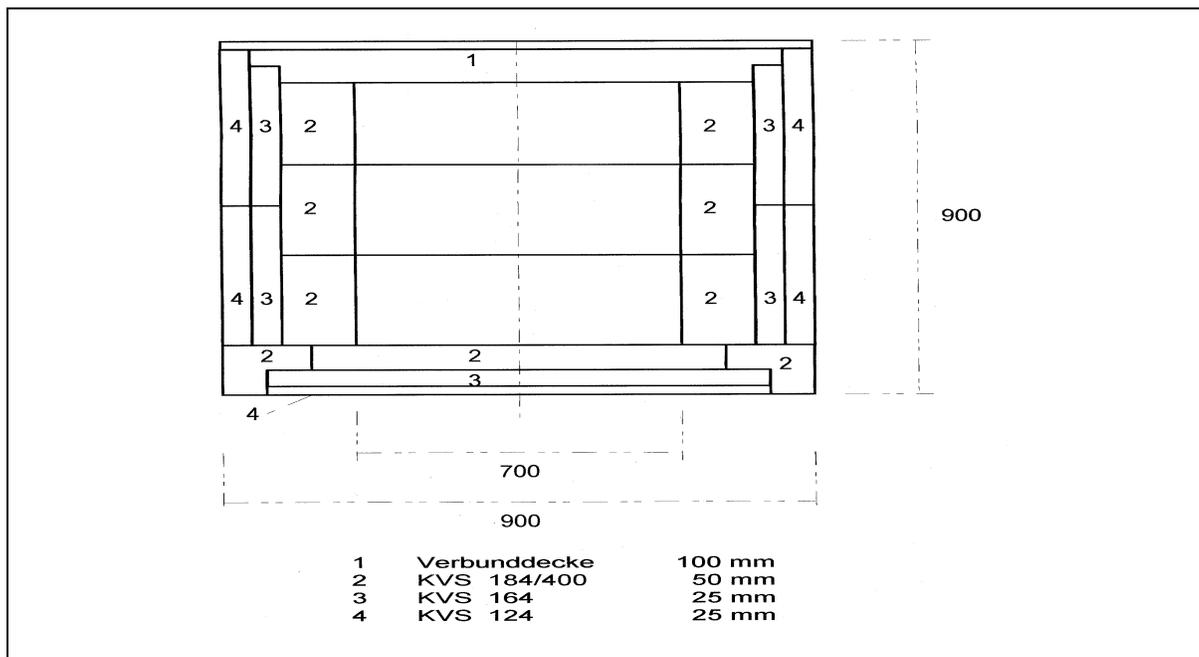


Abbildung 7.9 Prinzipieller Sandwichaufbau der Isolierung eines Hochtemperaturofens. Zur Erklärung der Legende siehe Tabelle 7.1

Tabelle 7.1 Technische Daten, Keramikfaserisolation (Rath/Düsseldorf)

Typ KVS	Max. Temp. °C	Rohdichte kg/m^3	Chem. Analyse (geglüht) % $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Lineare Schwin- dung % n. 24 h T/ °C – %	Wärmeleitfähigkeit DIN 51046 T/ °C – W/mK
184/400	1800	400	83/17	1700 °C – 0.1	400 °C – 0.11
Al_2O_3				1750 °C – 0.4	1000 °C – 0.21
Faser				1800 °C – 0.8	1400 °C – 0.32
164	1600	300	65/34	1400 °C – 1	400 °C – 0.17
SiO_2				1500 °C – 1	1000 °C – 0.26
Mullitfaser				1600 °C – 2	1400 °C – 0.44
124	1260	300	50/49	1000 °C – 1	400 °C – 0.12
Aluminium- silikatfaser				1100 °C – 2	1000 °C – 0.25 1400 °C – 0.43

7.4 Dimensionierung und Kostenrechnung für einen Ofeneigenbau

Zuerst muß ausgehend vom Ofenvolumen die Leistung des Ofens, entsprechend Abbildung 7.10, berechnet werden. Bei einem Volumen von 6.7 dm^3 benötigt man für eine maximale Ofentemperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 5 kW Leistung. Um eine kleine Leistungsreserve zu haben, wurden sechs Elemente mit je 950 Watt bei 6.7 Volt ausgewählt (s. Tabelle 7.2). Der Ofen wäre dann mit einer Gesamtleistung von $950 \times 6 = 5700 \text{ Watt}$ ausgerüstet.

Beim Bau eines Ofens sind eine Reihe von Details zu beachten. Der Einbau der Elemente in die

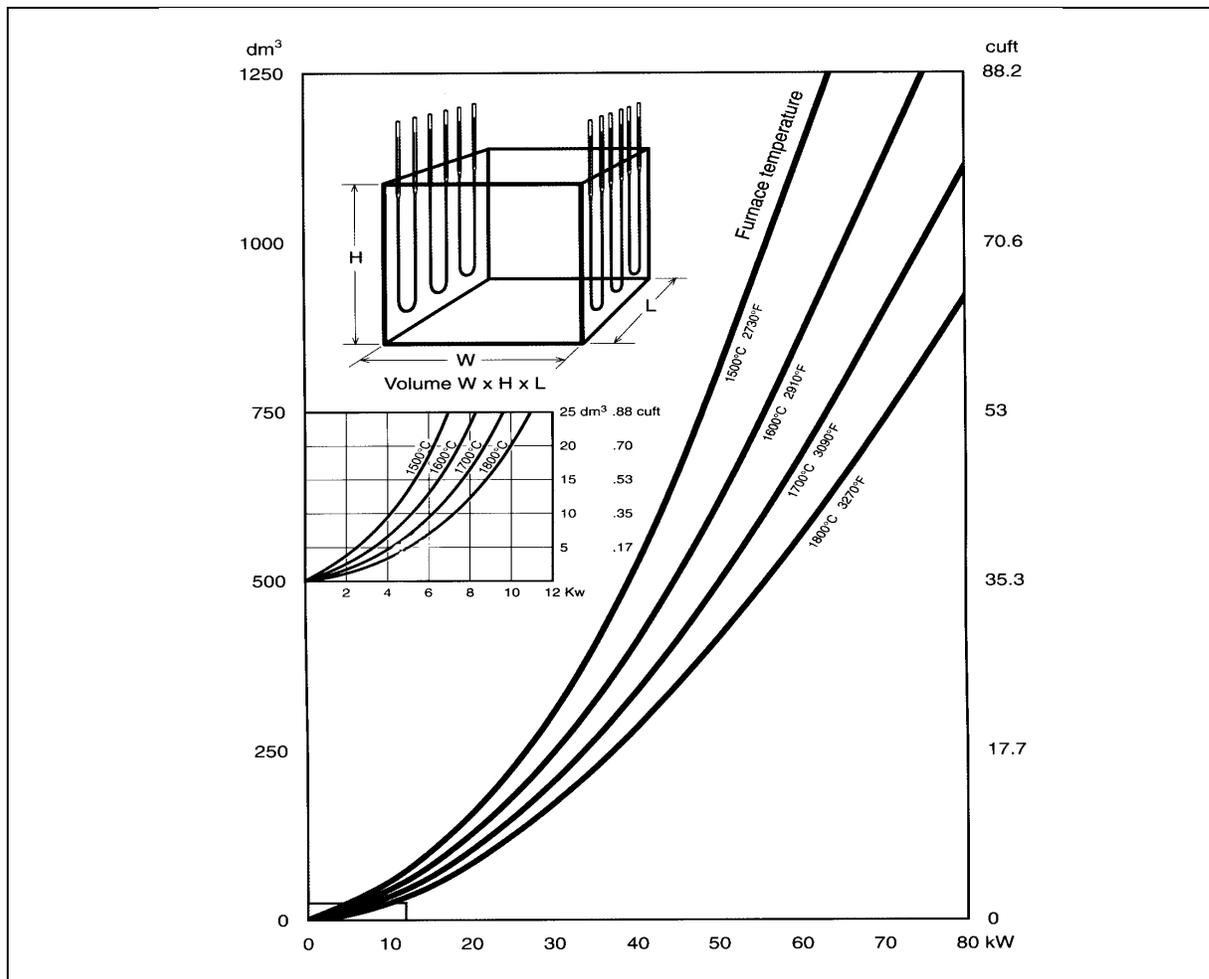


Abbildung 7.10 Leistungsberechnung eines faserisolierten Ofens in Abhängigkeit der maximalen Ofentemperatur und des Ofeninnenraumvolumens [2].

Isolation muß aufgrund der Verformung durch elektromagnetische Kräfte (bei Spitzenströmen bis zu 150 Amper , Wechselstrom) entsprechend berücksichtigt werden. Eine genaue Anleitung kann dem Handbuch der Firma KANTHAL entnommen werden [2]. Dieses Handbuch ist ein Leitfaden zum Ofenbau mit Kanthal-Heizelementen und beschreibt auch die Stromversorgung und Regelung. Die Abbildungen 7.4, 7.5, 7.10 sind dem Handbuch der Firma Kanthal [2] entnommen.

Für die gleiche Summe, wie in Tabelle 7.2 angegeben, hätte man sogar einen kompletten Ofen mit einer maximalen Temperatur von $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ bei MUT kaufen können.

Tabelle 7.2 Hochtemperaturofen, Kosten eines Eigenbaus

Firma	Komponenten	Preis / DM
Kanthal/Walldorf	K. Super Heizelemente 1700 Ø 6/12mm maximale Temperatur 1600 °C	3460
Eurotherm/Limburg	Temperatur und Prozeßregler mit	
Rath/Düsseldorf	Einphasenthyristorsteller Keramikfaserisolation als	2660
BTB/Rödinghausen	Ofenauskleidung bis 1700 °C Transformator 8 KVA für Thyristorsteller	4930
AIP/Columbus(Ohio)	primärseitig 2 Thermoelemente Typ B	975 630
	Summe	12655

7.5 Der verwendete, kommerziell erhältliche Ofen

Der Ofen von MUT (siehe Abbildung 7.11 [3]) stimmt prinzipiell mit dem im Rahmen dieser Doktorarbeit erarbeiteten Konzept eines Hochtemperaturofens B überein. In Tabelle 7.3 werden die technischen Daten des eingesetzten Hochtemperaturofens der Firma MUT dargestellt.

Ein großer Vorteil dieses Ofens ist im Vergleich zur Konstruktion für den Eigenbau, die stufenweise, beinahe konische Gestaltung der Rohrdurchführung mit sich vergrößerndem Radius der Platten der Faserisolation zum Ofeninnenraum. Konstruiert man die Rohrdurchführung zylindrisch, ist die Belastung eines Aluminiumoxidrohres als Arbeitsrohr, die sich aus dem Temperaturgradienten Innen/Außen ergibt, so hoch, daß ein Rohr oberhalb 1000 °C am Ofenende (Übergang zur Luft) abbrechen kann [4].

Tabelle 7.3 Technische Daten, Hochtemperaturofen

Ofentyp	ROKS-50-300 / 1700
Betriebsart	horizontal
Max. Ofentemperatur	1700 °C
Regelkonstanz	± 2 °C
Anschlußwert Heizung	ca. 5 KW
Nennspannung	400 V
Steuerspannung	230 VAC
Arbeitsrohrdurchmesser	50 mm außen
Beheizte Länge	300 mm
Außenmaße Ofen H×B×T	600×500×590 mm
Temperaturerfassung	Thermoelement B, nahe Heizelement
Übertemperaturschutz	Thermoelement B, separate Messung
Regelung	stromproportioneller Phasenanschnitt
Regler	Eurotherm 902 P (digital), eine Zone
Außenmaße Regelanlage H×B×T	450×450×500 mm

7.6 Elektronische Regelung

Die Regelung besteht aus einem Programmregler (Eurotherm 902 P) und einem stromgeregelten Thyristorsteller auf der Lastseite (Phasenanschnittsteuerung). Die Lastseite besteht aus

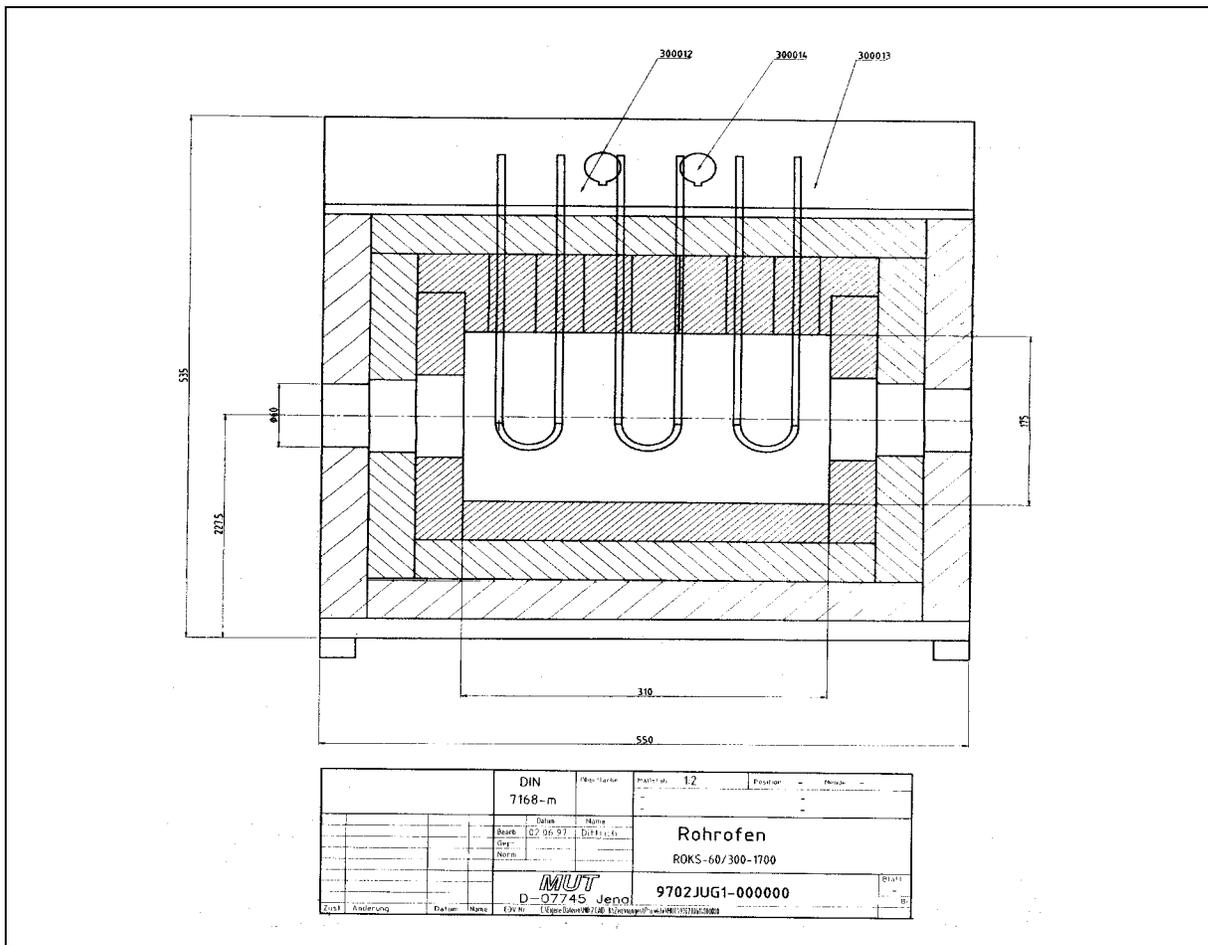


Abbildung 7.11 Zeichnung des Ofens von MUT. Die stufenweise (konische) Anordnung der Isolation der Rohrdurchführung ist deutlich zu erkennen [3]. Dieses Detail war in den Konstruktionsplänen von Konzept A und B nicht vorgesehen.

einem speziellen Transformator für MoSi₂-Betrieb. Die Regelung wird primärseitig ausgeführt. Bei 400 Volt und einer Leistung von ca. 5 KW müssen Ströme bis ca. 13 Amper geschaltet werden. Sekundärseitig liegen ca. 35 Volt Wechselspannung an und es werden Ströme mit bis zu 150 Amper erreicht. Bis zu einer Temperatur von 420 °C ist eine Strombegrenzung eingebaut. Ein Strom von 120 Amper sekundärseitig kann dann nicht überschritten werden. Bis zu dieser Temperatur sollte nicht mit mehr als 6 K/Min. geheizt werden. Ab 420 °C kann ein Strom von bis zu 150 Amper fließen. Auch dann sollte die Aufheizung des Ofens nicht mit mehr als 20 K/Min. durchgeführt werden. Im Bereich von 1000 - 1500 °C kann man den Ofen sehr schnell heizen über 10 K/Min. Eine Heizrate von 3 – 5 K /Min. sollte aber nicht überschritten werden. Ab 1200 °C darf der Ofen nicht mehr mit geöffneten seitlichen Bohrungen, die das Arbeitsrohr aufnehmen sollen, betrieben werden (Verschluß mit Keramikfasermatte).

Auch die Abkühlung muß mit dem Eurotherm Programmregler ausgeführt werden, dabei dienen 10 - 20 K/Min. als Richtwert. Bei schnelleren Aufheiz- und Abkühlphasen werden die Heizelemente und die Ofenisolation unnötig stark belastet, dies kann zur Zerstörung der Heizelemente führen. Im System ist eine vom Programmregler autarke Übertemperaturüberwachung mit separatem Thermoelement Typ B integriert, die den Lastkreis bei Überschreiten einer Grenztemperatur dauerhaft mittels eines separaten Schützes vom Netz trennt. Die Grenztemperatur wird ebenfalls wie die aktuelle Regeltemperatur in Heizelementnähe gemessen. Kritisch ist eine Temperaturregelung in der Nähe von 1700 °C. Hier kann nicht mit einer Rampe von 20 oder 10 K/Min. geheizt werden. Es wird empfohlen, ab 1680 oder 1690 °C mit 1 K/Min. zu heizen,

damit die Grenztemperatur von $1700\text{ }^\circ\text{C}$ nicht durch eine Regulationsschwankung überschritten werden kann.

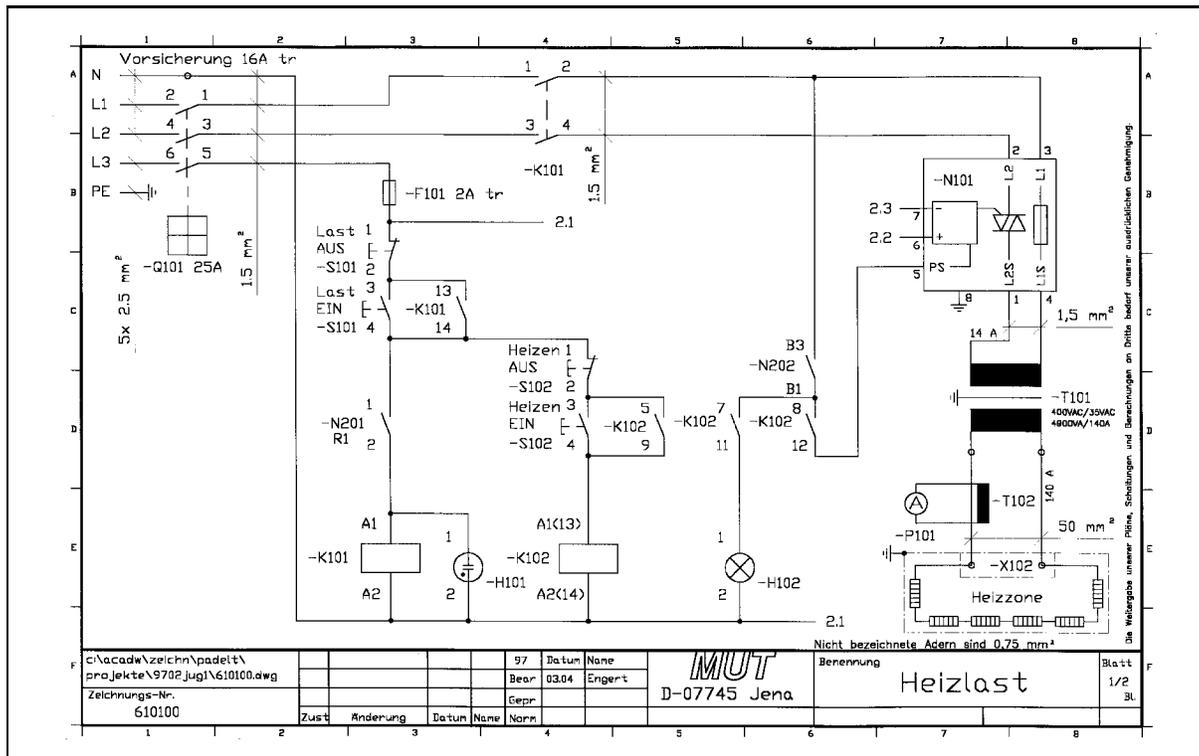


Abbildung 7.12 Schaltplan der Heizlast des Ofens von MUT [3].

Ein Amperemeter zeigt über einen Stromwandler den Effektivwert des Sekundärheizstromes an und läßt damit eine Überwachung der Heizelementbelastung zu. Abbildung 7.12 zeigt den Aufbau der Heizlast des Ofens von MUT.

Die wesentlichen Funktionen des Programmreglers sind eine Rampe Steigung (K/Min. oder K/h; linear) in Verknüpfung mit einem Temperaturzielsollwert. Ob die Rampe eine positive oder negative Steigung besitzt, wird aus Start- und Zielsollwert abgeleitet. Temperturhaltewerte können ebenfalls programmiert werden. Temperatursprünge sollten aus Gründen der Haltbarkeit der Heizelemente nicht gesetzt werden.

7.6.1 Programm zur Temperaturregelung des Hochtemperaturofens

Da die Bedienung und Programmierung des Reglers von Eurotherm über Tipptasten recht umständlich ist, wurde die am Programmregler vorhandene Schnittstelle RS232c zur Steuerung benutzt. Dazu mußte ein Computerprogramm geschrieben werden. Beim Schreiben des Programms konnte auf die Hilfe von O. TRAPPE aus der Arbeitsgruppe von PROF. R. GRUEHN, Institut für anorganische und analytische Chemie (Justus-Liebig-Universität Giessen), zurückgegriffen werden. Da man in dieser Gruppe ebenfalls Widerstandsöfen benutzt, ist auch ein entsprechendes Wissen für die Programmierung von Temperaturreglern vorhanden. In Abbildung 7.13 ist das Menü des Programms STEUER abgebildet. Damit kann das Temperaturprogramm in übersichtlicher Form programmiert werden. Entgegen der Anzeige des Eurotherm Reglers, der in der Regeleinheit des Hochtemperaturofens eingebaut ist, können alle programmierten Werte mit dem Programm STEUER aufgrund der Größe der Bildschirmanzeige, eingesehen werden. Zusätzlich kann das zu fahrende Temperaturprofil interaktiv geändert werden. Nur die Anzahl

der Heizintervalle muß bei Versuchsbeginn für das durchzuführende Experiment groß genug gewählt werden. Nach dem Ende einer Versuchsreihe wird in gleicher Weise die Temperatur wieder nach unten geregelt. Bei einer Temperatur von etwa 400 °C kann der Strom mit dem Hauptregler ausgeschaltet werden.

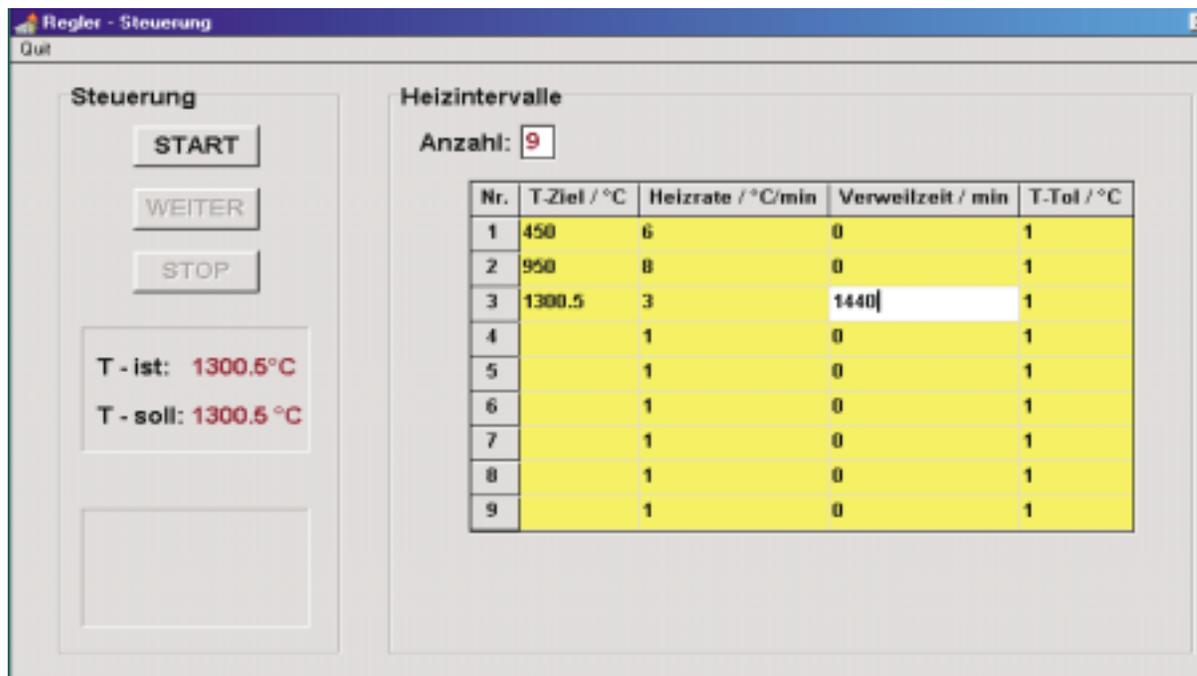


Abbildung 7.13 Programm STEUER zum Regeln des Hochtemperaturofens von MUT

7.7 Literaturverzeichnis

- [1] W. QUAPP, M. HIRSCH, G. CH. MELLAU, S. KLEE, M. WINNEWISSER UND A. MAKI, **Climbing the Bending Vibrational Ladder in D¹³C¹⁵N by Hot Gas Emission Spectroscopy**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 284–298 (1999).
- [2] **Kanthal Super Electric Heating Handbook**, Schweden, DB Tryck AB, Örebro, 1994.
- [3] MUT, *Abdruck mit freundlicher Genehmigung: MUT, Wildenbruchstraße 15, 07745 Jena, Deutschland, 1997.*
- [4] R. GEIGER, *private Mitteilung, 1997: Gero Hochtemperaturöfen GmbH, Monbachstraße 7, 75242 Neuhausen, Deutschland.*

Kapitel 8

FT-IR-EMISSIONSSPEKTROSKOPIE AN HBS UND HCP

In Kapitel 6 sind eigene Messergebnisse und in der Literatur beschriebene Arbeiten des Rotationsschwingungsspektrums von HBS dargestellt. Trotz erheblichen Aufwandes mittels FT-IR-Absorptions- und Diodenlaserspektroskopie, konnte die Knickschwingungsbande ν_2 von HBS bisher nicht beobachtet werden! Die in Kapitel 6 beschriebene Hochtemperaturmeßzelle aus Aluminiumoxid, die für die FT-IR-Absorptionsmessungen benutzt wurde, konnte in Verbindung mit einem Hochtemperaturofen auch für Emissionsmessungen eingesetzt werden. Der schematische Aufbau der Meßzelle ist in Abbildung 6.10, Kapitel 6.2 gegeben. Der komplette Aufbau des Emissionsexperimentes (ohne das Bruker IFS 120 HR Spektrometer) ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Der benutzte Hochtemperaturofen ist ausführlich im Kapitel 7 beschrieben.

Das Emissionsexperiment am Giessener Bruker IFS 120 HR FT-IR-Spektrometer wurde von G. Ch. Mellau entworfen und von ihm zuerst für FT-IR-Messungen von $D^{13}C^{15}N$ verwendet. Das Experiment selbst und die spektroskopischen Ergebnisse sind in der Publikation von QUAPP *et al.* [1] veröffentlicht. Für die Emissionsexperimente der vorliegenden Arbeit wurde ein Hochtemperaturofen und verschiedene Meßzellen aus Quarzglas und Aluminiumoxid benutzt.

8.1 FT-IR-Emissionsspektroskopie an HBS

Zu Beginn der Experimente wurde versucht, ein Emissionsspektrum im Bereich der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von HBS aufzunehmen. Da bereits optimierte Synthesebedingungen von HBS aus FT-IR-Messungen bekannt waren (siehe Kapitel 6), wurde mit H_2S -Drucken von 1 mbar und einer Temperatur der Meßzelle von 900 °C begonnen. Die Temperatur der Meßzelle, der Druck von H_2S und die Pumpleistung der Vakuumpumpen auf der Meßzelle, sind dabei entscheidend. Bei allen Experimenten wurde Bor (kristallin oder amorph) direkt in der Meßzelle vorgelegt, H_2S wurde über ein Nadelventil aus einem Reservoir (2 Liter Stahlbehälter mit H_2S -Flasche) eingeleitet und die Reaktionsprodukte aus dem Zerfall und der Reaktion mit Bor, wurden ständig wieder abgepumpt. Nur in einem Flußsystem besteht überhaupt die Chance Rotationsvibrationspektren des instabilen Moleküls HBS aufzunehmen. Bei den Absorptionsmessungen, wie in Kapitel 6 beschrieben, wurde extern in einer heißen Zelle aus Mineralquarzglas H_2S über heißes Bor geleitet, die gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden dann durch die Meßzelle aus Glas (43 cm lang) gepumpt. Der neue Versuchsaufbau für die Emissionsmessungen ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen von HBS waren allerdings sehr enttäuschend. Selbst für Übergänge, die in Absorption beobachtet wurden (siehe Kapitel 6.1.1), konnten keine Linien in Emission gemessen werden.

Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, daß im Bereich der Knickschwingung keine positi-

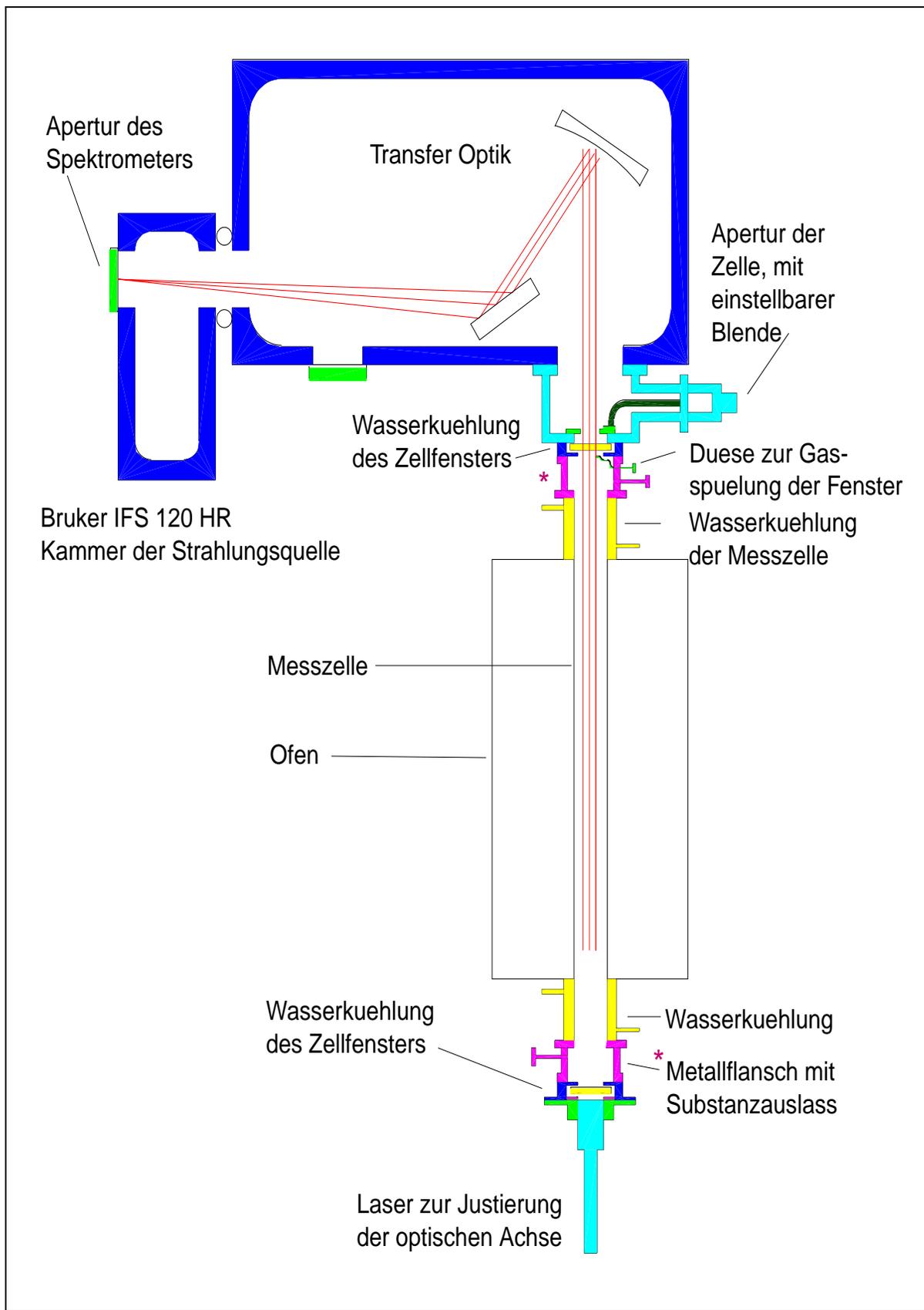


Abbildung 8.1 Schematischer Aufbau des Emissionsexperimentes mit dem Hochtemperaturofen, der Meßzelle und der Transferoptik zum FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR. Dieses Experiment wurde von G. Ch. Mellau entworfen (siehe QUAPP *et al.* [1]). Die benutzte Meßzelle und die Metallflansche wurden im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit entwickelt. Zeichnung von S. Lember.

ven Ergebnisse erhalten wurden. Diese Versuche waren sehr aufwendig und unangenehm, da die gesamte Messapparatur, die mit H_2S in Kontakt kam, nach jedem Experiment gereinigt werden mußte. Alle Bauteile der Apparatur waren mit einer weiß-gelblichen, pulverigen Substanz aus Bor-Polysulfanen überzogen, die an Luft langsam hydrolysiert und damit H_2S und Polysulfane freisetzt. Das teilweise Einatmen dieser Substanzen ließ sich beim Auseinanderbauen der Messapparatur nicht vermeiden! Aufgrund einer verbesserten Spülung der Zellenfenster durch Stickstoff, lagerten sich relativ wenig Bor-Polysulfane auf den Zellenfenstern ab. Dabei wurde gasförmiger Stickstoff durch eine Düse, die parallel zu den Zellenfenstern angeordnet war, eingelassen.

Die genaue Beschreibung der Metallflansche, die die Meßzelle über die optischen Fenster mit dem Spektrometer verbinden, ist in Kapitel 6.2 und in Abbildung 8.1 gegeben. Bei den Absorptionsexperimenten am Diodenlaserspektrometer lagerten sich noch mehr Bor-Polysulfane auf den Fenstern ab (siehe Abbildung 6.14). Trotz der verbesserten Fensterspülung, mußten diese nach jedem Versuch mit Aceton gereinigt werden, welches einiges Geschick erforderte, um die Fenster aus KBr nicht zu beschädigen.

Das Anlegen eines Vakuums an die Meßzelle war sehr schwierig und es gelang jeweils nur nach mehreren Anläufen die Apparatur dicht zu bekommen. Aufgrund der Länge der Meßzelle von etwa einem Meter, führten kleine Verrückkungen der Zelle aus der optischen Achse heraus dazu, daß Luft eingesaugt wurde. Das war ärgerlich, da die Zelle an ihren Flanschen kaum dicht wurde. Gleichzeitig bestand die Gefahr, daß sich das im Aluminiumoxidrohr liegende Bor überall verteilte, die Zellenfenster belegte und alle gefetteten Übergangsteile verunreinigte. Wie in Abbildung 8.1 gezeigt, ist die Meßzelle durch ein System von Vakuumverbindungen von der Zelle auf einen O-Ring gedichteten Metallflansch mit den optischen Fenstern verbunden. Somit kann der gesamte Strahlengang des Emissionsexperimentes und des FT-IR-Spektrometers evakuiert werden. Dieses Prinzip wurde im übrigen für alle FT-IR-Messungen der vorliegenden Arbeit angewendet. Nur bei den Absorptionsexperimenten am Diodenlaserspektrometer wurde der Laser-Meßstrahl außerhalb der Meßzelle durch nicht evakuierte Bereiche (Luft) geleitet.

Nach erfolgreichem Anlegen eines Vakuums wurde der Ofen langsam hochgeheizt. Bei Erreichen der jeweiligen Meßtemperatur wurde H_2S eingeleitet. Alle möglichen Parameter, Druck von H_2S (0 - 2 mbar), Pumpleistung (Reduzierventil) und die Menge des eingesetzten Bors, wurden variiert. Bei einem Druck größer 1 mbar waren schnell alle Reduzierventile der Anlage, wie auch die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle, mit Schwefel belegt und teilweise verstopft. Bei einer mehr als 1000 °C heißen Zelle konnte ebenfalls kein Rotationsschwingungs-Emissionssignal von HBS beobachtet werden. Temperaturen größer 1000 °C führen an der Boroberfläche zu einer sehr schnellen Zersetzung von H_2S zu Wasserstoff und Schwefel. Es wurde auch versucht, das in der Zelle vorgelegte Bor mit HCl (gasförmig) zu aktivieren, welches aber ebenfalls nicht zu den gewünschten HBS-Spektren führte. Nach einigen Wochen und etwa 20 Einzelexperimenten (20 mal Aufbauen, Abbauen und Reinigen der Messapparatur) wurde das Experiment ohne positives Ergebnis beendet. Da noch ein paar Meßtage am IFS 120 Bruker HR-Spektrometer zur Verfügung standen, wurde versucht, FT-IR-Emissionsspektren von HCP aufzunehmen, welches im nächsten Kapitel beschrieben ist.

8.2 FT-IR-Emissionsspektroskopie an HCP

Für diese Messungen wurde zu Beginn eine Meßzelle aus Mineralquarzglas benutzt, die auch hier gleichzeitig als Reaktionsrohr (Pyrolyse von CH_3PCl_2) eingesetzt wurde. Wie im Kapitel zuvor beschrieben, wurde Schwefelwasserstoff durch die Meßzelle gepumpt. Um HCP zu erzeugen, wurde der Vorläufer CH_3PCl_2 mit ca. 1 mbar Gesamtdruck, durch die Meßzelle gepumpt. Schon nach kurzer Zeit konnte ein schwaches Emissionsspektrum aus dem spektralen Bereich der ν_2

beobachtet werden. Das Übersichtsspektrum ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Um bessere FT-IR-Spektren aufnehmen zu können, wurden die Meßbedingungen variiert. Die besten Ergebnisse wurden aber, wie schon in meiner Diplomarbeit [2] gezeigt, bei 900 °C erzielt (zur Synthese von HCP siehe auch Kapitel 3.1). Weiteren Daten zu den Meßbedingungen sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

Bei Erhöhung des Vorläufer-Drucks von HCP und/oder bei einer Temperaturerhöhung, konnte keine Intensitätssteigerung der beobachteten Linien beobachtet werden. Dies führte zu Ablagerungen von Reaktionsprodukten auf den Zellenfenstern, sodaß kein Emissionssignal mehr detektiert werden konnte. Nach den Experimenten in einer Glasmeßzelle wurde auch eine Meßzelle aus Aluminiumoxid eingesetzt wodurch die erzielte Intensität der FT-IR-Emissionsspektren leicht gesteigert werden konnte.

Überraschend war eigentlich eine höhere Intensität der Spektren, die mit einer Zelle aus Aluminiumoxid aufgenommen wurden. Bei den Emissionsexperimenten zu $D^{13}CN$ von E. MÖLLMANN [3] zeigte sich, daß die im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit gebaute Meßzelle mit einem Aluminiumoxidrohr schlechter geeignet war, als die zuvor von QUAPP *et al.* [1] benutzte Quarzglaszelle. Da bei Temperaturen von 1400 °C und höher gearbeitet werden sollte, schied eine konventionelle Mineralquarzglaszelle aus. Quarzglas kann nur kurzzeitig bis 1300 °C eingesetzt werden. Die gesteigerte Intensität der HCP-Spektren läßt sich bei Verwendung eines Reaktionsrohres aus Aluminiumoxid, durch eine größere reaktive Oberfläche gegenüber einer Glasoberfläche erklären. Bei der Reaktion in der heißen Meßzelle zerfällt CH_3PCl_2 in HCl und HCP. Die Zersetzung findet zu einem großen Teil an der Oberfläche des Aluminiumoxids statt. Eine Messung über einen längeren Zeitraum gelingt natürlich nur in einem Flußsystem, da HCP bei 900 °C ständig wieder zerfällt. Es muß kontinuierlich frischer Vorläufer durch die Zelle gepumpt und dabei pyrolysiert werden. Im Falle der Emissionsmessungen von $D^{13}CN$ sollte keine chemische Reaktion in der Meßzelle ausgelöst werden. $D^{13}CN$ sollte nur auf der hohen Temperatur gehalten werden, um die Emission von Rotationsvibrationsübergängen zu detektieren. Dabei muß der thermische Zerfall von $D^{13}CN$ oder allgemein von HCN an der Innenseite der Meßzelle so gering wie möglich gehalten werden. Quarzglas ist diesbezüglich viel besser geeignet als Aluminiumoxid, ist aber aufgrund der Temperaturbeständigkeit nicht mehr bei Temperaturen über 1300 °C einsetzbar.

8.2.1 Beschreibung von Q-Zweigen des FT-IR Emissionsspektrum von HCP

Die in den folgenden Abbildungen gezeigten Ausschnitte aus dem FT-IR-Emissionsspektrum THCPES.1 sind in roter Farbe dargestellt. Das dem Spektrum zugrunde liegende Interferogramm wurde bei einer Temperatur der Meßzelle von 900 °C aufgezeichnet.

Das in blau gekennzeichnete Bandensystem $(021)^{2e,f} \rightarrow (011)^{1e,f}$ in Abbildung 8.2 und 8.3 zeigt einen relativ starken Q-Zweig. Im Transmissionsspektrum ZTGHPES.1 konnten keine Linien dieses Q-Zweig-Bandensystems zugeordnet werden, da die Linien dort sehr schwach sind. Die hohe Temperatur von 900 °C in der Meßzelle führt dabei im Vergleich zu Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, wie z.B. das IR-Transmissionsspektrum ZTGH-CPCS.1, zur Populierung von höher angeregten Zuständen. Auch die in Abbildung 8.2 in grün bezeichneten Zuordnungen der Banden $(050)^{5e,f} \rightarrow (040)^{4e,f}$ und $(060)^{6e,f} \rightarrow (050)^{5e,f}$, sind noch gut zu erkennen (siehe auch Abbildung 8.4). Die Werte der Bandenzentren der Q-Zweige sind in Abbildung 8.2 angegeben. Aus den Absorptionsspektren konnten Zuordnungen nur bis $\nu_2 = 4$ erfolgen, somit stellen die beiden Termwerte 692.95 und 698.18 cm^{-1} neue Information dar!

In Abbildung 8.3 sind die in der vorangehenden Abbildung 8.2 gezeigten Q-Zweige vergrößert dargestellt, um einige Details auch im Vergleich mit dem Transmissionsspektrum ZTGH-CPCS.1, zu diskutieren. Beginnend mit dem fundamentalen Q-Zweig der ν_2 von HCP kann am Zuord-

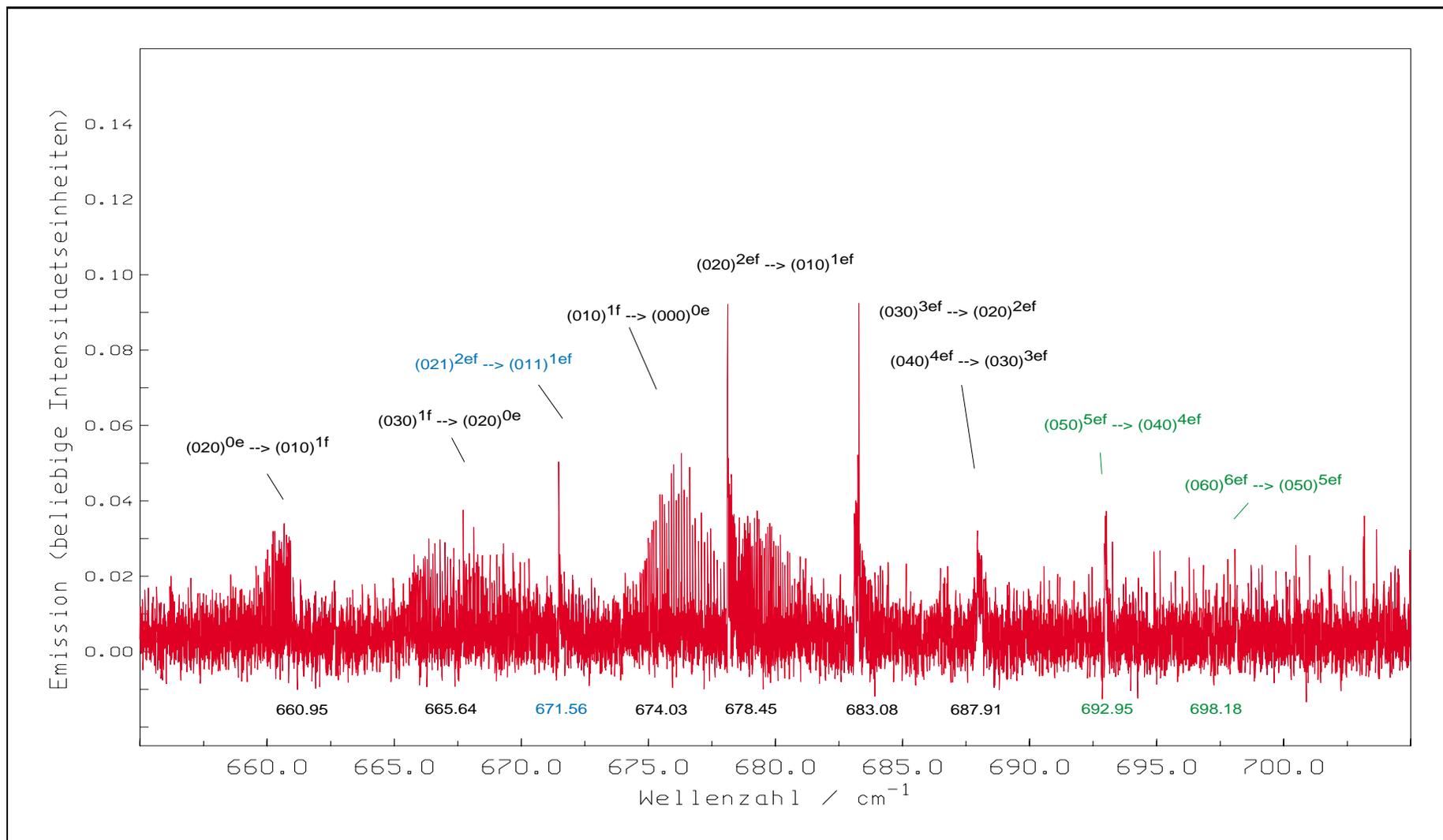


Abbildung 8.2 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission, mit Angabe der Zuordnungen und der Lage der Bandenzentren. Das in blau gekennzeichnete Bandensystem $(021)^{2e,f} \rightarrow (011)^{1e,f}$ zeigt im Vergleich zu den Transmissionsspektren einen relativ starken Q-Zweig. In grün sind Q-Zweige gekennzeichnet, die in den Transmissionsspektren der Absorptionsexperimente nicht zugeordnet werden konnten und somit neue Daten repräsentieren.

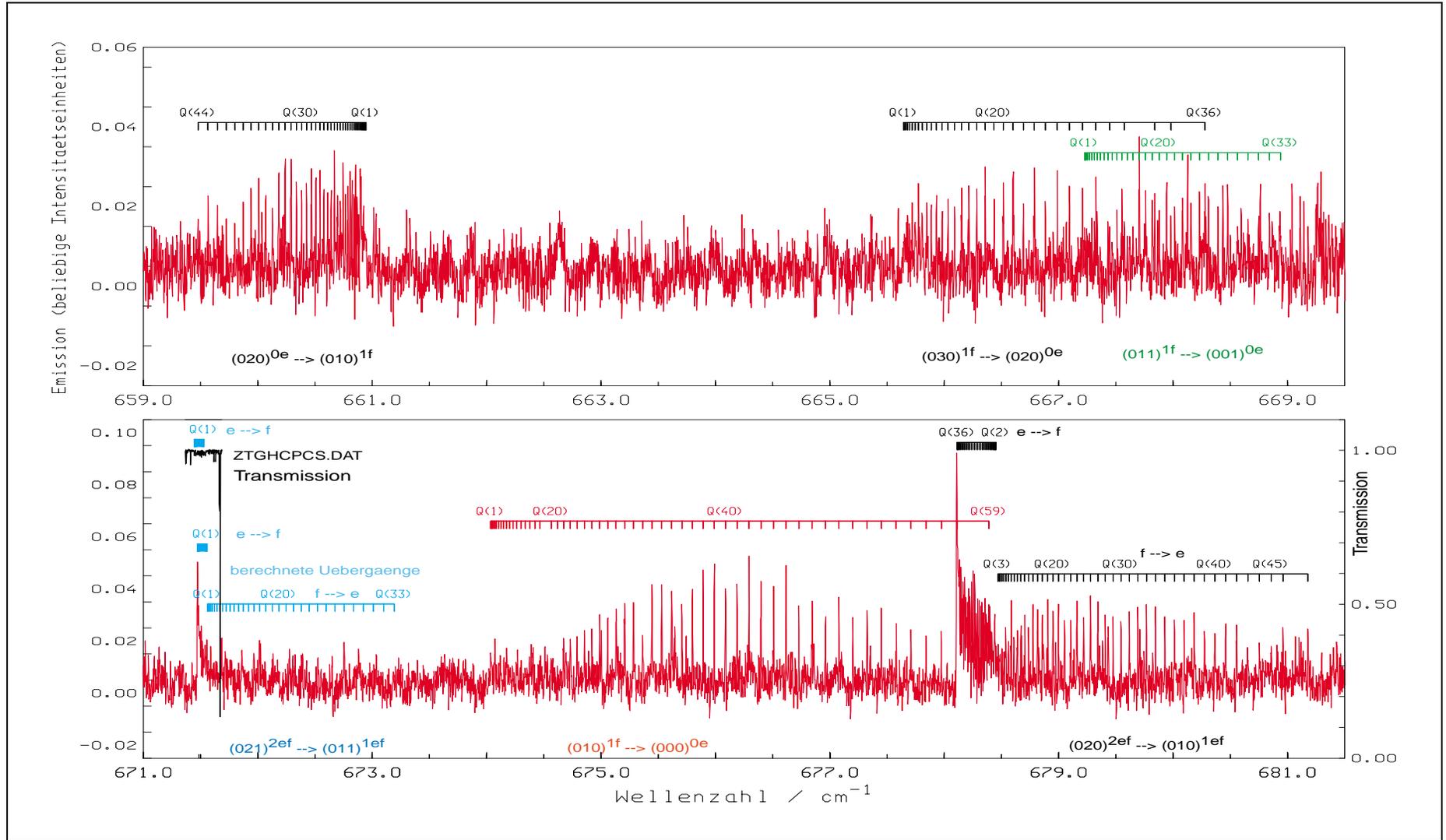


Abbildung 8.3 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- (rot) und und Transmissionsdarstellung (schwarz). Zur Beschreibung der einzelnen Q-Zweige der Emission sind die aus den Transmissionspektren erhaltenen Zuordnungen dargestellt.

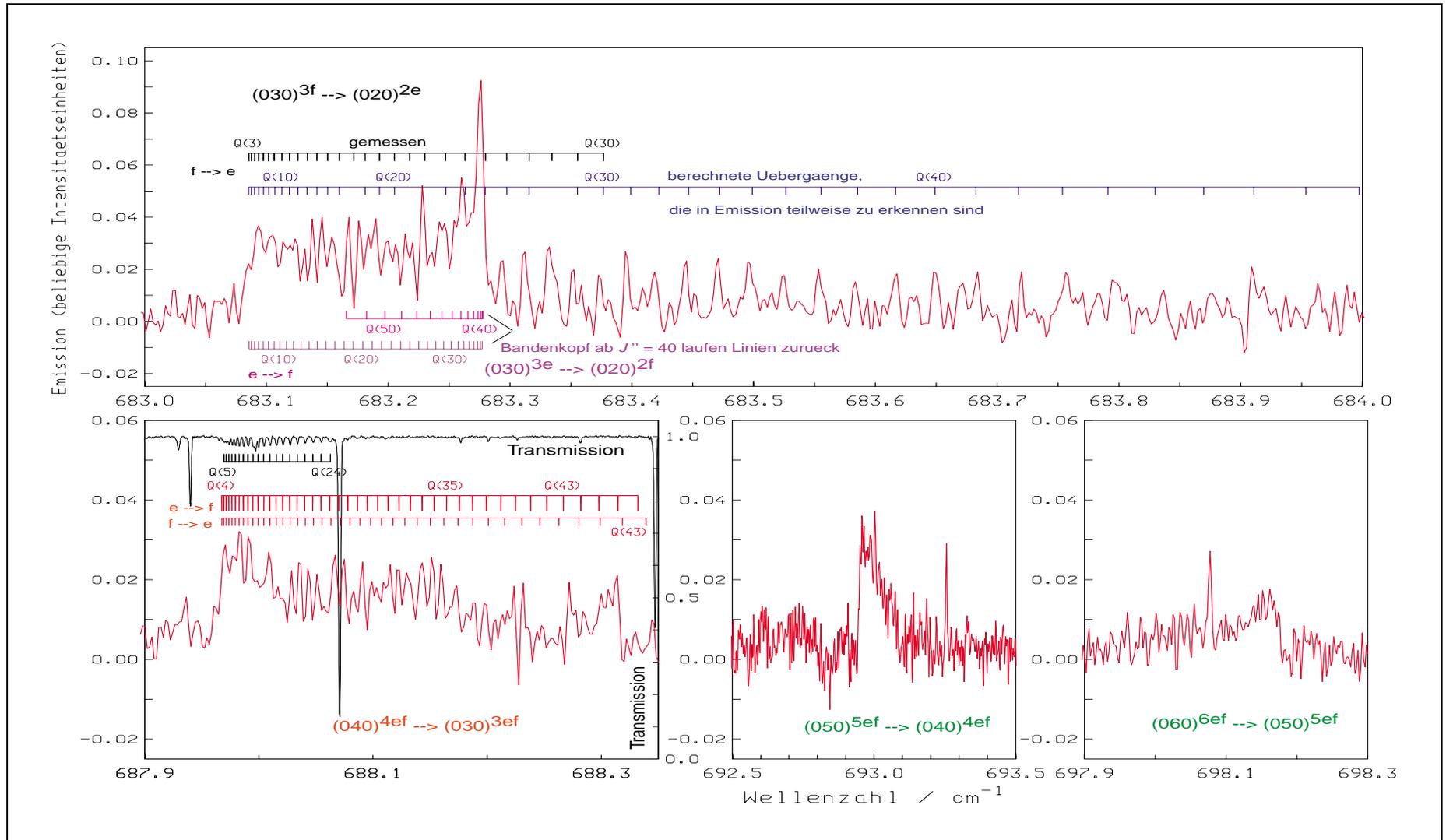


Abbildung 8.4 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- und Transmissionsdarstellung. Die Q-Zweig-Bandensysteme $(050) \rightarrow (040)$ und $(060) \rightarrow (050)$ (grün) sind für die Zuordnung von J -Quantenzahlen nicht ausreichend aufgelöst. Trotzdem konnten die Bandenzentren bestimmt werden.

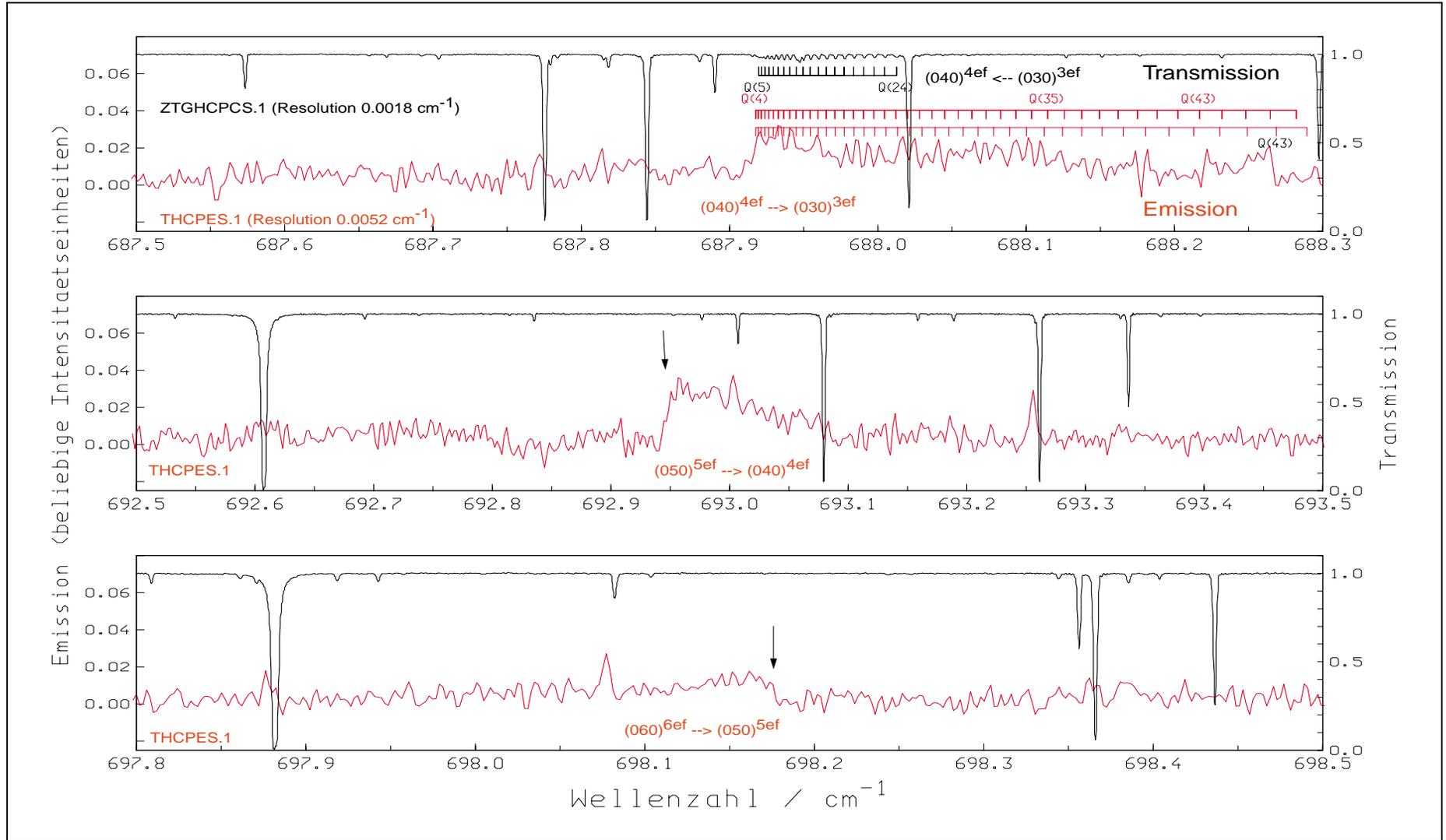


Abbildung 8.5 Vergleich von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- (rot) und Transmissionsdarstellung (schwarz). Die Bandenzentren der Q-Zweige, für die keine Zuordnung der J -Rotationsquantenzahlen vorgenommen werden konnten, sind mit Pfeilen markiert.

nungskamm bis $J'' = 53$ gezeigt werden, daß zu den meißten Zuordnungen im Emissionsspektrum Linien zu erkennen sind. Lediglich Übergänge im Bereich bis $J'' = 20$ sind im Emissionsspektrum kaum zu erkennen, weil die Linien im Rauschen liegen. Aufgrund der im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur (Transmissionsspektren) hohen Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$, sind vermehrt höhere Rotationsvibrationsniveaus und auch Übergänge zu höheren J -Quantenzahlen stärker populiert. Bis auf die berechneten Linienpositionen wurden alle in den Abbildungen dargestellten Zuordnungskämme aus den Linienlisten, die aus Absorptionmessungen erhalten wurden, erstellt. Sie werden hier benutzt, um Transmissions- und Emissionsspektren vergleichend zu diskutieren.

Das Emissionsspektrum bot gegenüber den Transmissionsspektren von HCP nur wenig neue Information (siehe z.B. Abbildung 8.2 und Abbildung 8.4). Die dort beschriebenen neuen Q-Zweige $(050)^{5e,f} \rightarrow (040)^{4e,f}$ und $(060)^{6e,f} \rightarrow (050)^{5e,f}$, sind aber so schlecht aufgelöst, daß die J -Zuordnung nicht möglich ist.

Die in Abbildung 8.3 blau dargestellten Übergänge der Q-Zweige $(021)^{2e} \rightarrow (011)^{1f}$ und $(021)^{2f} \rightarrow (011)^{1e}$ konnten berechnet werden, weil P- und R-Linien zugeordnet wurden. Zu sehen sind ein ganz schmaler Q-Zweig, $(021)^{2e} \rightarrow (011)^{1f}$ und ein relativ breiter Q-Zweig, $(021)^{2f} \rightarrow (011)^{1e}$. Der schmale Q-Zweig läuft von links nach rechts zu höheren J -Quantenzahlen und kehrt seinen Laufrichtung dann wieder in positive Richtung um, besitzt also einen Bandenkopf. Der Bandenkopf ist an der sehr starken Linie zu erkennen, die im Wendepunkt, im linken Teil, liegt. Zum Vergleich ist auch der entsprechende, sehr schwache Q-Zweig, des Transmissionsspektrums ZTGHPCPS.1 in schwarz abgebildet. Man kann vermuten, daß es sich um einen Q-Zweig mit rechteckiger Form handelt. In dem Transmissionsspektrum war aber nicht erkennbar, ob das Bandenzentrum an der rechten oder linken Begrenzung des Q-Zweiges liegt. Das Emissionsspektrum gibt darauf durch die prominente Linie des Bandenkopfes eine Antwort. Die Linien des Q-Zweiges laufen von links nach rechts zu höheren J -Rotationsquantenzahlen und kehren im Bandenkopf (links) ihre Laufrichtung um. Gleiches Verhalten ist am Bandensystem $(020)^{2e,f} \rightarrow (010)^{1e,f}$ zu beobachten. Die $e \rightarrow f$ Subbande besitzt auch im linken Teil einen Bandenkopf.

Im oberen Bild von Abbildung 8.3 sind zwei weitere Q-Zweige abgebildet, die Zuordnungen stammen alle aus den Transmissionsspektren. Der in grün dargestellte Zuordnungskamm des Q-Zweiges $(011)^{1f} \rightarrow (001)^{0e}$ wurde nur eingezeichnet, um zu zeigen, daß Ergebnisse aus den Transmissionsspektren nicht immer im Emissionsspektrum nachvollzogen werden können. Prinzipiell ist festzustellen, daß das Emissionsspektrum nur Q-Zweig-Übergänge in ausreichender Intensität aufweist und P/R-Linien nicht zu erkennen sind.

Im oberen Bild von Abbildung 8.4 ist ein Bandenkopf des Q-Zweiges $(030)^{3e} \rightarrow (020)^{2f}$ zu erkennen. Dort ist ebenfalls die J -Zuordnung gezeigt, sie läuft ab $J'' = 40$ wieder in negative Richtung (es sind zwei violette Kämmen abgebildet). Im Wendepunkt ist ebenfalls eine prominente Linie zu erkennen. Dadurch ist sofort erkennbar, daß der Bandenursprung dem Wendepunkt gegenüber liegt, die J -Quantenzahl steigt also, wie im Zuordnungskamm gezeigt, von links nach rechts an. Prinzipiell ist die Zuordnung eines Q-Zweiges mit rechteckiger Form (ohne prominente Linie) dann sehr schwierig, wenn keine entsprechenden P/R-Übergänge vorliegen. In einem solchen Fall kann man nicht sagen, ob der Bandenursprung rechts oder links liegt. Dieses Problem lag für den Q-Zweig der Bande $(021)^{2e} \leftarrow (011)^{1f}$ vor. Wie in Abbildung 8.3 aus dem Transmissionsspektrum ZTGHPCPS.1 (schwarz) zu sehen, ist eine rechteckige Form des Q-Zweiges zu erkennen. Aus dem Q-Zweig alleine konnte keine schlüssige Zuordnung erfolgen. Die Lösung wurde letztendlich erst durch eine neue FT-IR-Messung erhalten. Zur Auswertung der Fermi-Resonanz der Triade $(040)/(021)/(002)$ wurden Übergänge zum Energieniveau $(021)^{0e}$ gesucht. Entsprechende Übergänge wurden dann vom Grundzustand aus gemessen (siehe Abbildung 4.4). Erst aus dieser Information konnten Übergänge der Banden $(021)^{2e} \leftarrow (011)^{1f}$ und $(021)^{2f} \leftarrow (011)^{1e}$

Tabelle 8.1 Experimentelle Bedingungen der FT-IR-Messungen von HCP in Emission

Meßbedingungen	Spektralbereich 400 – 1000 cm ⁻¹
Gesamtdruck ^a /mbar	1.0
Länge der Meßzelle /cm	100
Lichtquelle	heiße Zelle
Optische Filter / cm ⁻¹	400–1 000
Apertur Ø /mm	3.15
Strahlungsteiler	3.5 µ-Mylar
Detektor, T/K	Ge:Cu (4.2 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.0052
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.0025
Scans pro Block	1
Summe der addierten Scans	20
Temperatur der Emissionszelle / K	1173
Dateiname	THCPES.1

^a Vorläufer CH₃PCl₂, HCP und HCl.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

Das komplette Übersichtsspektrum ist im Anhang F abgebildet.

berechnet werden, die dann im IR-Spektrum auch zugeordnet werden konnten. Hätte parallel zu den Absorptionsmessungen auch die Emissionsmessung vorgelegen, hätte man gewußt, daß das Bandenzentrum auf der rechten Seite des Q-Zweiges bei 671.5 cm⁻¹ liegt. Dadurch wären die anfänglichen Zuordnungsversuche vereinfacht worden.

In schwarz sind wieder die aus dem Transmissionsspektrum zugeordneten Übergänge bis $J'' = 30$ des anderen Q-Zweiges (030)^{3f} → (020)^{2e}, in der Form eines Zuordnungskamms, dargestellt. Dieser Q-Zweig besitzt im dargestellten Spektrenausschnitt keinen Wendepunkt. Um dies zu beweisen wurden mit den effektiven Konstanten des globalen Fits von H¹²CP Übergänge bis $J'' = 49$ berechnet. Wie erwähnt, konnten nur Übergänge bis $J'' = 30$ aus dem Transmissionsspektrum zugeordnet werden. Vergleicht man aber die berechneten Linienpositionen für $J'' > 30$, fällt auf, das man bei den berechneten Linienpositionen zumindest teilweise Linien im Emissionsspektrum erkennen kann.

Das untere Bild auf der linken Seite in Abbildung 8.4 zeigt in einer Gegenüberstellung den Q-Zweig der Bande (040)^{4e} → (030)^{3f} aus dem Emissions- (rot) und dem Transmissionsspektrum (schwarz). Eine größere Abbildung diese Q-Zweiges befindet sich in Abbildung 4.6, Bild G. Das Emissionsspektrum läßt vermuten, daß bei höherer Auflösung Übergänge bis $J'' = 40$ verfolgt werden können. Die in Abbildung 8.4 in rot dargestellten Zuordnungskämme ergeben sich aus berechneten Linienpositionen. Dabei sind die beiden möglichen Q-Zweige überlappt. Wie schon in Kapitel 4.3.3 aufgrund der verbreiterten Linie bei $J'' = 24$, vermutet ist die *l*-Typ-Aufspaltung erst etwa ab diesem *J*-Wert zu detektieren, was auch an den berechneten Linienpositionen der Bande (Zuordnungskämme) abgelesen werden kann. Die unteren beiden Spektrenausschnitte auf der rechten Seite in Abbildung 8.4 zeigen Vergrößerungen der bereits erwähnten, gegenüber den Transmissionsspektren von HCP, neuen Q-Zweig-Banden. Die Auflösung ist aber für die *J*-Zuordnung nicht ausreichend. In Abbildung 8.5 ist deutlich dargestellt, daß es sich um neue Information handelt. Die betreffenden Banden (050)^{5e,f} → (040)^{4e,f} und (060)^{6e,f} → (050)^{5e,f} sind in den Transmissionsspektren (schwarz), die den Emissionsspektren (rot) gegenübergestellt sind, nicht vorhanden. Lediglich im oberen Bild von Abbildung 8.5 ist der schwache Q-Zweig (040)^{4e} → (030)^{3f} im Transmissionsspektrum zu erkennen und wurde zugeordnet.

Die Zuordnung der neuen Q-Zweig-Übergänge war nicht möglich, da die erzielte Auflösung von 0.0052 cm⁻¹ nicht ausreicht, die Q-Zweige aufzulösen. Eine höhere Auflösung als 0.0052 cm⁻¹ konnte nicht gewählt werden. Dazu hätte am FT-IR-Spektrometer eine Apertur < 3.15

mm eingestellt werden müssen. Mit einer kleineren Apertur konnte aber kein Emissionssignal mehr detektiert werden. Aus diesem Grund wurden auch nur 20 Scans aufgenommen. Der experimentelle Aufwand der Emissionsmessungen mit einem Hochtemperaturofen, verschiedener Kühlkreisläufe (um die Enden der Meßzelle und die optischen KBr-Zellfenster zu kühlen) und einem Flußsystems mit einer toxischen Phosphorhalogenverbindung, kann über einen längeren Zeitraum nur von einem Team bewältigt werden. Zusätzlich muß auch das FT-IR-Spektrometer bedient werden.

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] W. QUAPP, M. HIRSCH, G. CH. MELLAU, S. KLEE, M. WINNEWISSER UND A. MAKI, **Climbing the Bending Vibrational Ladder in $D^{13}C^{15}N$ by Hot Gas Emission Spectroscopy**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 284–298 (1999).
- [2] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [3] E. MÖLLMANN, **Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie des Blausäureisotopomers $D^{13}CN$** , *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998.

Kapitel 9

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die hochaufgelöste FT-IR-Spektroskopie benutzt, um Infrarotspektren der dreiatomigen Moleküle H^{12}CP , H^{13}CP , D^{12}CP , D^{13}CP und HBS aufzunehmen. Von HBS konnten dabei IR-Spektren von fünf Isotopomeren, von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ ausgewertet werden. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Blick auf die Zuordnung der Rotations-Schwingungszustände, wodurch molekülspektroskopische Konstanten erhalten wurden. Die Bestimmung absoluter Intensitäten der einzelnen Übergänge war nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, weil dazu exakte Partialdampfdrucke des beobachteten Moleküls benötigt werden. Die exakten Partialdampfdrucke sind aber aufgrund von Verunreinigungen, z. B. CO_2 , in den Proben nicht bekannt. Bei allen untersuchten Molekülen handelt es sich um instabile Verbindungen. Ihre Reindarstellung ist sehr aufwendig und war für die einzelnen Projekte nicht vorgesehen.

Bereits während meiner Diplomarbeit¹ wurde die Synthese von HCP ausgearbeitet und auf die Darstellung einer möglichst reinen HCP-Probe optimiert. Im Anschluß wurde das IR-Spektrum der Knickschwingung ν_2 von HCP gemessen. Die Auswertung beschränkte sich auf die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten der einzelnen P/R- und Q-Zweig Banden. Die Auswertung bezüglich effektiver Konstanten nach dem Hamiltonoperator von YAMADA *et al.*² konnte dann im Rahmen meiner Doktorarbeit fortgesetzt werden. Die daraus und aus neuen Messungen im spektralen Bereich der beiden Streckschwingungen ν_1 und ν_3 berechneten Molekülkonstanten, erlaubten zum ersten Mal die experimentelle Beschreibung der Fermi-Resonanz zwischen Rotations-Vibrationszuständen von HCP. Die Ergebnisse, insbesondere die Beschreibung von zwei Fermi-Resonanz-Diaden (020)/(001) und (030)/(011) sind in meiner Publikation JUNG *et al.* veröffentlicht. Durch die weitere Auswertung von HCP IR-Spektren konnte auch die Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) durch effektive Konstanten vollständig beschrieben werden. Wie schon in der Einleitung der vorliegenden Arbeit aufgezeigt, sind die in Giessen bestimmten Werte des Fermi-Resonanz-Elementes sehr hilfreich für die Zuordnung von hoch angeregten Knickschwingungszuständen bis $v_2 = 40$ und mehr, wie sie durch die SEP- (Stimulated Emission Pumping) Methode erhalten werden können.

Die bei der Darstellung und den FT-IR-Messungen von HCP gewonnene Erfahrung wurde gewinnbringend in die spektroskopische Bearbeitung von DCP eingebracht. Dabei wurde ein anderer Syntheseweg als noch für die Darstellung von HCP verfolgt. In der Folge wurden etwa 3000 Übergänge, mehr als bei HCP, zugeordnet. An die Meßdaten wurden danach Molekülparameter des Hamiltonparameters nach YAMADA *et al.*², durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, angepaßt. Durch diese Betrachtung konnte ebenfalls zum ersten Mal die

¹M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid (HCP) und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1993.

²K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

Fermi-Resonanz-Kopplung von verschiedenen Rotations-Vibrationsniveaus experimentell nachgewiesen werden. Die Fermi-Resonanzen unter den Zuständen (100)/(002), (110)/(012) und (200)/(004)/(102) für $D^{12}CP$ wurden vollständig beschrieben. Für die Zustände (120)/(022) und die Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) wurde die Fermi-Resonanz-Wechselwirkung der Rotations-Vibrationsniveaus simuliert, da keine Übergänge zu den Energieniveaus (022) und (014) gemessen werden konnten. Im Rahmen der Simulation mußten die beiden zugehörigen Termwerte abgeschätzt werden.

Das dreiatomige Molekül HBS erweckte unser Interesse, da bisher noch keine spektroskopischen Ergebnisse bezüglich des Termwertes der Knickschwingung ν_2 vorliegen. Die in der Literatur beschriebenen IR-Spektren von HBS wurden aus den Arbeitsgruppen um MAKI³ und MILLS⁴ vorgelegt. Das IR-Spektrum der Knickschwingung ν_2 konnte noch nicht gemessen werden, da Übergänge im Bandensystem $(010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$ sehr schwach sind. Auch die Giessener FT-IR-Messungen konnten trotz verschiedener Experimente (Diodenlaserspektroskopie, FT-IR-Spektroskopie in Absorption und Emission) keine Übergänge detektieren. Allerdings wurden eine Reihe von noch nicht publizierten Banden gemessen. Dies ergab zusätzliche Reihenentwicklungs- und effektive Konstanten, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden.

Während der Messungen zu HBS wurde zufällig das Rotations-Schwingungs FT-IR-Spektrum von $HBCl_2$ aufgezeichnet. Im einzelnen wurden die folgenden Banden gemessen: die ν_1 (BH-Streckschwingung), die ν_5 ($HBCl$ -Knickschwingung) und die ν_6 (BCl_2 -antisymmetrische Streck-schwingung). In der Literatur gibt es bisher nur eine Analyse der Rotationsstruktur der ν_1 . Die Auflösung des IR-Spektrums von LYNDs und BASS⁵ ist aber so schlecht, daß die einzelnen Q-Zweige nicht aufgelöst sind. Das gleiche IR-Spektrum von $HBCl_2$ wurde auch zufällig von der Gruppe um P. Bernath (University of Waterloo, Ontario, Kanada) gemessen und 1998 auf dem Spektroskopiekongress in Columbus, Ohio, USA, vorgestellt. Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. Bernath wird es aber von ihm keine Publikation in einer wissenschaftlichen Zeitschrift zum IR-Spektrum von $HBCl_2$ geben. Eine Auswertung des in Giessen gemessenen IR-Spektrums ist daher möglich.

Das Kapitel zur Emissionsspektroskopie ist zwar relativ kurz, jedoch wurde viel Arbeit in die Vorbereitung und Durchführung der Experimente investiert. Die Ergebnisse bezüglich der FT-IR-Messungen von HBS waren sehr enttäuschend, da keine Übergänge gemessen werden konnten. Das eigentliche Ziel der Emissionsmessungen war die bisher noch nicht beobachtete Knickschwingung ν_2 von HBS. Im Anschluß an die Messungen von HBS wurde noch ein FT-IR-Emissionsspektrum von HCP gemessen, welches ausführlich besprochen ist.

³R. L. SAMS AND A. G. MAKI, **High Resolution Infrared Measurements of ν_1 and Force-Field Calculations for Thioborine (HBS)**, *J. Molec. Spectrosc.* **26**, 107–115 (1975).

⁴P. TURNER UND I. M. MILLS, **The Infrared Spectrum, Equilibrium Structure and Harmonic and Anharmonic Force Field of Thioborine, HBS**, *Mol. Physics* **46**, 161–170 (1982).

⁵L. LYNDs UND C. D. BASS, **Infrared Spectrum of ν_2 of Dichloroborane and Dichlorborane-d**, *J. Chem. Phys.* **40**, 1590–1593 (1964).

Anhang A

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. Manfred Winnewisser für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Die durch ihn besonders geförderte internationale Arbeitsatmosphäre war für mich eine große Bereicherung.

Frau Dr. Brenda P. Winnewisser möchte ich für die gute Zusammenarbeit in Bezug auf die Diskussion der Ergebnisse der Fits der effektiven Konstanten danken.

Insbesondere möchte ich Dr. Stefan Klee Dipl. Ing. Georg Ch. Mellau und Dr. Michael Lock, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei den apparativen Entwicklungen und den FT-IR-Messungen danken.

Für die Bereitstellung des Computerprogramms LINC danke ich Dr. Brenda P. Winnewisser und Dr. Koichi M. T. Yamada. Dr. Fred Stroh möchte ich für die Computerprogramme LW51, QBRASS und FITEFF danken. Dr. Karen A. Keppler gilt mein Dank für das Programm WEIGHTS. Herrn Dr. Markus Mengel danke ich für die Einführung in Berechnungen nach dem Monte-Carlo Prinzip. Daraus entstand das Programm MCFermi.

Ich bedanke mich bei Herrn Dipl. Chemiker Ralf Petry für die Hilfe beim Aufbau und der Durchführung der IR-Messungen am Giessener Diodenlaserspektrometer.

Dr. Jürgen Preußner danke ich ganz besonders für die für vielen Hilfestellungen im Zusammenhang mit Hard- und Softwarefragen. Von ihrer praktischen Hilfe konnte ich in besonderem Maße profitieren, die auch wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beitrug. Mein Dank gebührt auch Herrn Dr. Jürgen Witzke für die Hilfe bei der Lösung von Hard- und Softwareproblemen.

Dr. Farzad Mirzaie danke ich für die Hilfe und die Gelegenheit, die Darstellung von Dichlormethylphosphan (CDCl_2PH_2), des Pyrolysevorläufers von DCP, zumindest teilweise in seinem Labor (Institut für Organische Chemie, JLU) auszuführen. Dr. Hans Peter Reisenauer danke ich für die Diskussionen zur Darstellung von kleinen Molekülen.

Prof. Jacek Koput möchte ich für die Diskussionen und die theoretischen Berechnungen zu HCP und DCP danken.

Bei Frau Dipl.-Chem. Gabriele Schulze bedanke ich mich für die freundliche Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen zur Spektroskopie. Ein besonderer Dank gilt Dr. Kastriot Islami für die kompetente mathematische Beratung, die ich dann in entsprechende Mathematica Programm-Routinen umsetzen konnte. Seine Persönlichkeit trug zu einem angenehmen Arbeitsklima bei.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Physikalisch-Chemischen-Instituts, sowie Herrn Rühl aus dem Anorganisch-Chemischen-Institut der Justus-Liebig-Universität für die zahlreichen Diskussionen zur Konstruktion eines Hochtemperaturofens.

Herrn Willi Sack, Herrn Harry Heidt, Herrn Gerd Pfeifer und Herrn Sascha Lember aus der feinmechanischen Werkstatt, Herrn Harald Weigand und Herrn Jochen Hamann aus der Elektronikwerkstatt möchte ich für die Fertigungsarbeiten danken, ohne die meine Arbeit nicht

möglich gewesen wäre. Herrn Wolfgang Karg, Herrn Eugen Möllmann und Herrn Sascha Lember danke ich auch für das Anfertigen verschiedener Zeichnungen, die in dieser Arbeit enthalten sind. Ein besonderer Dank gilt Frau Ute Lubbadeh für die immer freundliche Hilfe bei der Erledigung von Formalitäten.

Dem Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität danke ich für die Bereitstellung der notwendigen Hard- und Software. Die Sach- und Personalmittel für diese Arbeit wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Justus-Liebig-Universität bereitgestellt. Die finanzielle Unterstützung ermöglichte auch die Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen.

Ich danke Frau Stephanie Karg, Frau Gabriele Schulze und Herrn Dr. Stefan Klee für das zeitraubende Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern für ihre hilfreiche und großzügige Unterstützung, die sie mir in allen Belangen während meiner Ausbildung gewährten.

Anhang B

Lebenslauf

- Name: Michael Jung
- Studium: Studium der Anglistik von 1983 bis 1986
an der Philipps Universität in Marburg
Beginn des Chemiestudiums (Diplom) im Sommersemester 1986
an der Justus-Liebig-Universität in Giessen
Diplom-Zeugnis Oktober 1993,
Schwerpunkt Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie,
Beginn der Doktorarbeit 1994 bei Prof. Dr. Winnewisser
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für physikalische Chemie
- Stipendium: DAAD Sprach-Stipendium (Kulturaustauschprogramm)
in der V.R. China an der Nan Da Universität in Nanjing (Sep-Dez 1997)
- Praktika: Werkstudent Bayer AG Leverkusen 1989 und 1990
Praktikum bei NHSP (Joint Venture der Robert
Bosch GmbH in Nanjing) Sep-Nov 1997
- Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Spanisch, Französisch;
Grundkenntnisse in Chinesisch, Schwedisch
- Sonstiges: Gründung der Firma BJ Diagnostik GmbH im August 1998
mit dem Schwerpunkt: Medizinische DNA-Analysen
an sehr kleinen Probenmengen

Anhang C

Zusammenstellung der gemessenen und berechneten FT-IR-Spektren.

Die aufgezeichneten FT-IR-Spektren sind wie folgt geordnet. Das FT-IR-Spektrum einer Messung am BRUKER IFS 120 HR Interferometer (Justus-Liebig-Universität Gießen) besteht aus einem Interferogramm, einem Phasenspektrum und einem Einkanalspektrum (single beam spectrum). Diese drei Spektren sind immer in der Datei eines Einkanalspektrums gespeichert. Die wichtigsten Meßdaten zu den einzelnen Spektren sind in den jeweiligen Kapiteln in Tabellenform beschrieben. Die Zahl der addierten Blöcke entspricht der Zahl der addierten Einkanalspektren. Bei fünf Blöcken mit 10 Scans pro Block erhält man insgesamt 50 Scans. Dabei entsteht eine neue Datei (Summenspektrum, Summe aus mehreren Teilmessungen). Aus einem Summenspektrum wird ein Transmissionsspektrum gebildet, indem man es durch das Hintergrundspektrum dividiert. Die generierten Dateinamen beginnen mit einem T, sind diese Spektren anschließend noch *zerofilled*, beginnen die Dateinamen mit ZT. Eine Datei, die mit ZT beginnt bezeichnet ein Transmissionsspektrum. Alle angegebenen Transmissionsspektren sind kalibriert. Die Kalibrationsdaten zu den einzelnen Transmissionsspektren sind ebenfalls in den jeweiligen Kapiteln tabellenartig erfaßt. Aus diesen kalibrierten Spektren wurden die Linienlisten erstellt. Diese Listen sind ebenfalls in der selben Datei wie das Transmissionsspektrum gespeichert und können mit OPUS (Bruker) abgerufen werden; mit diesem Programm wird auch das Giessener FT-IR-Spektrometer bedient, welches in Abbildung C.1 schematisch dargestellt ist.

Tabelle C.1 Aufstellung der gemessenen Interferogramme und Phasenspektren und den daraus berechneten Einkanal-, Summen- und Transmissionsspektren.

Transmissionsspektren	Summenspektren	Einkanalspektren	Hintergrundspektren
HCP			
ZTGCHPDS.1	okhcpds.1	–	ghcpdb.1
ZTGHCPE.1	okhapes.1	ghcpe.2,9,10	ghcpeb.1
ZTGHCPCS.1	ghcps.1	ghcps.1-2	ghcpcb.1
ZTGHCPCGX.1	ghcpgs.1	ghcpg.1-7	ghcpgbx.1
ZTGHCPCFX.1	ghcpfs.1	ghcpf.3-12	ghcpgbx.1
ZTGHCPCPK.1	ghcpks.1	ghcpk.1-2	ghcphb.1
ZTGHCPCPHX.1	ghcphs.1	ghcph.1-5	ghcphbx.1
ZTGHCPCPIX.1	ghcpis.1	ghcp.1-6	ghcpibx.1
DCP			
ZTDCPKS.1	dcpks.1	dcph.1-4	dcpkbx.1
ZTDCPL.1	–	dcpl.1	dcpkbx.1
ZTDCPM.1	–	dcpm.1	dcpkbx.1
ZTDCPAS.1	dcpas.1	dcpa.1-8	dcpabx.1
ZTDCPBS.1	dcpbs.1	dcpb.1-8	dcpabx.1
ZTDCPGS.1	dcpgs.1	dcpg.1-15	dcpgbx.1
ZTDCPFS.1	dcpfs.1	dcpf.1-2	dcpgbx.1
ZTDCPDS.1	dcpds.1	dcpd.1-12	dcpdbx.1
ZTDCPJS.1	dcpjs.1	dcpj.1-2	dcpjb.1
HBS			
ZTGHBSFS.1	ghbsfs.1	ghbsfs.1-18	ghbsfb.1
ZTGHBSCS.1	ghbscs.1	ghbsc.1-7	ghbsbb.1
HBCl ₂			
TGHBOB.3	–	ghbob.3	ghbob.1
TGHBOB.4	–	ghbob.4	ghbob.1
HCP (Emission)			
THCPE.1	hcpe.1	ehcp.1-12	ehcpb.1

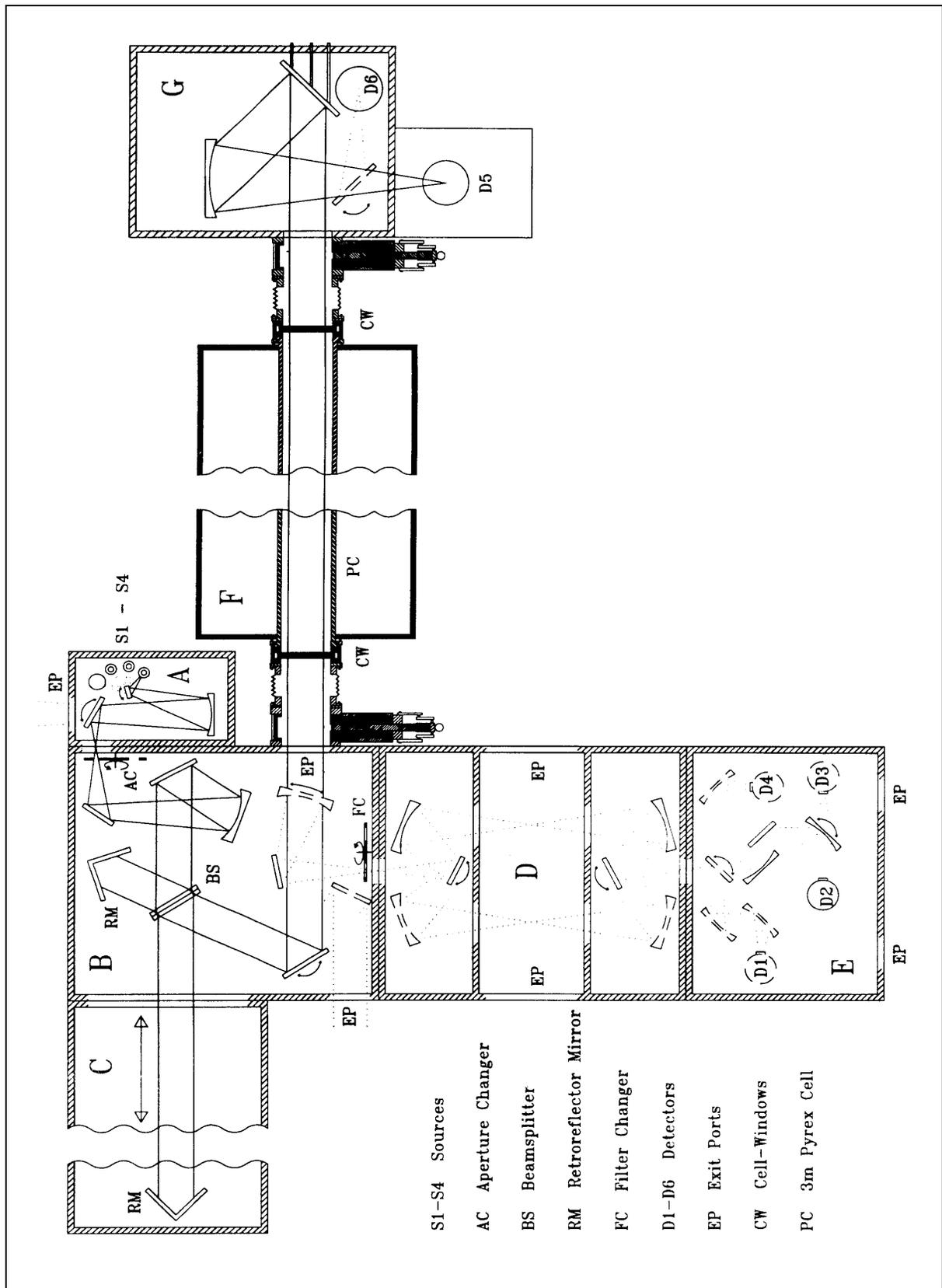


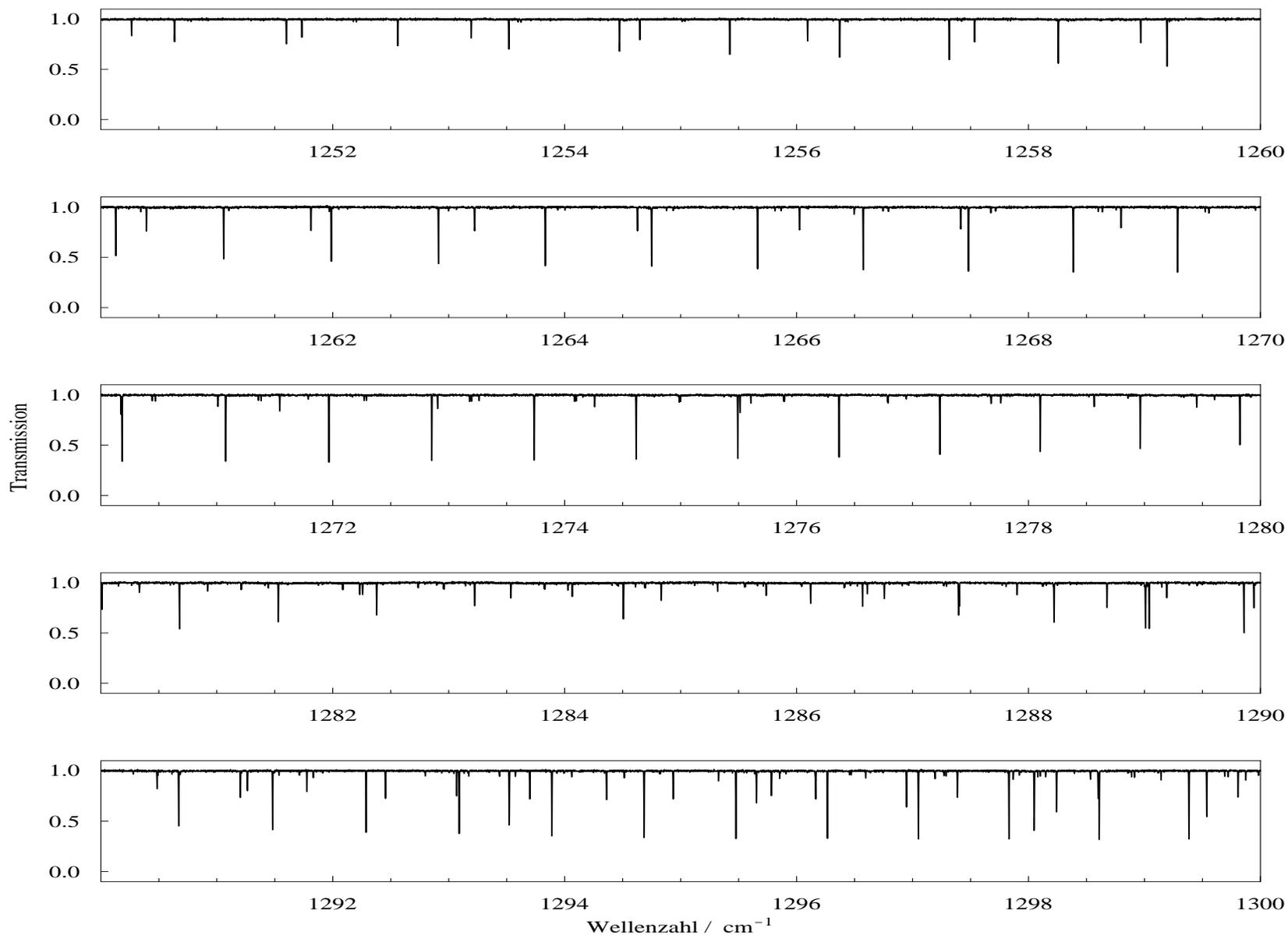
Abbildung C.1 Schematischer Aufbau des FT-IR-Spektrometers IFS 120 HR von Bruker.

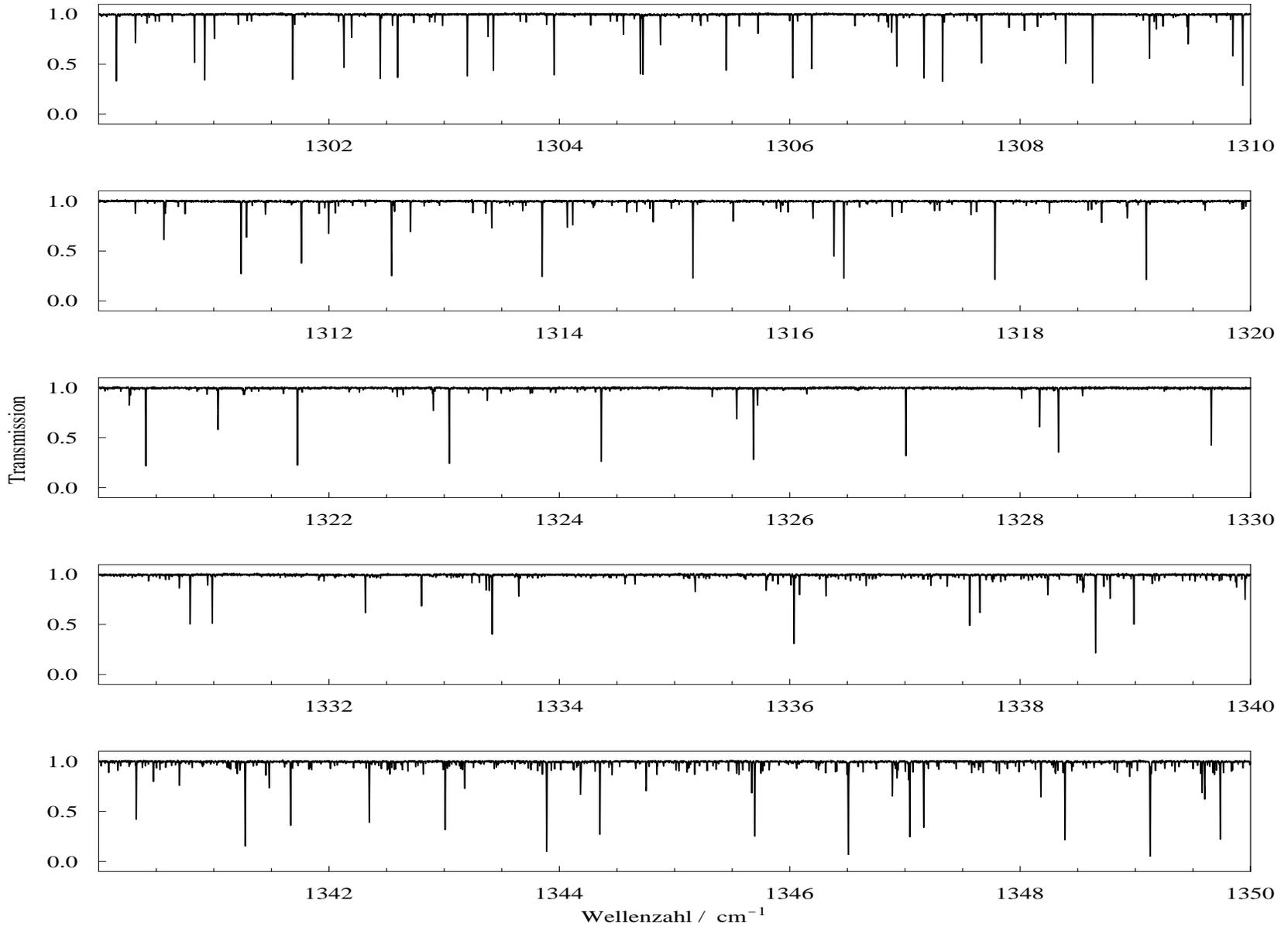
Anhang D

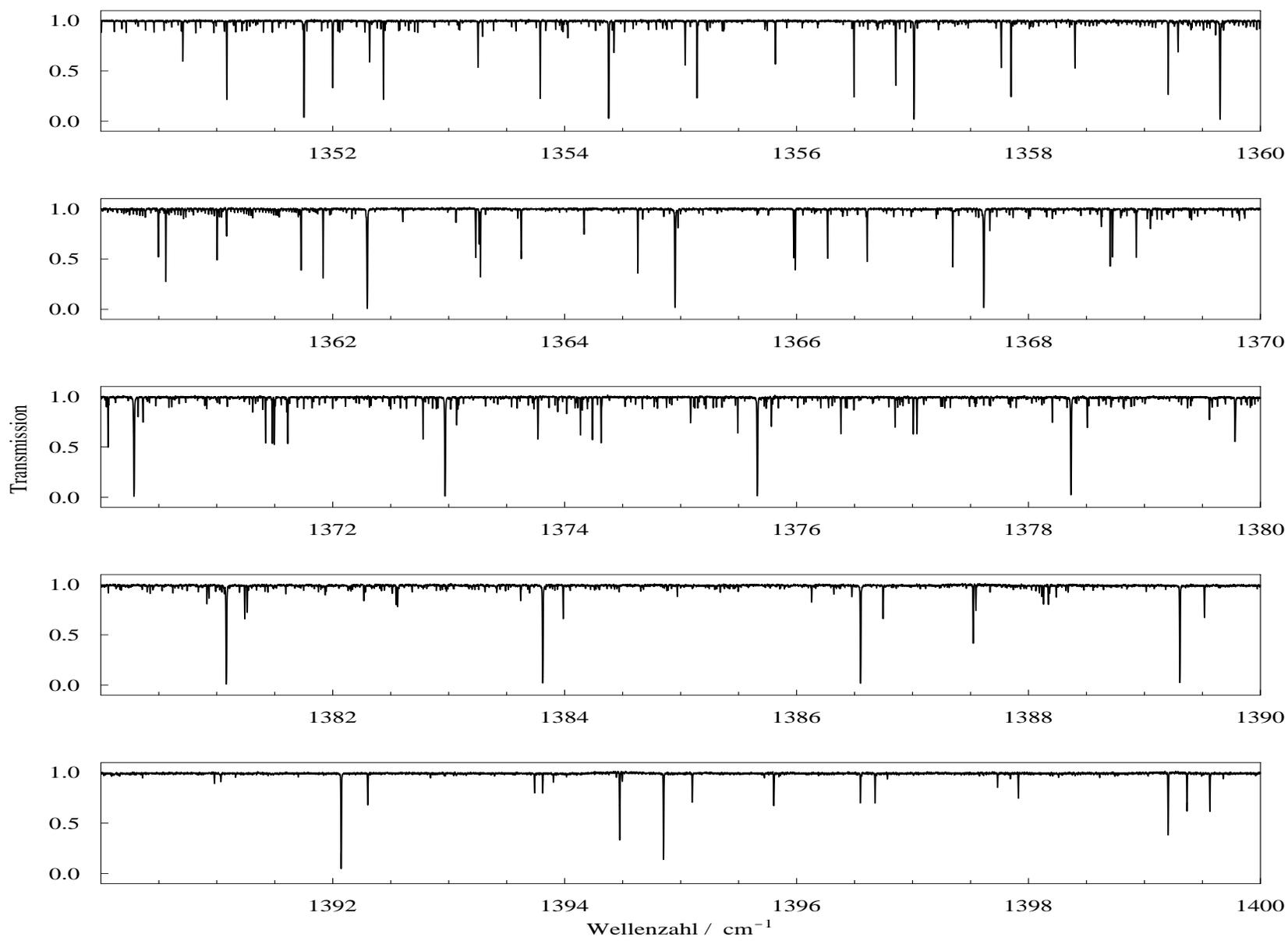
FT-IR-Infrarotspektren von H^{12}CP und H^{13}CP

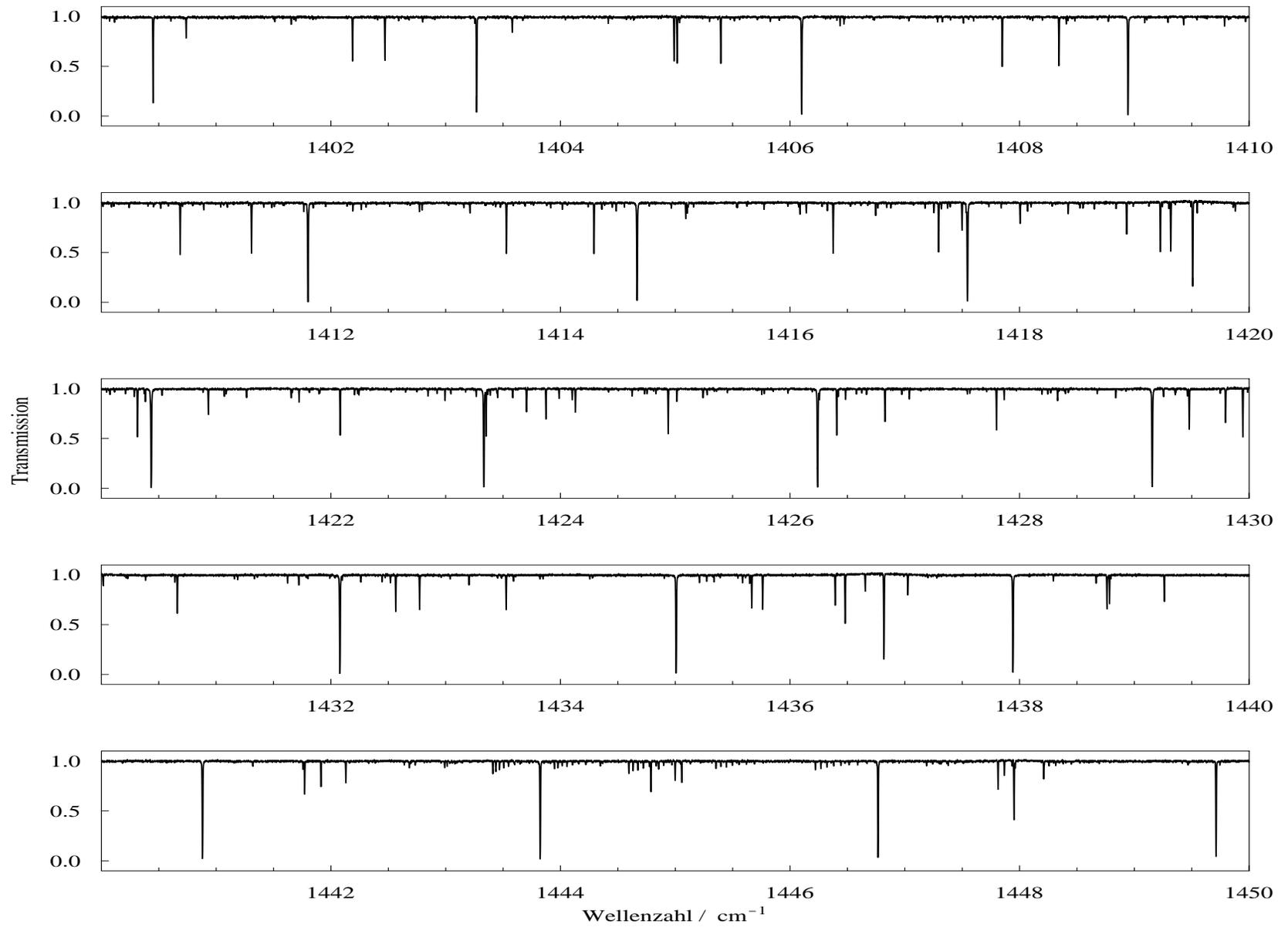
Alle Übersichtsspektren des Anhangs wurden mit dem Programm **Addendumaker** von G. Ch. Melau erzeugt.

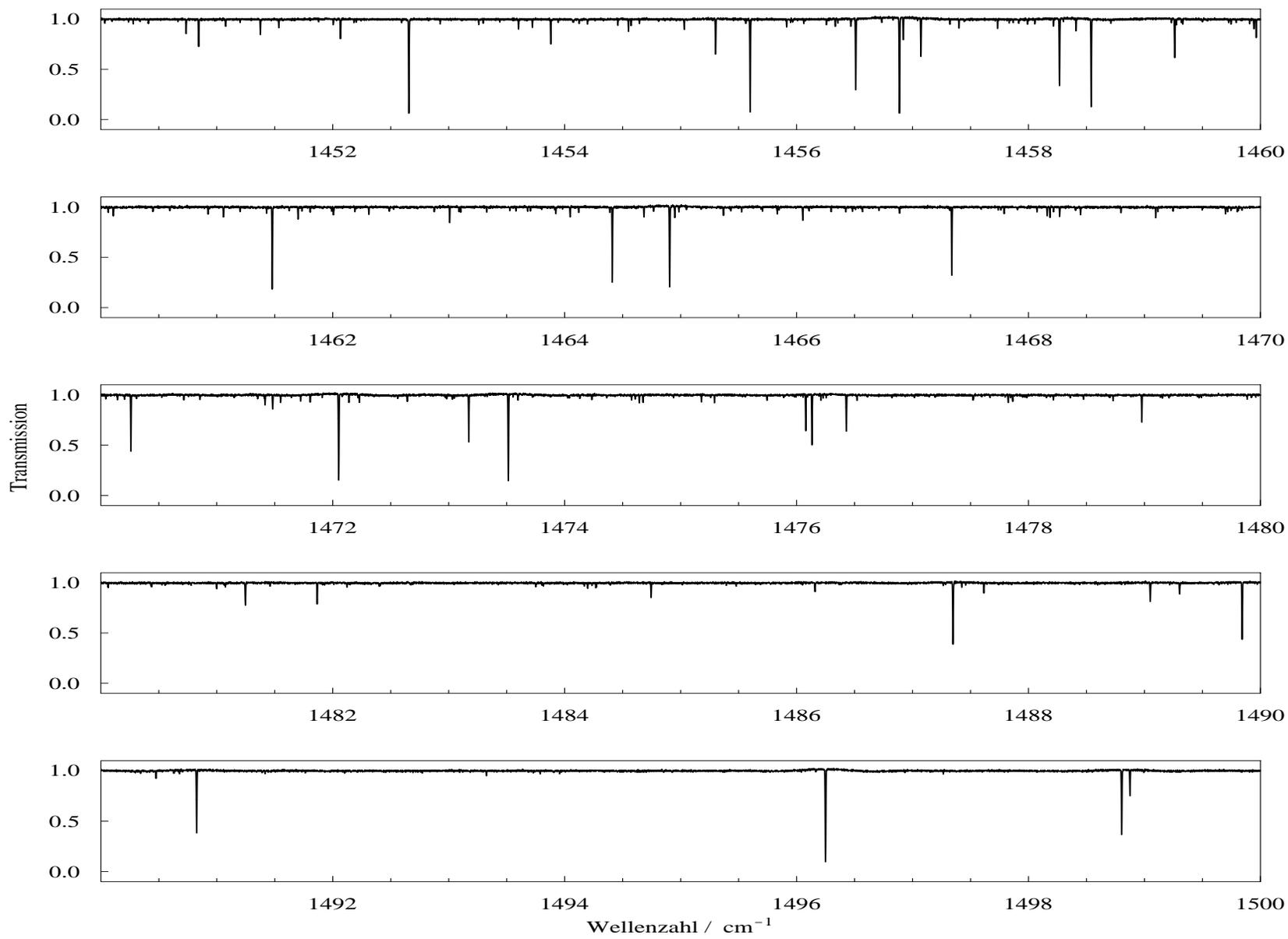
A HCP-Spektrum im Bereich $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$



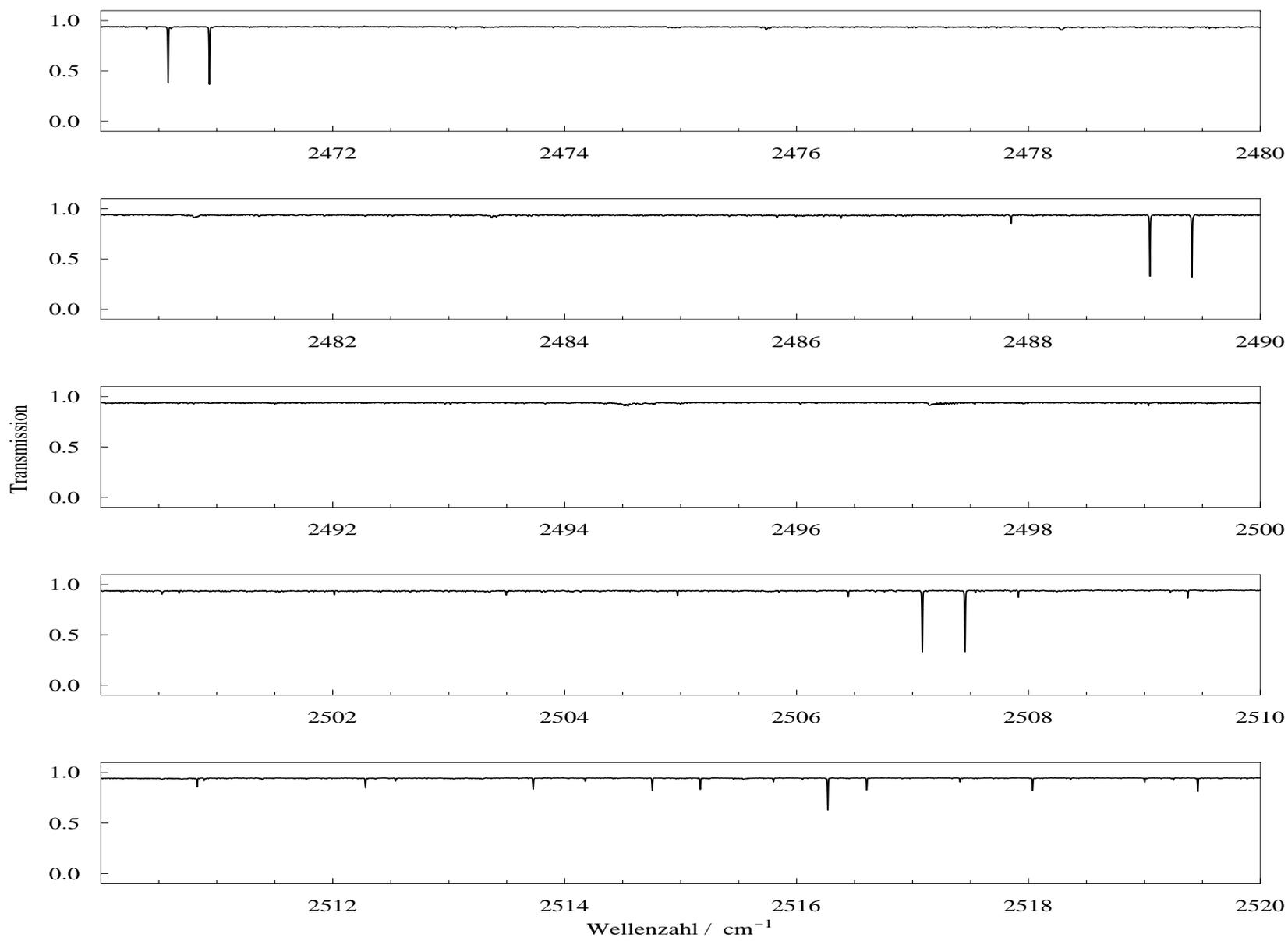


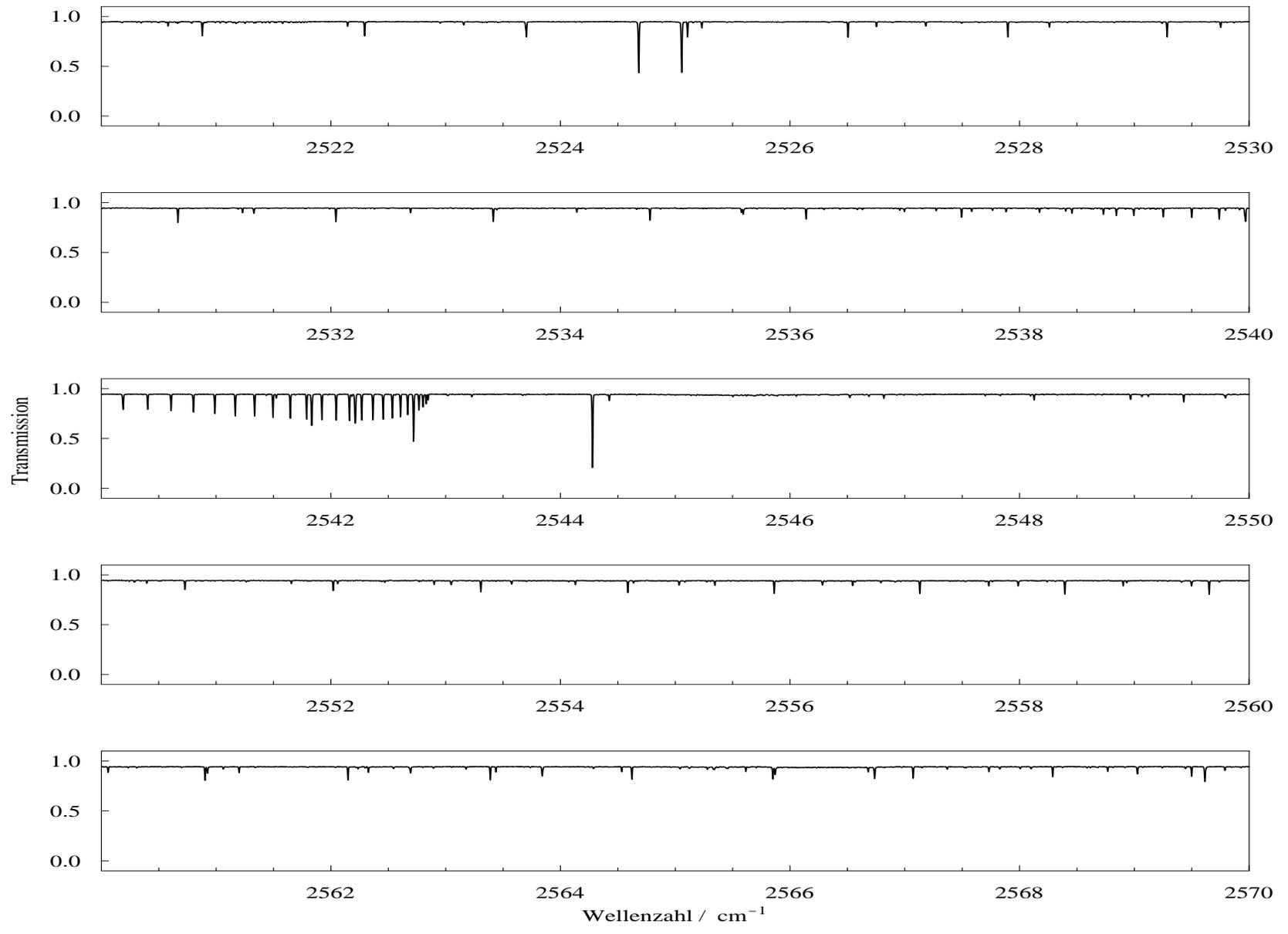


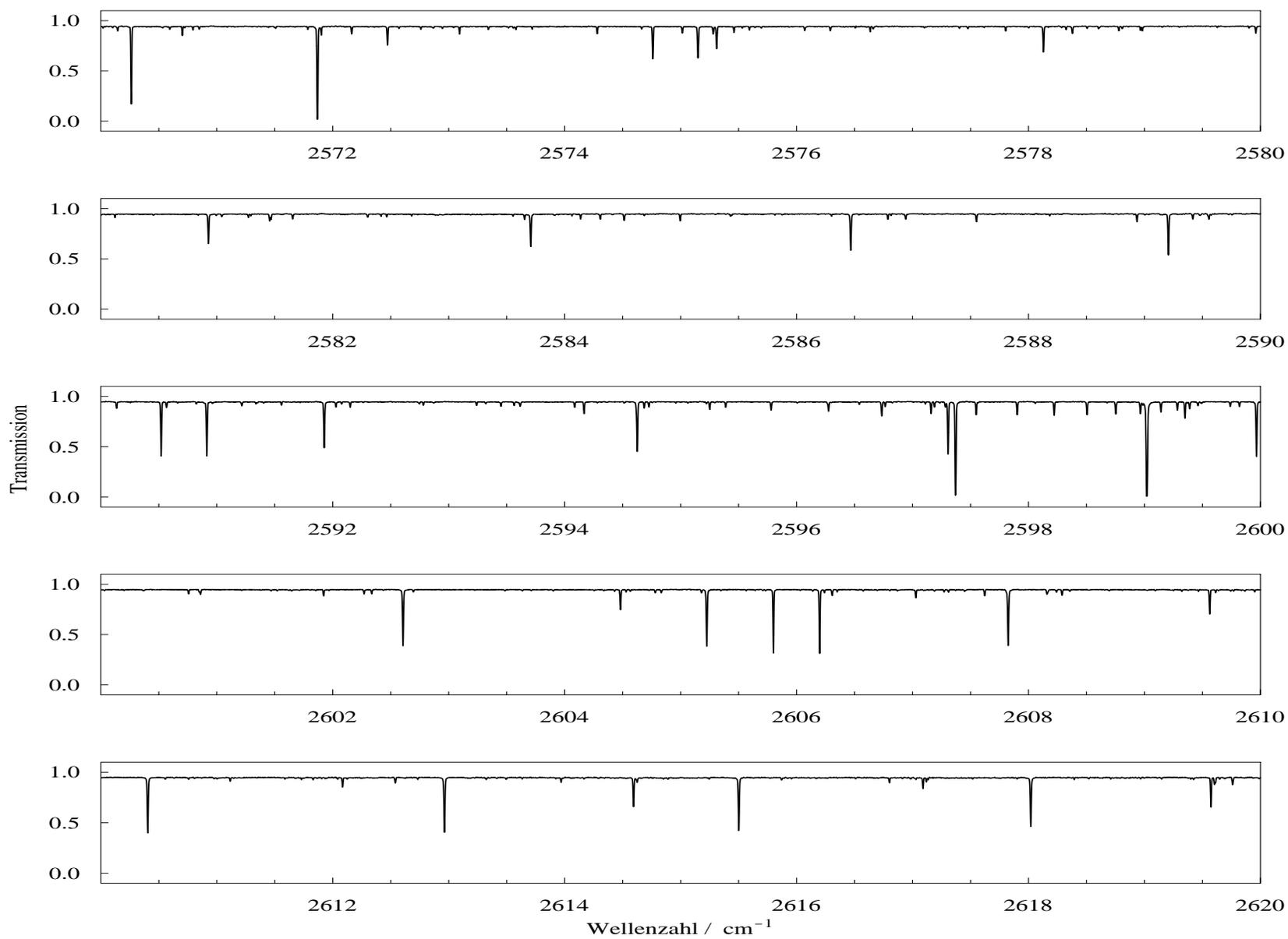


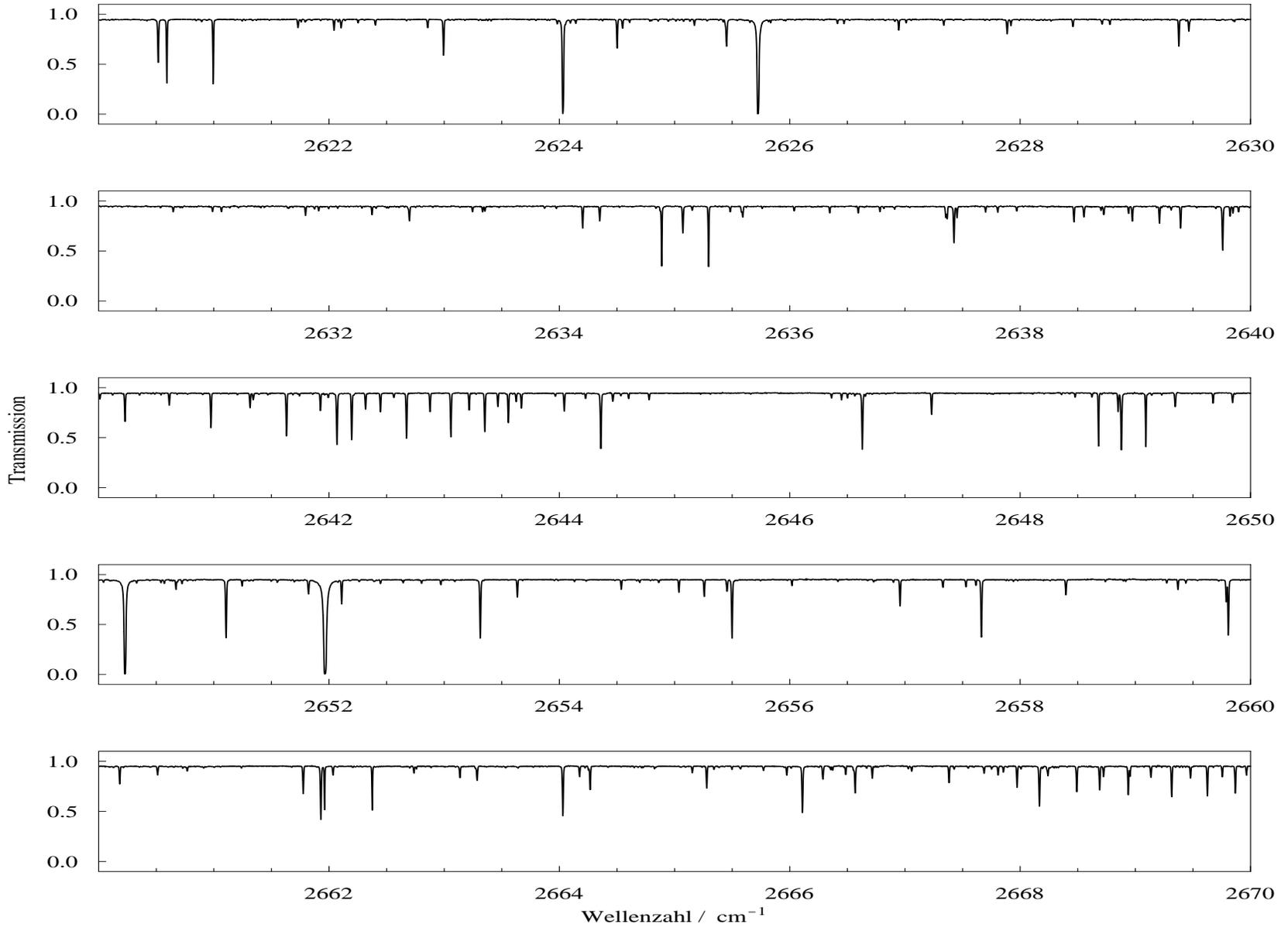


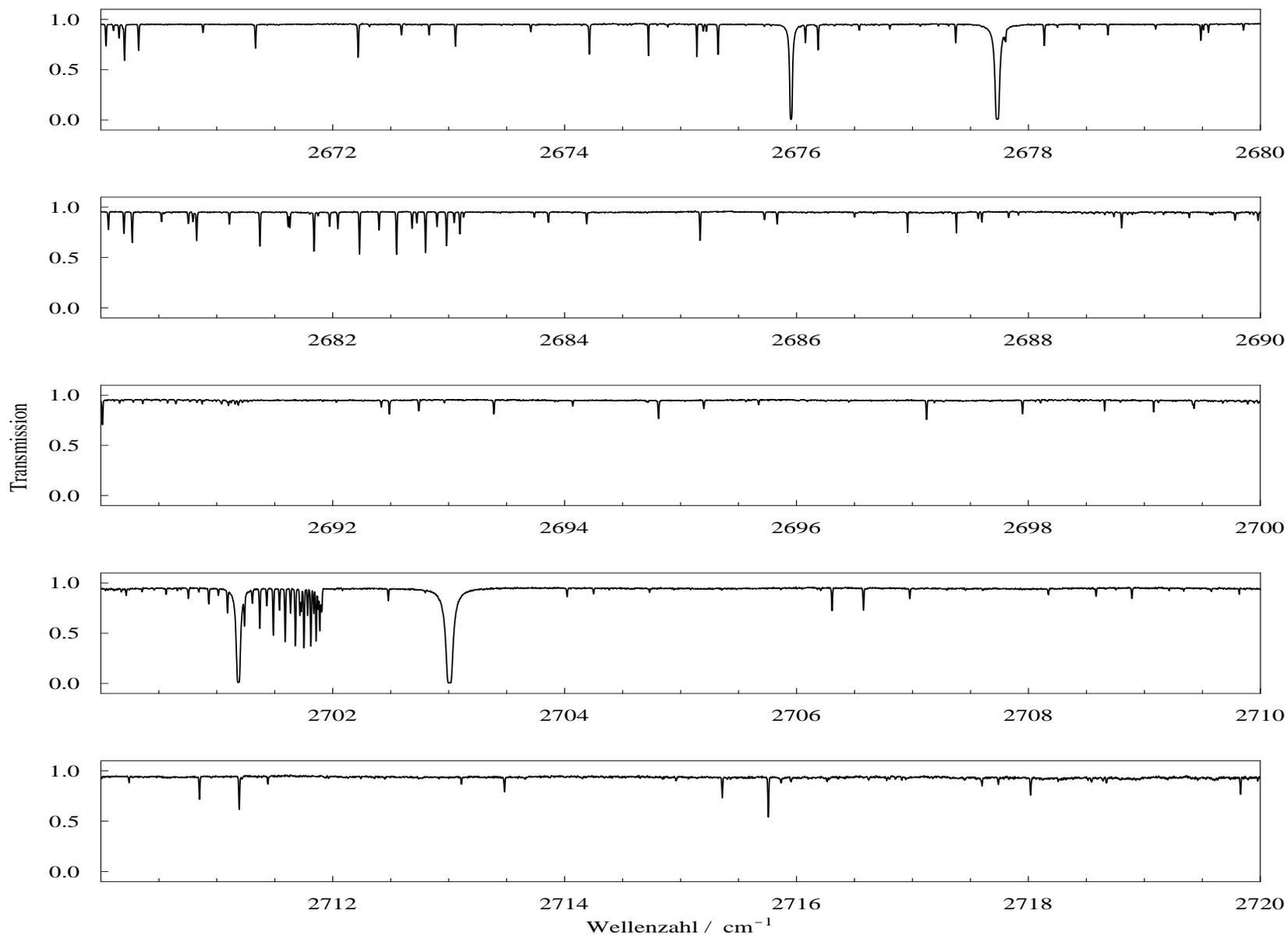
B HCP-Spektrum im Bereich 2470 – 2770 cm^{-1}

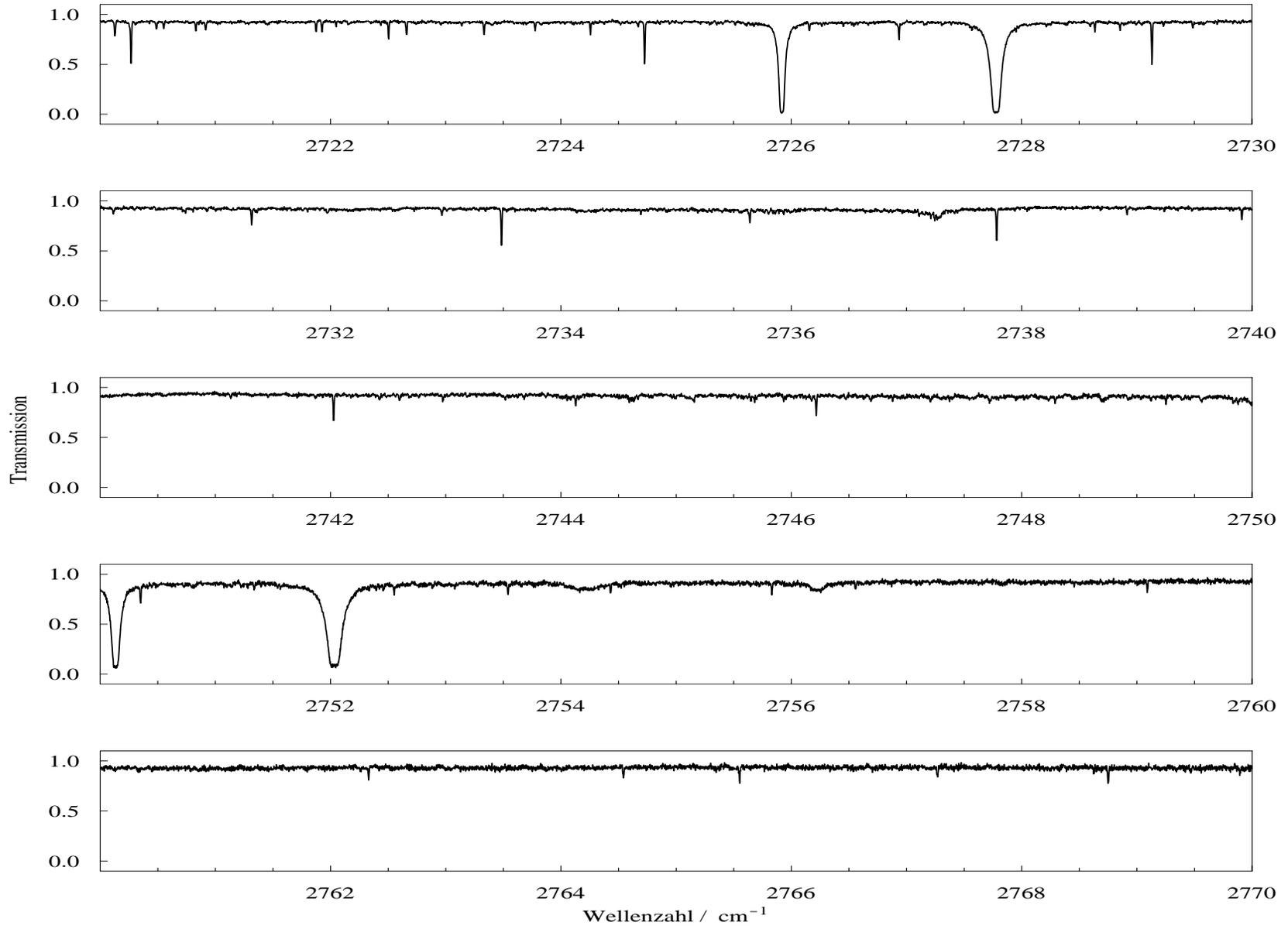




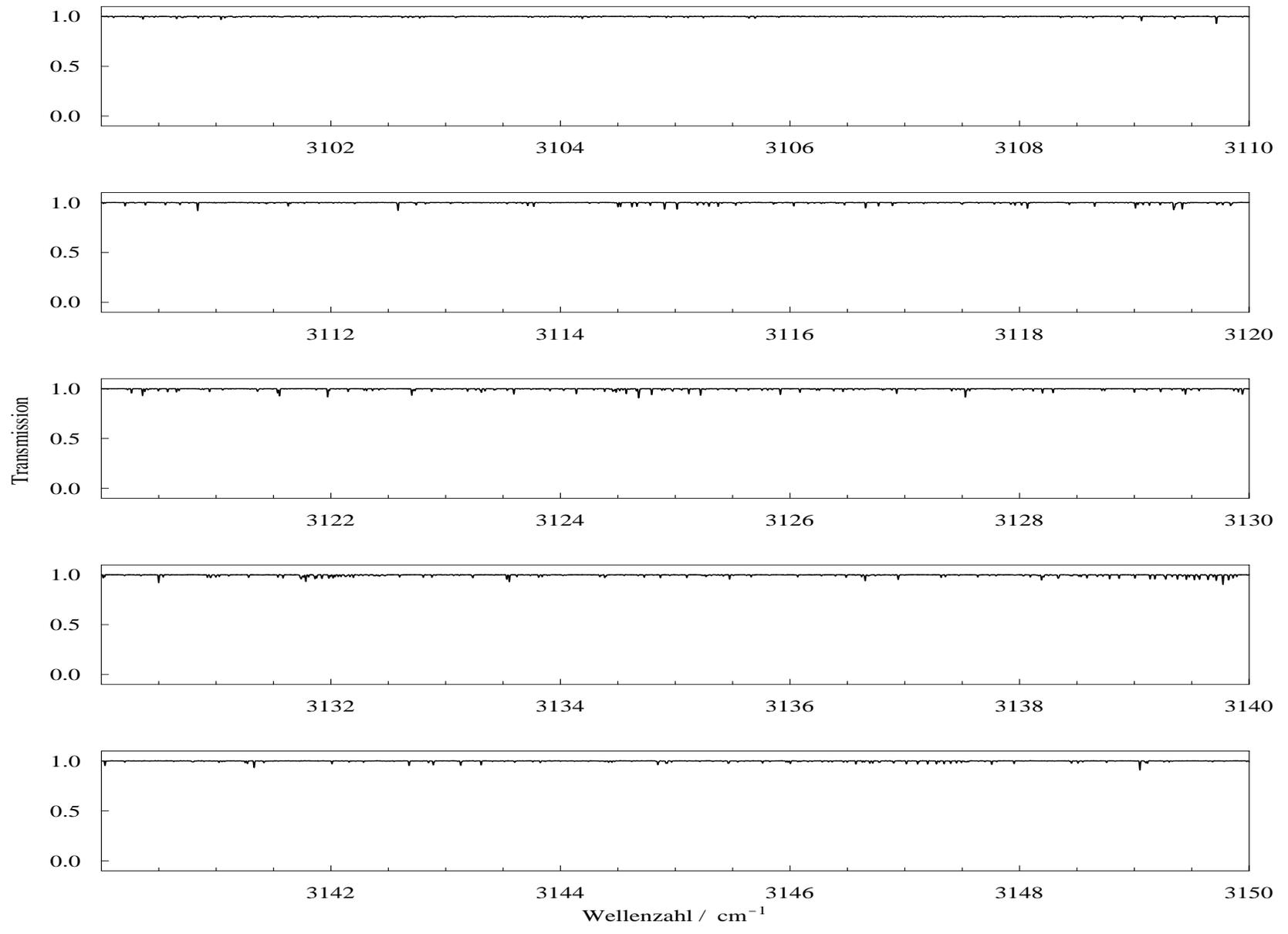


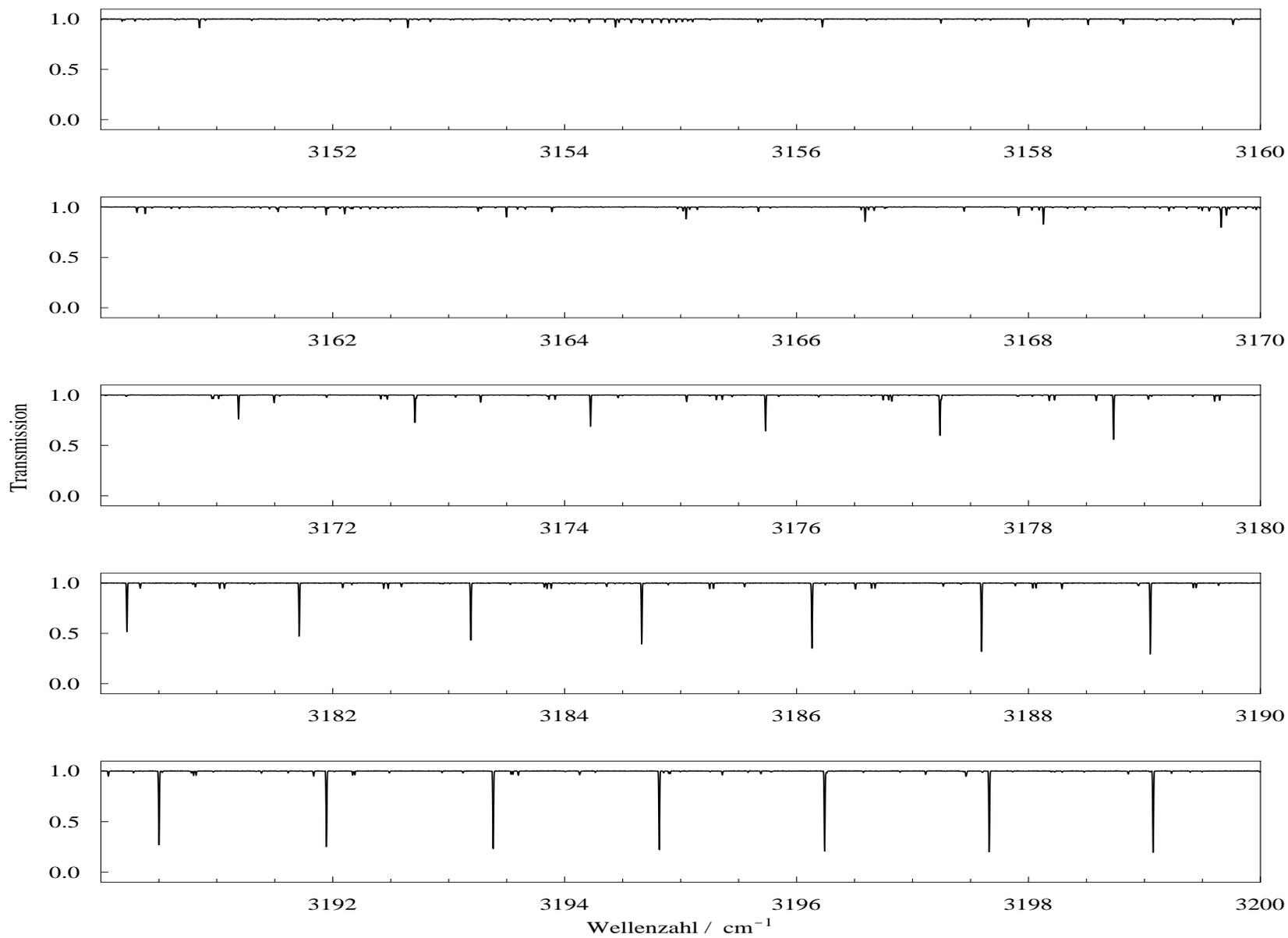


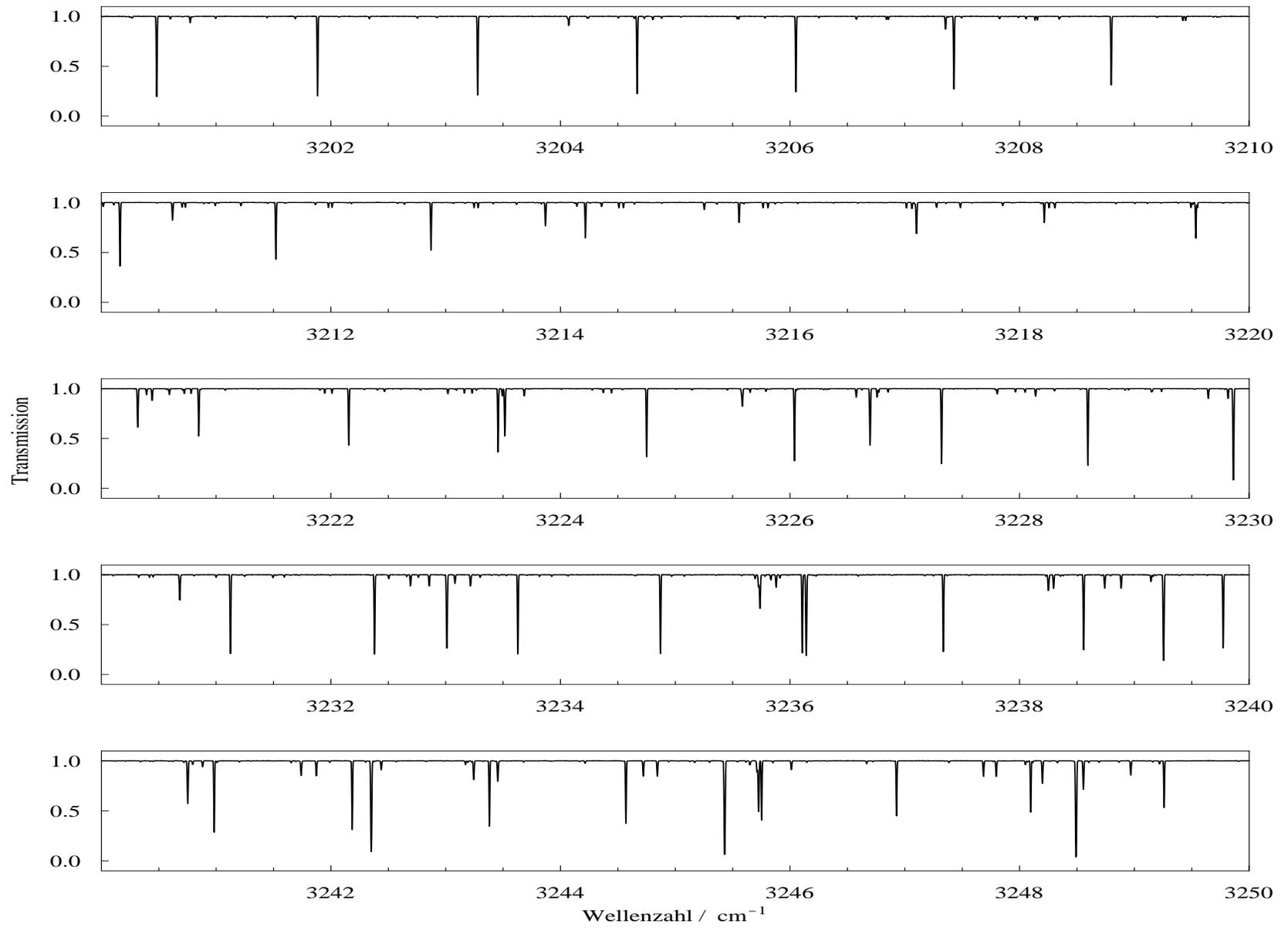


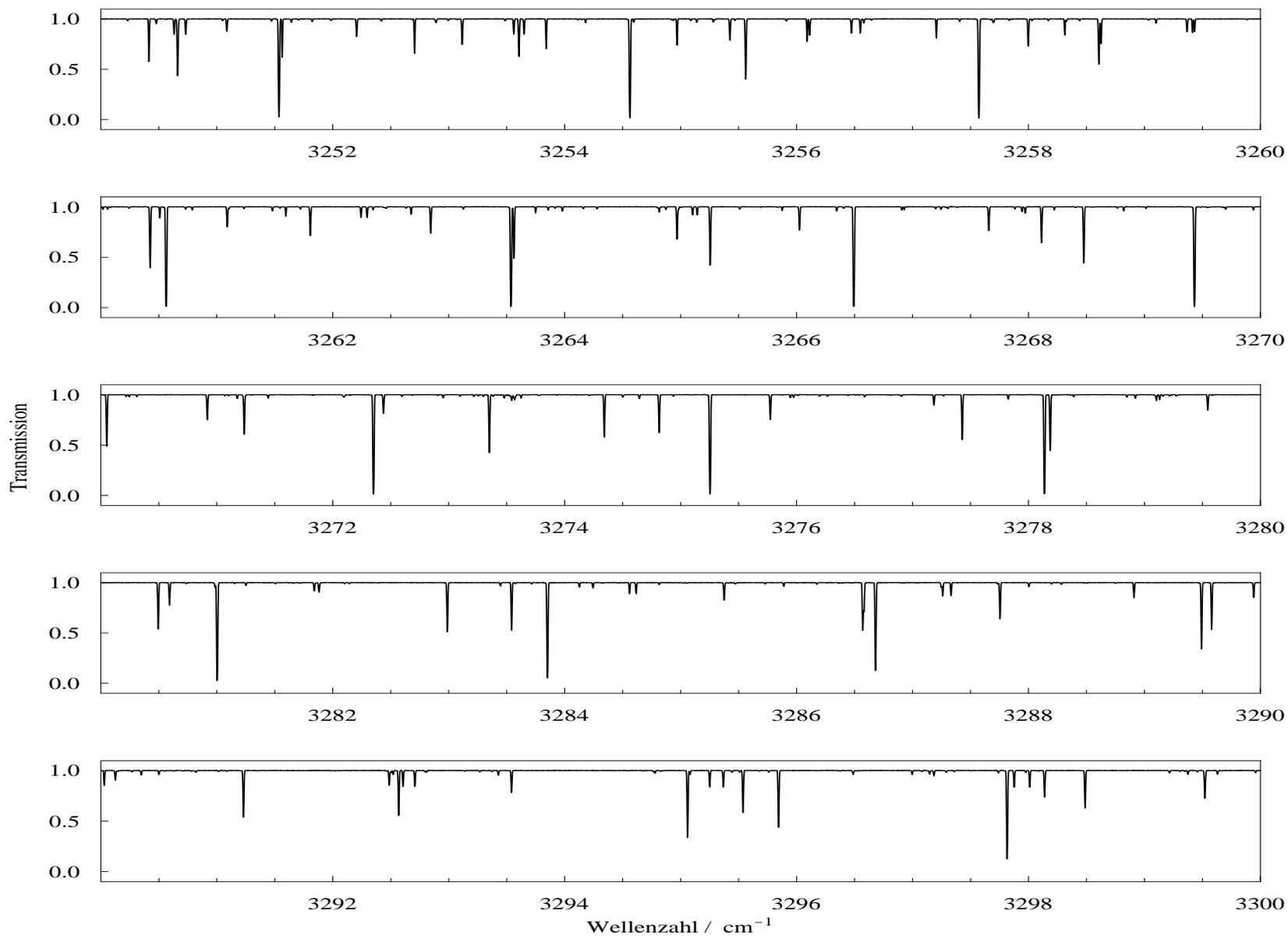


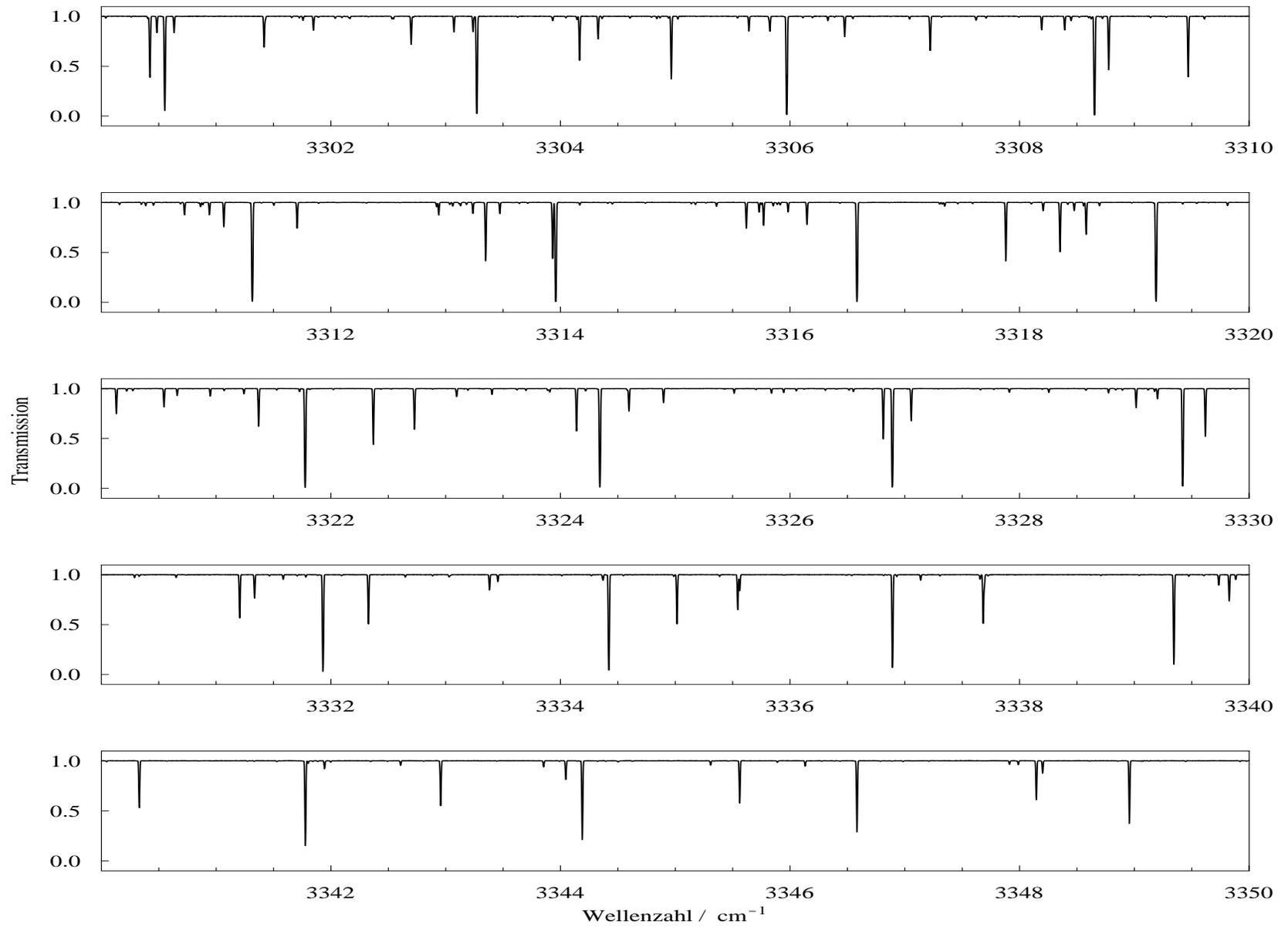
C HCP-Spektrum im Bereich $3100 - 3400 \text{ cm}^{-1}$

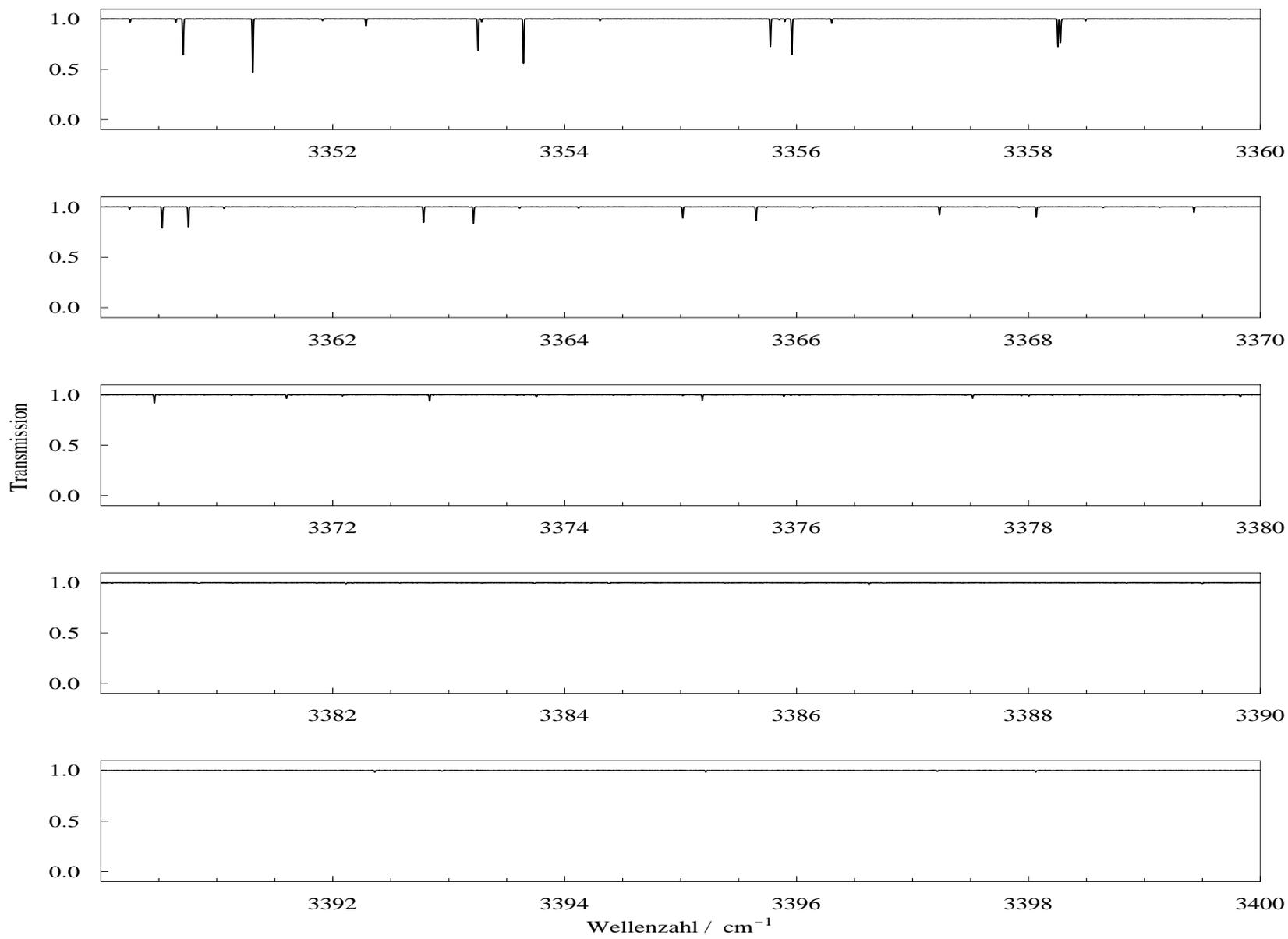








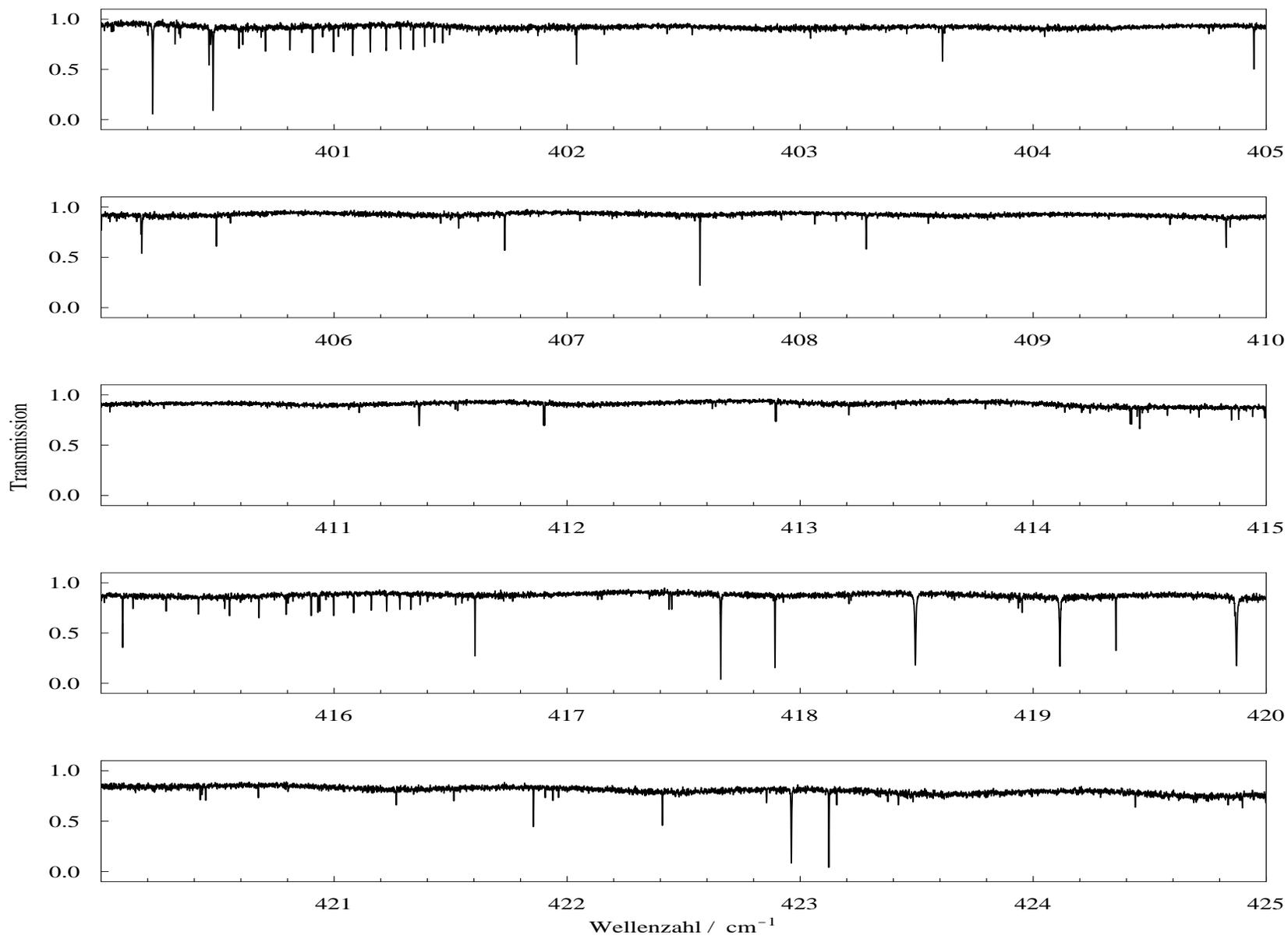


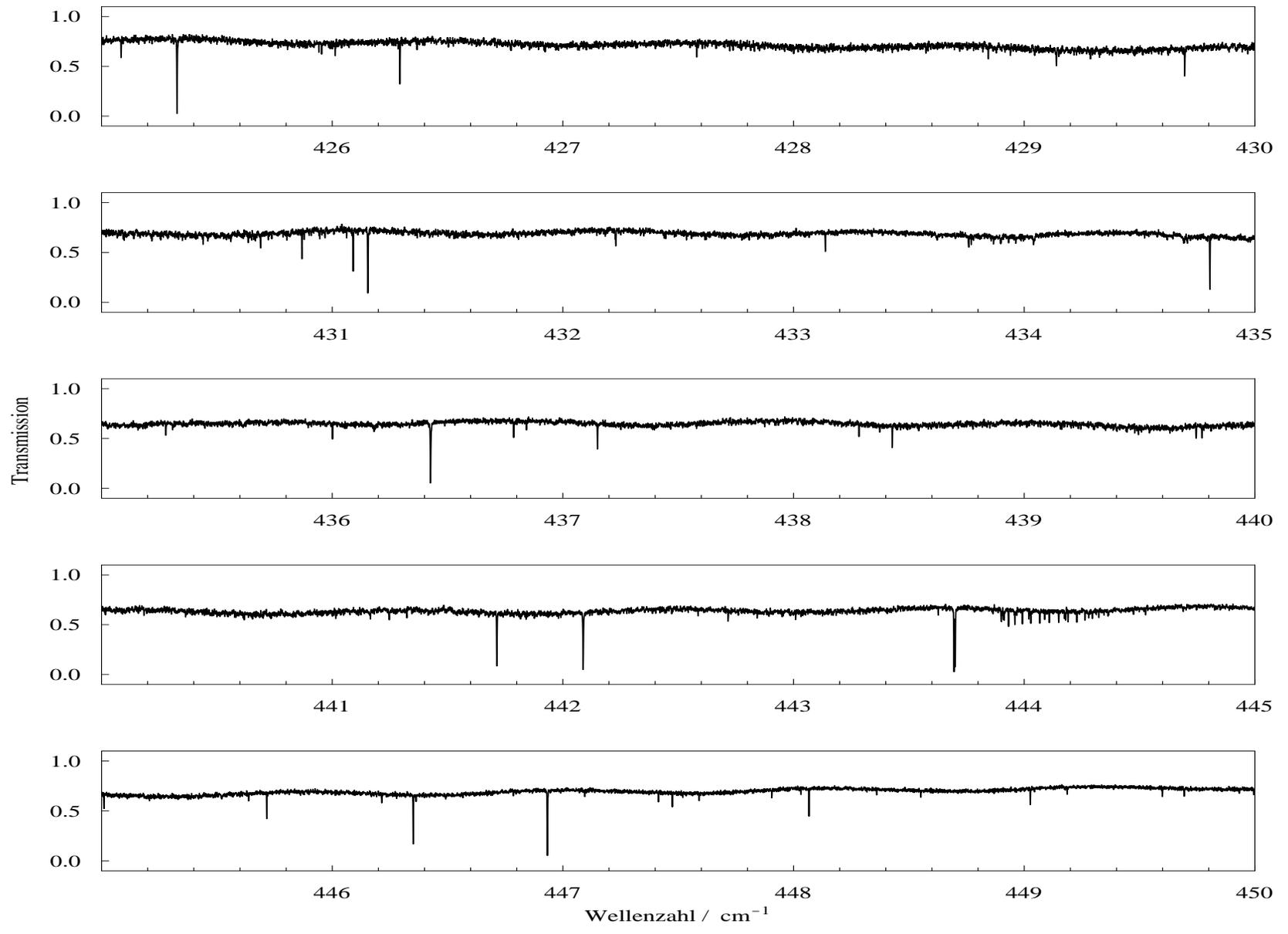


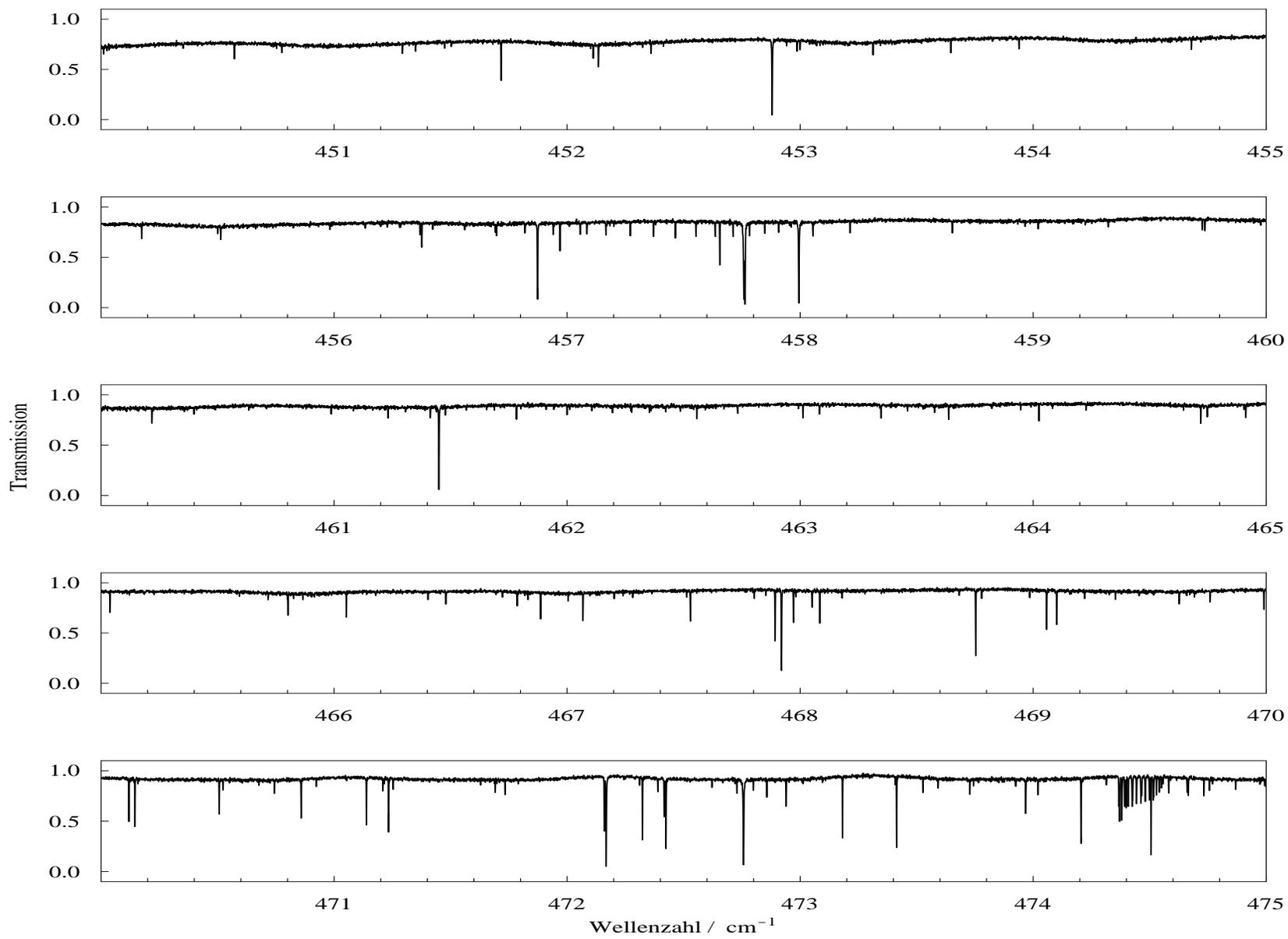
Anhang E

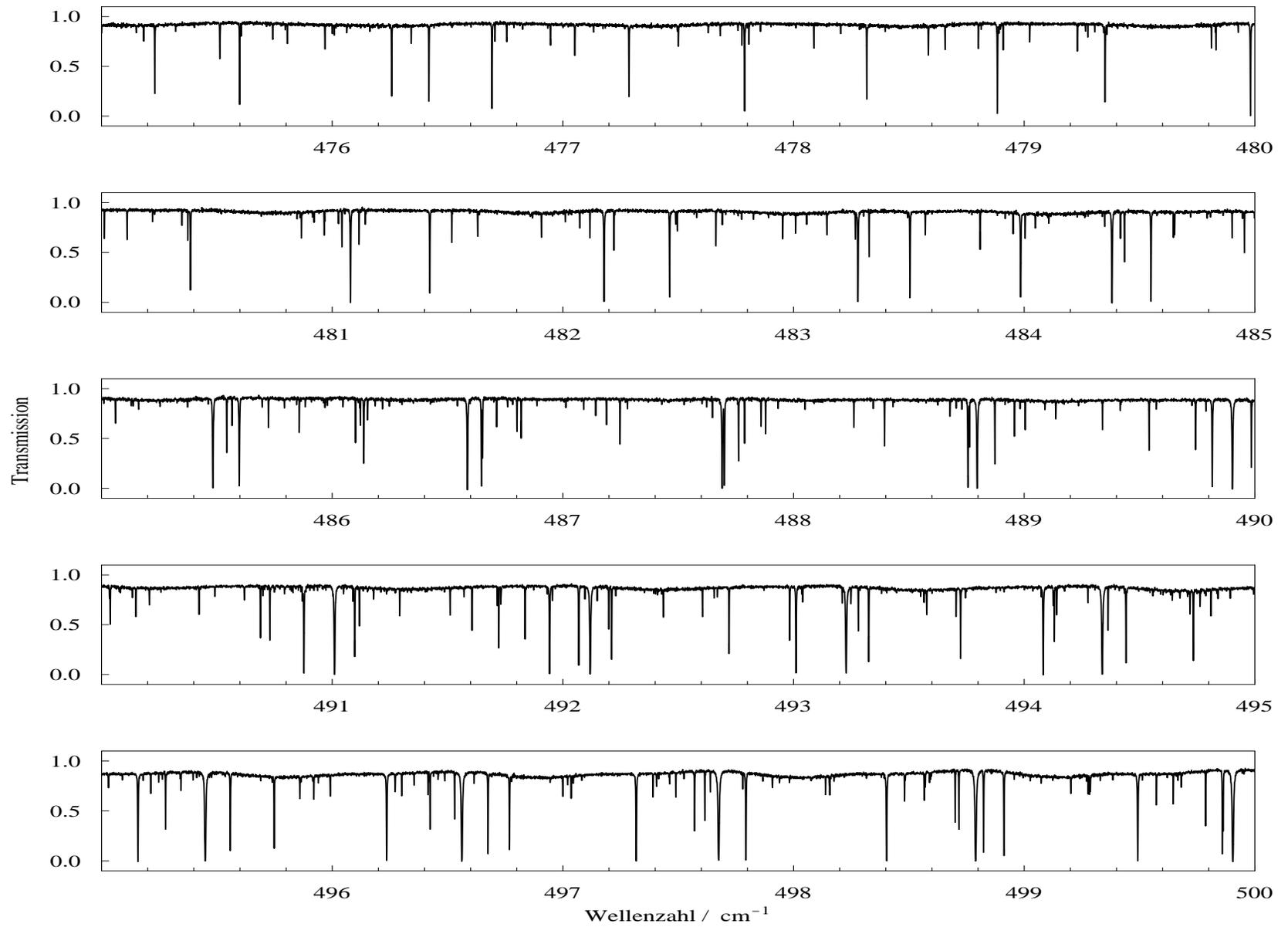
FT-IR-Infrarotspektren von $D^{12}CP$ und $D^{13}CP$

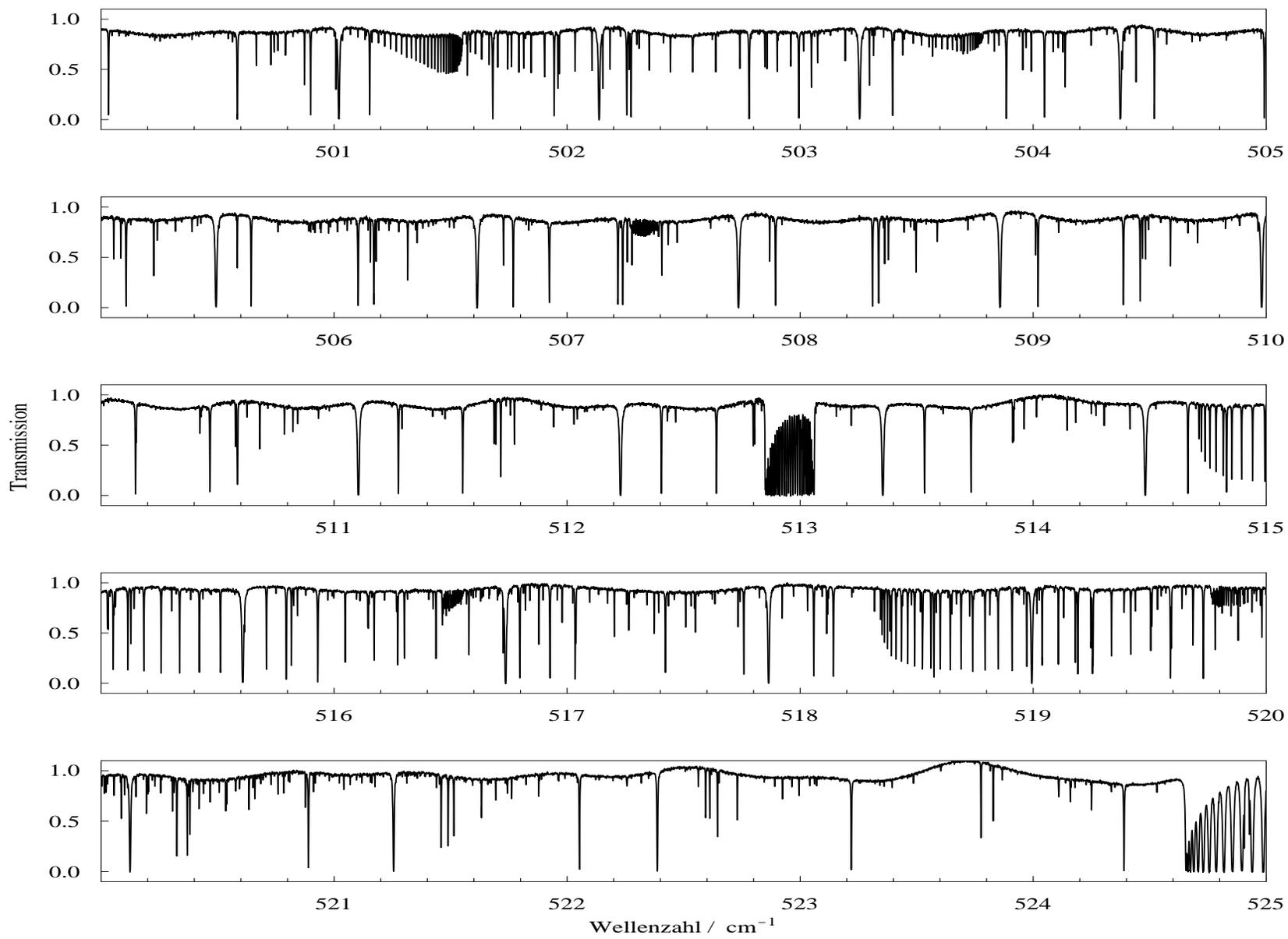
A DCP-Spektrum im Bereich $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$

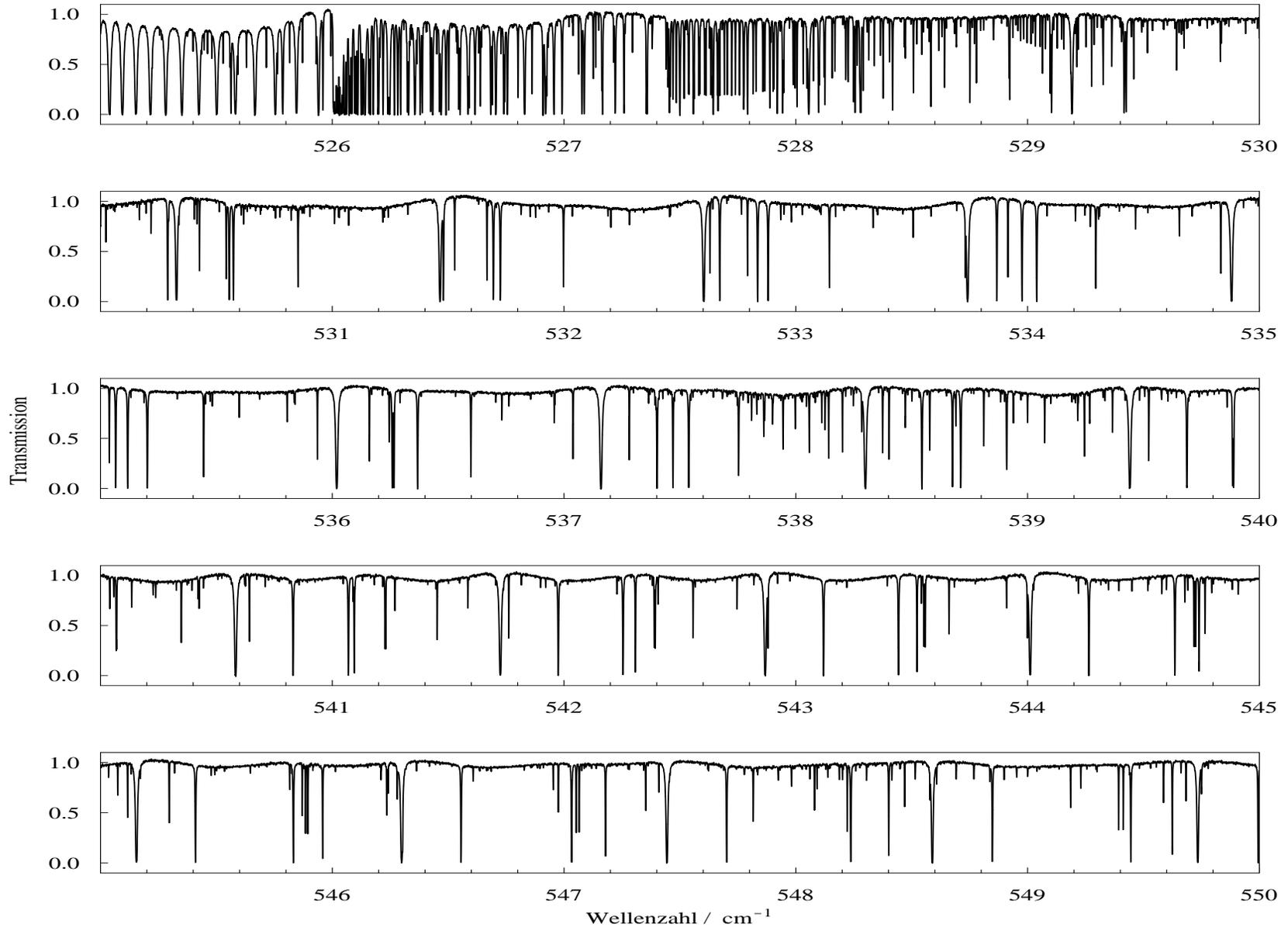


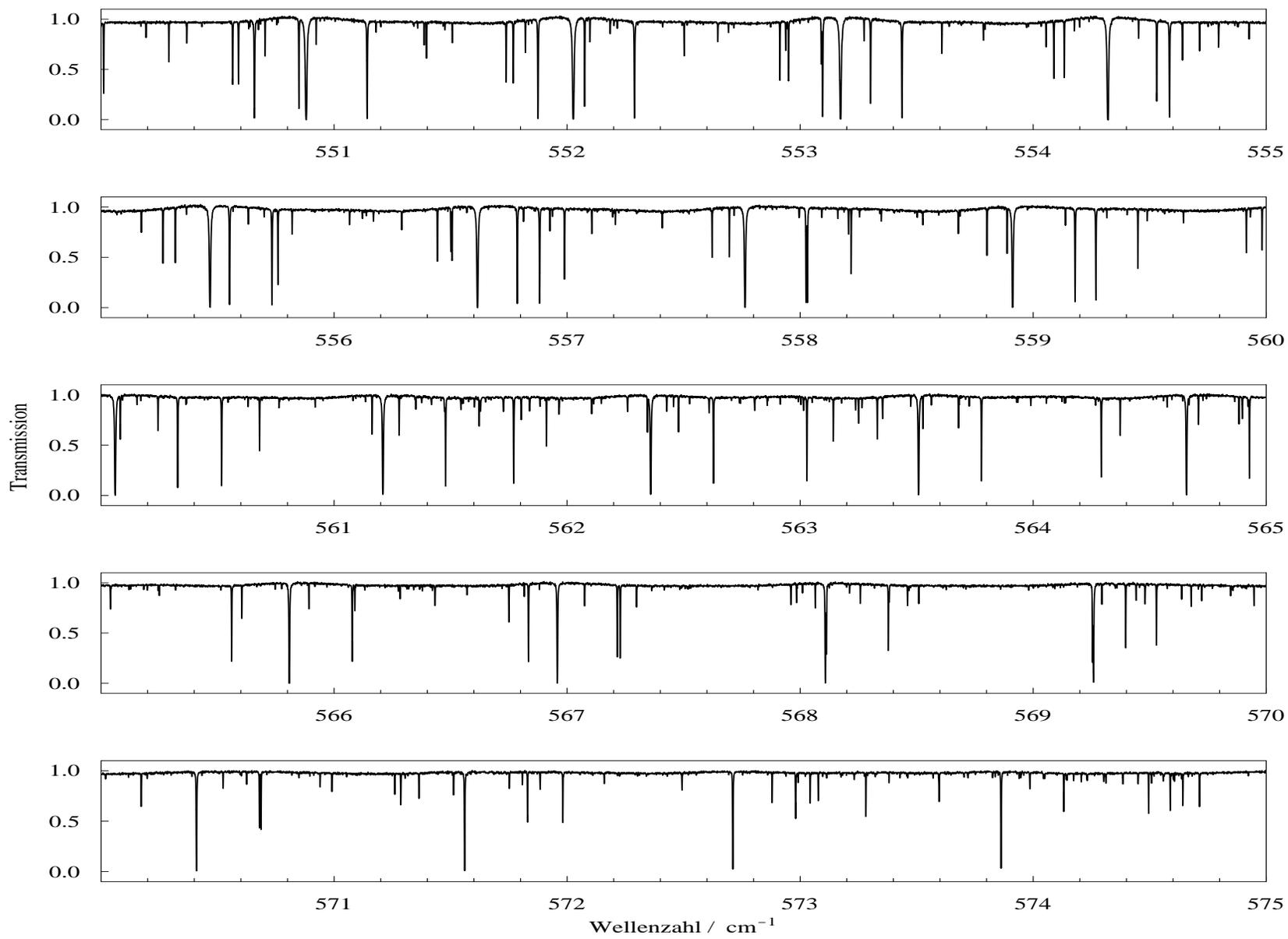


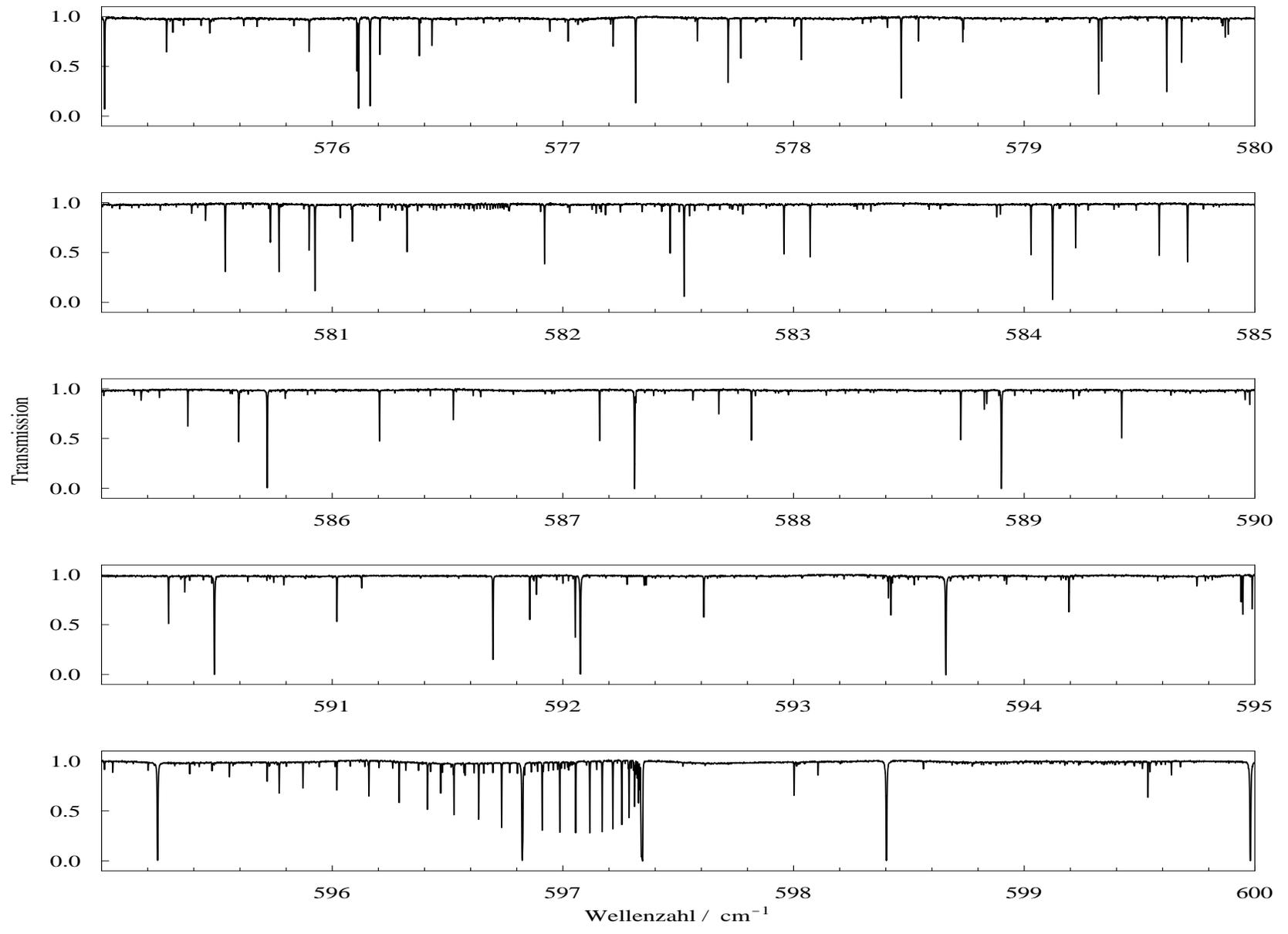




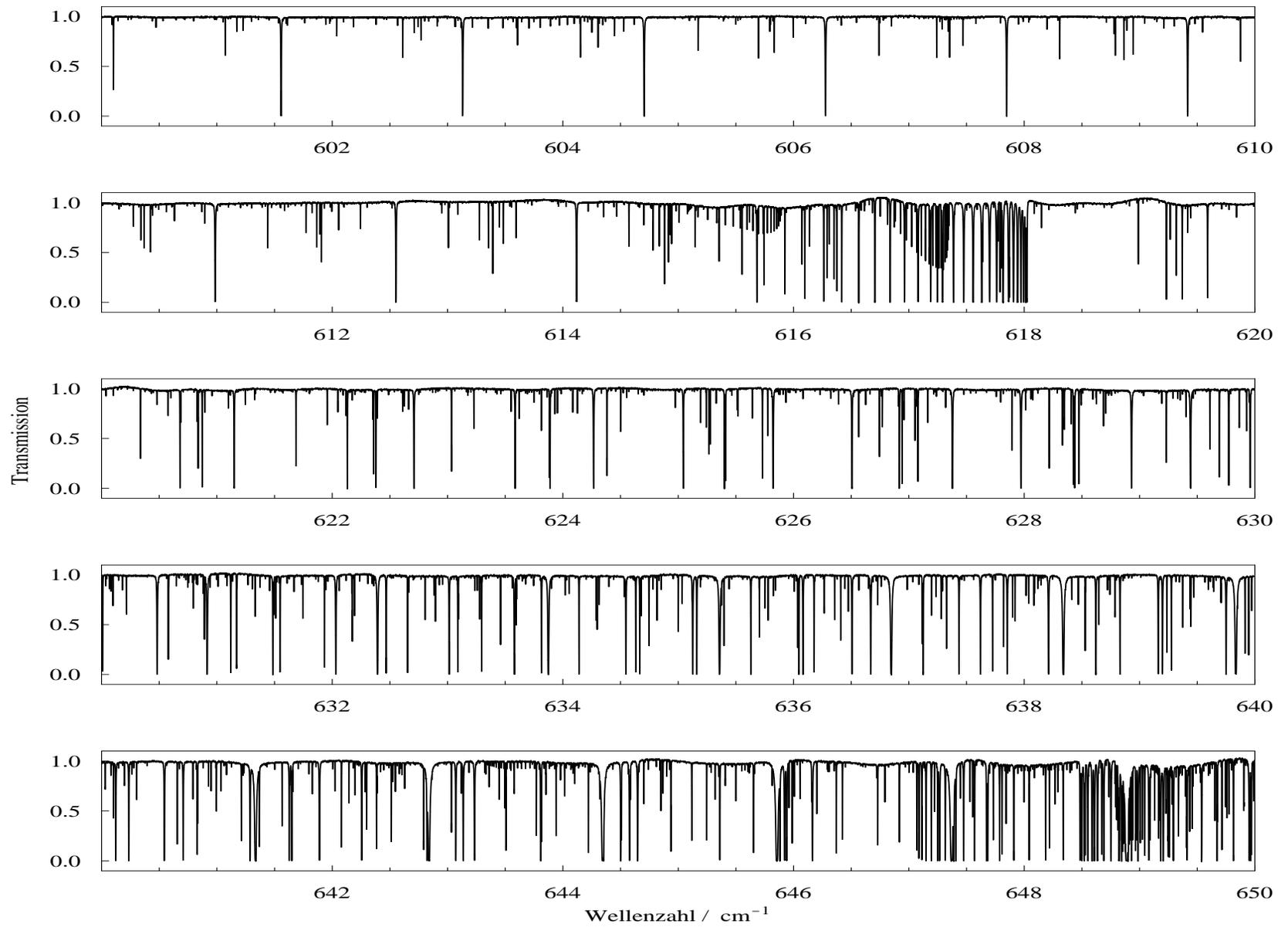


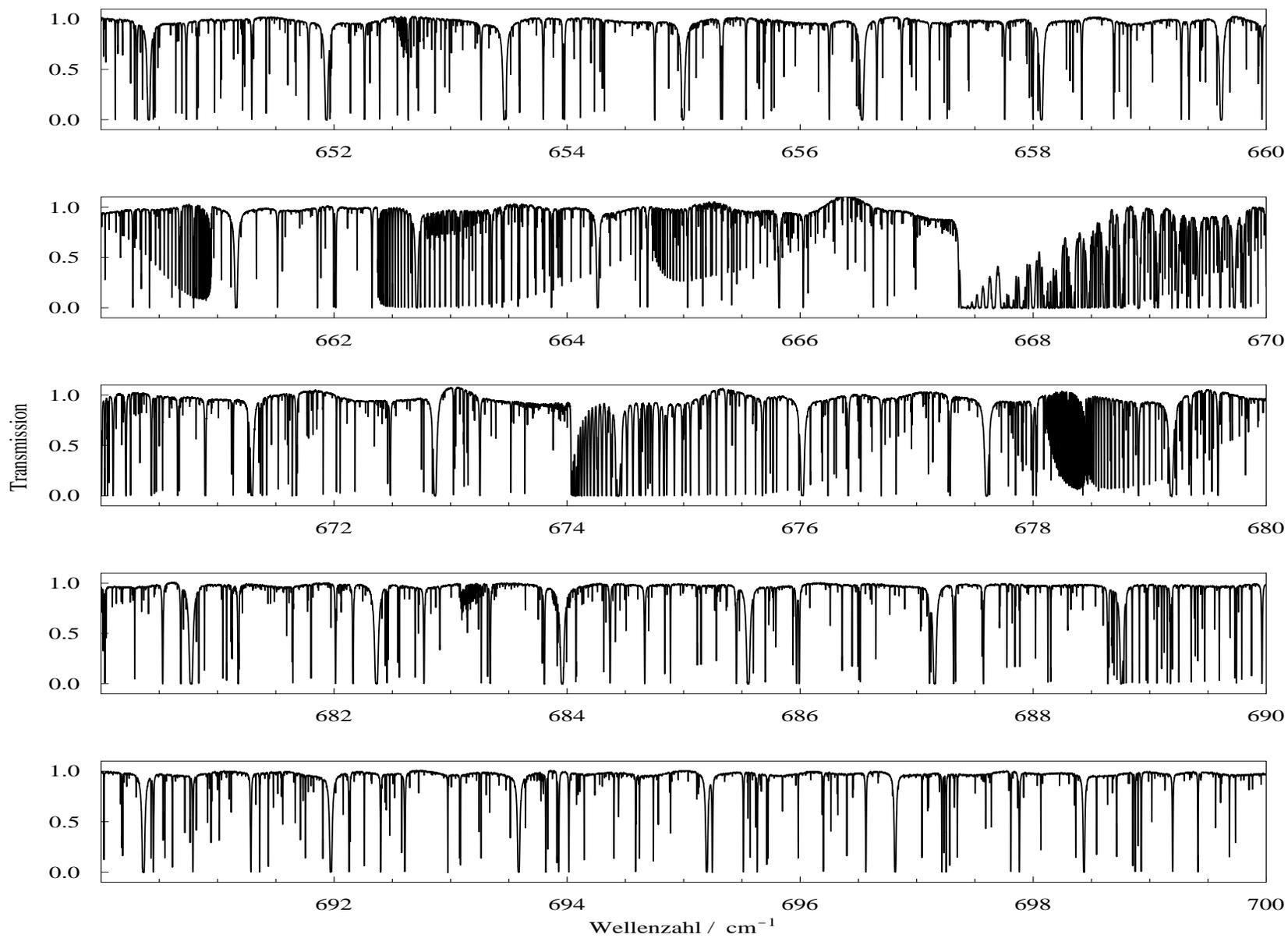


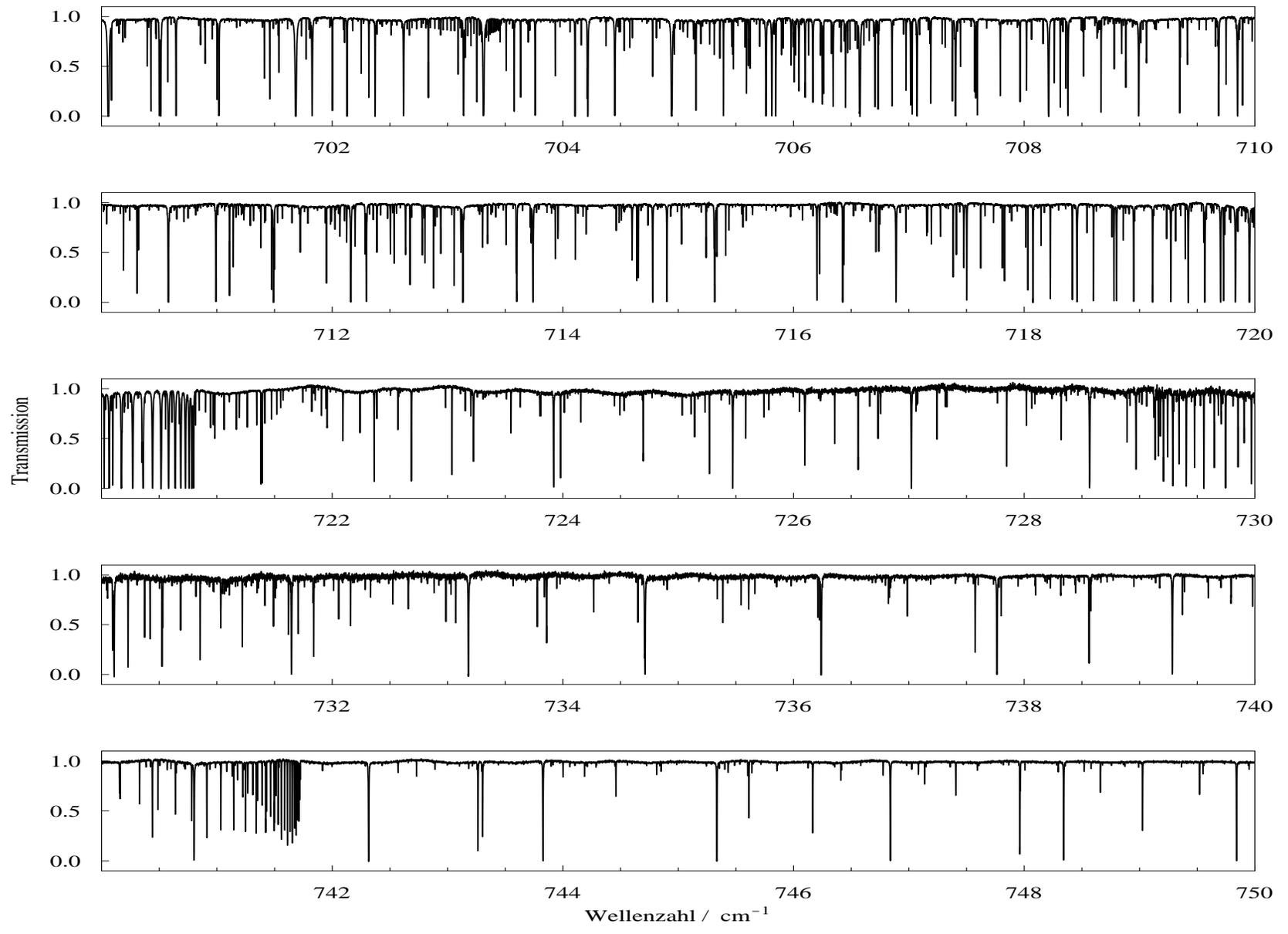


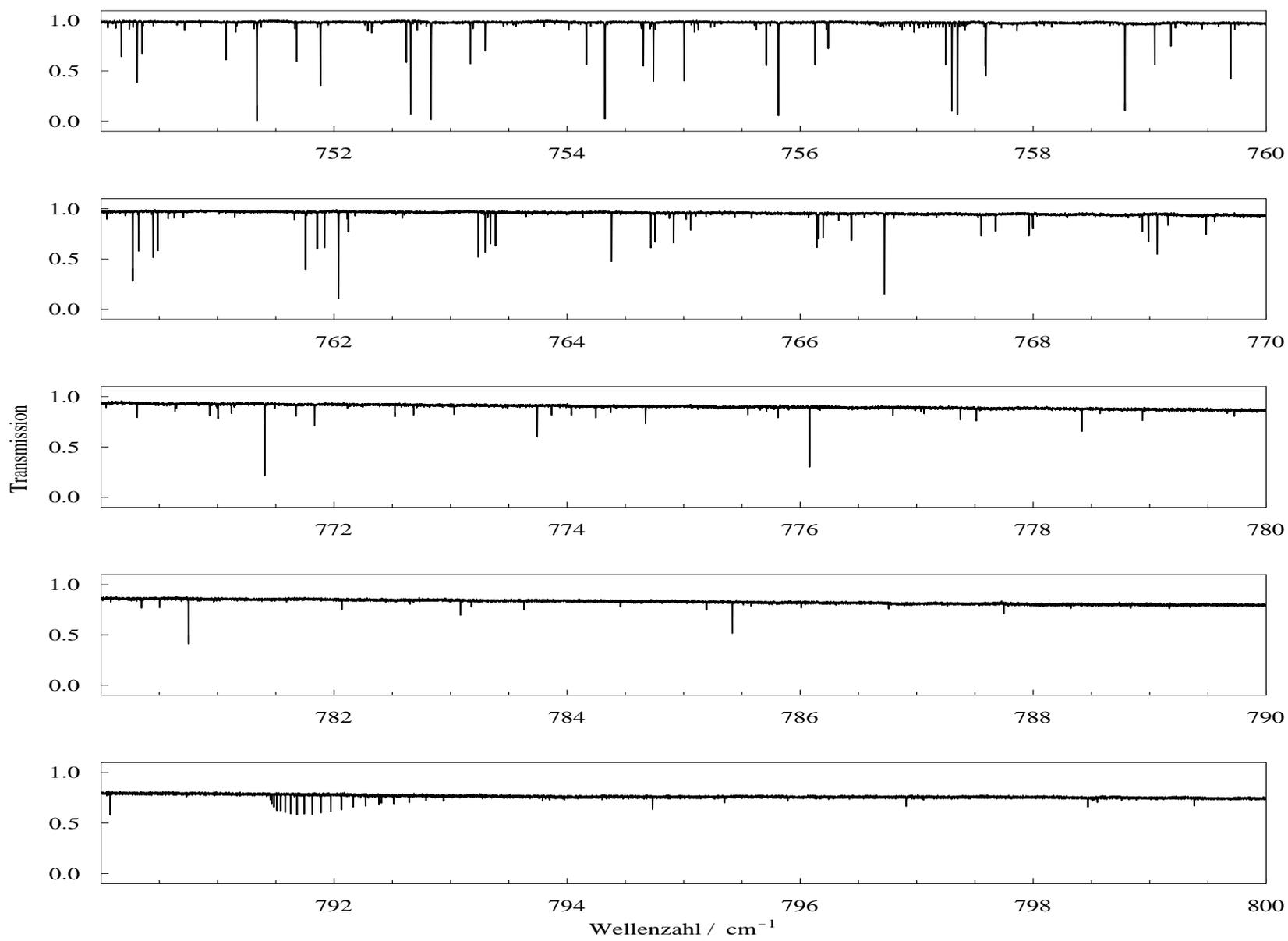


B DCP- und HCP-Spektrum im Bereich $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$

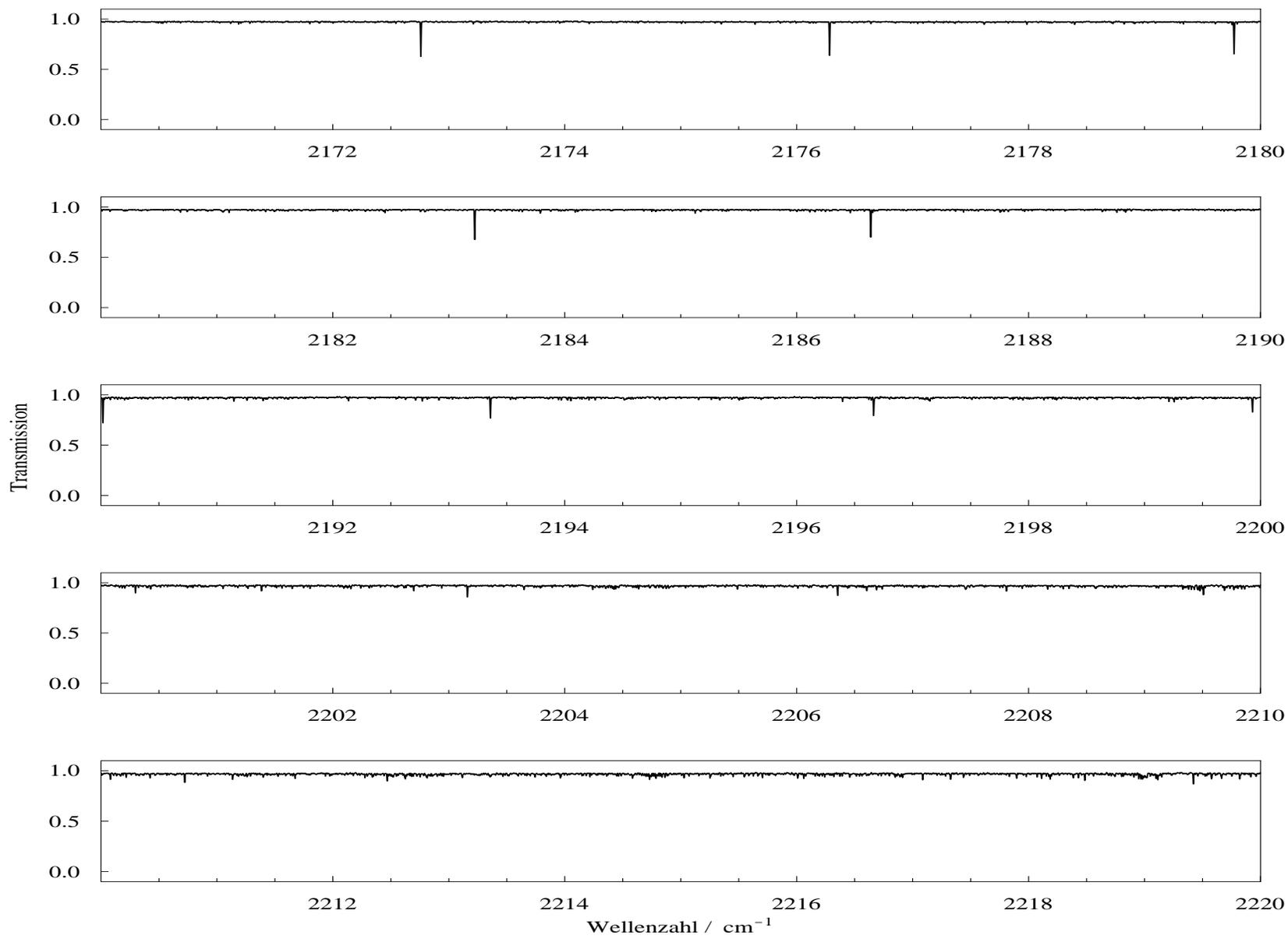


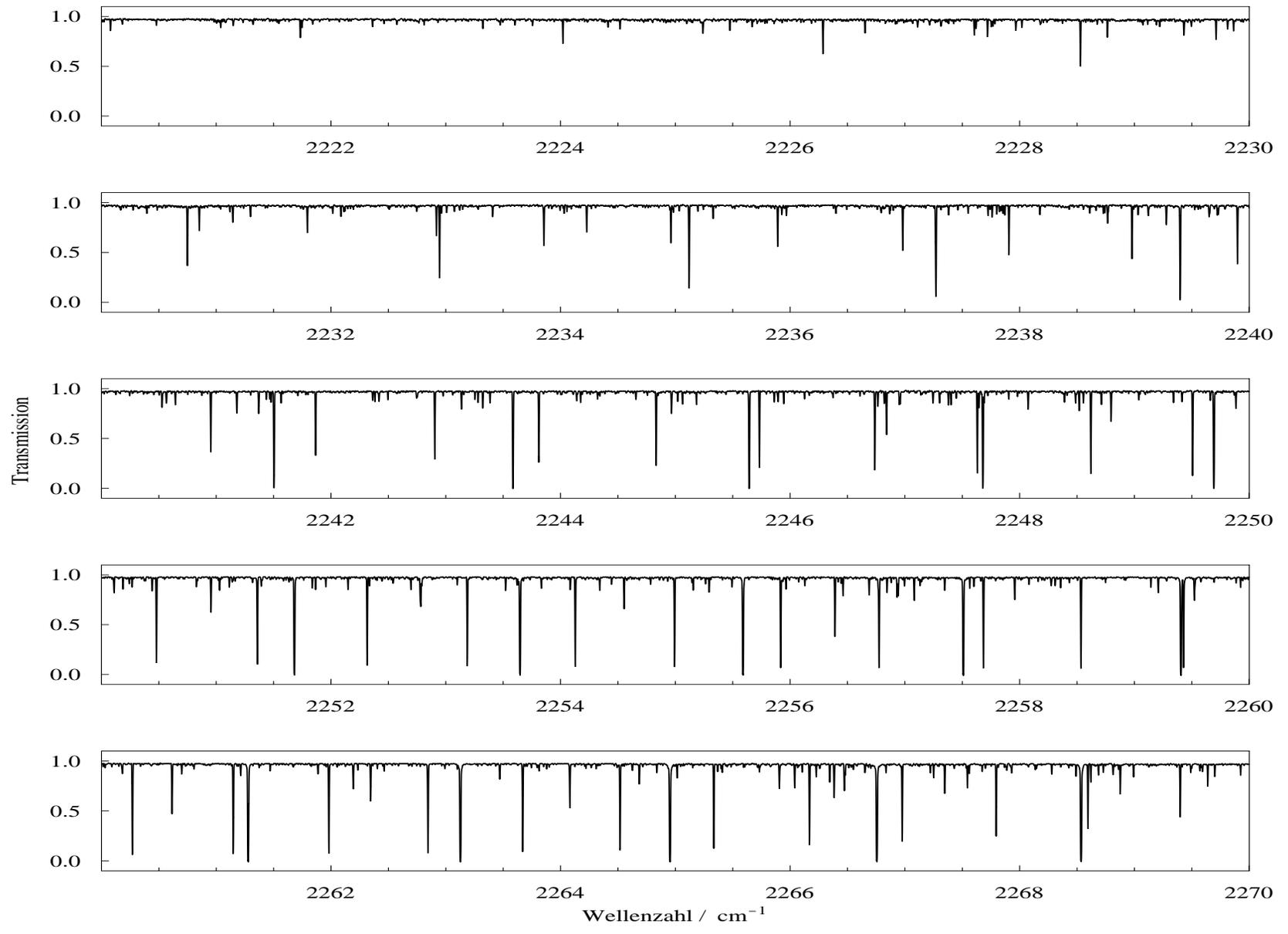


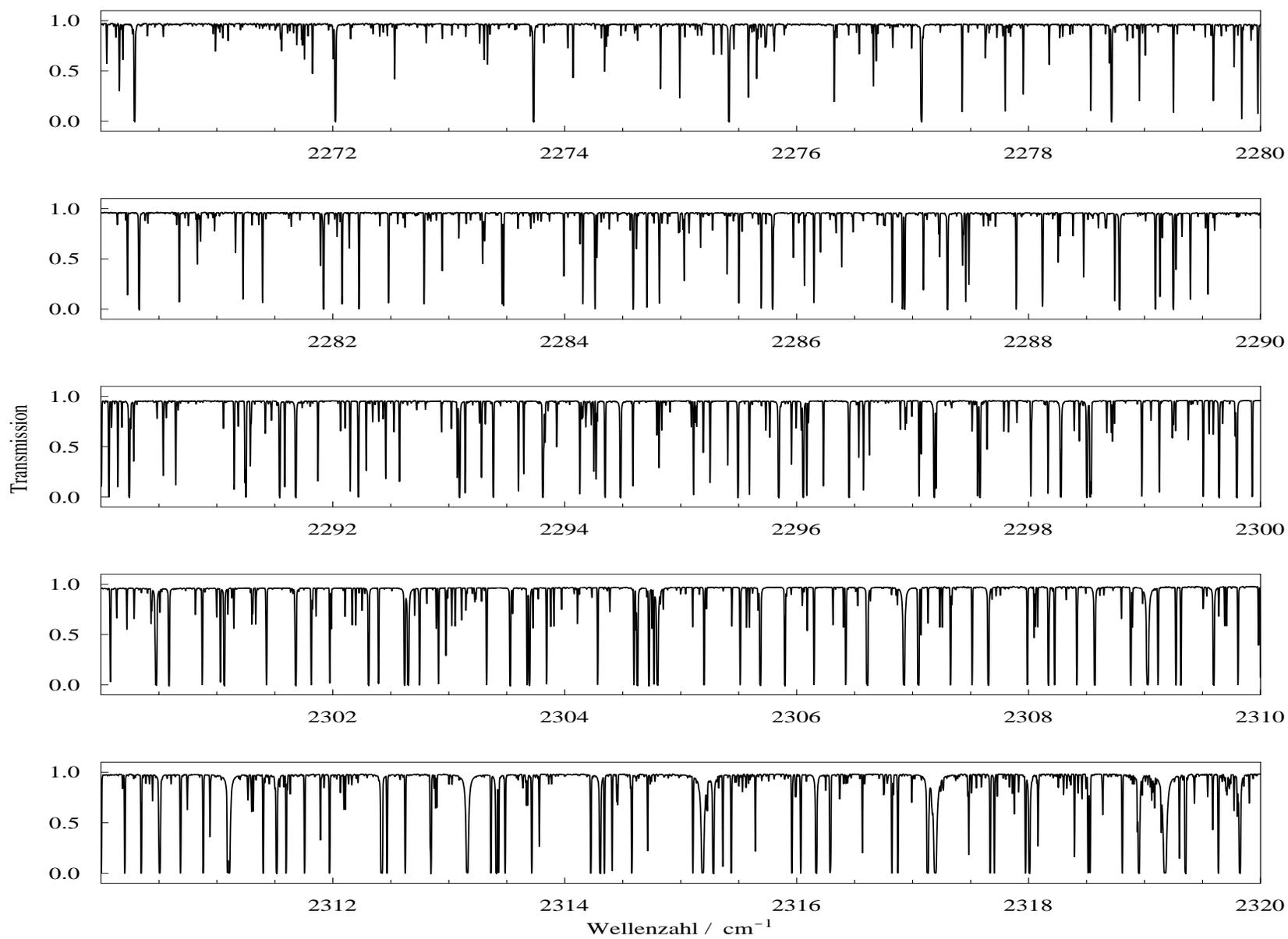


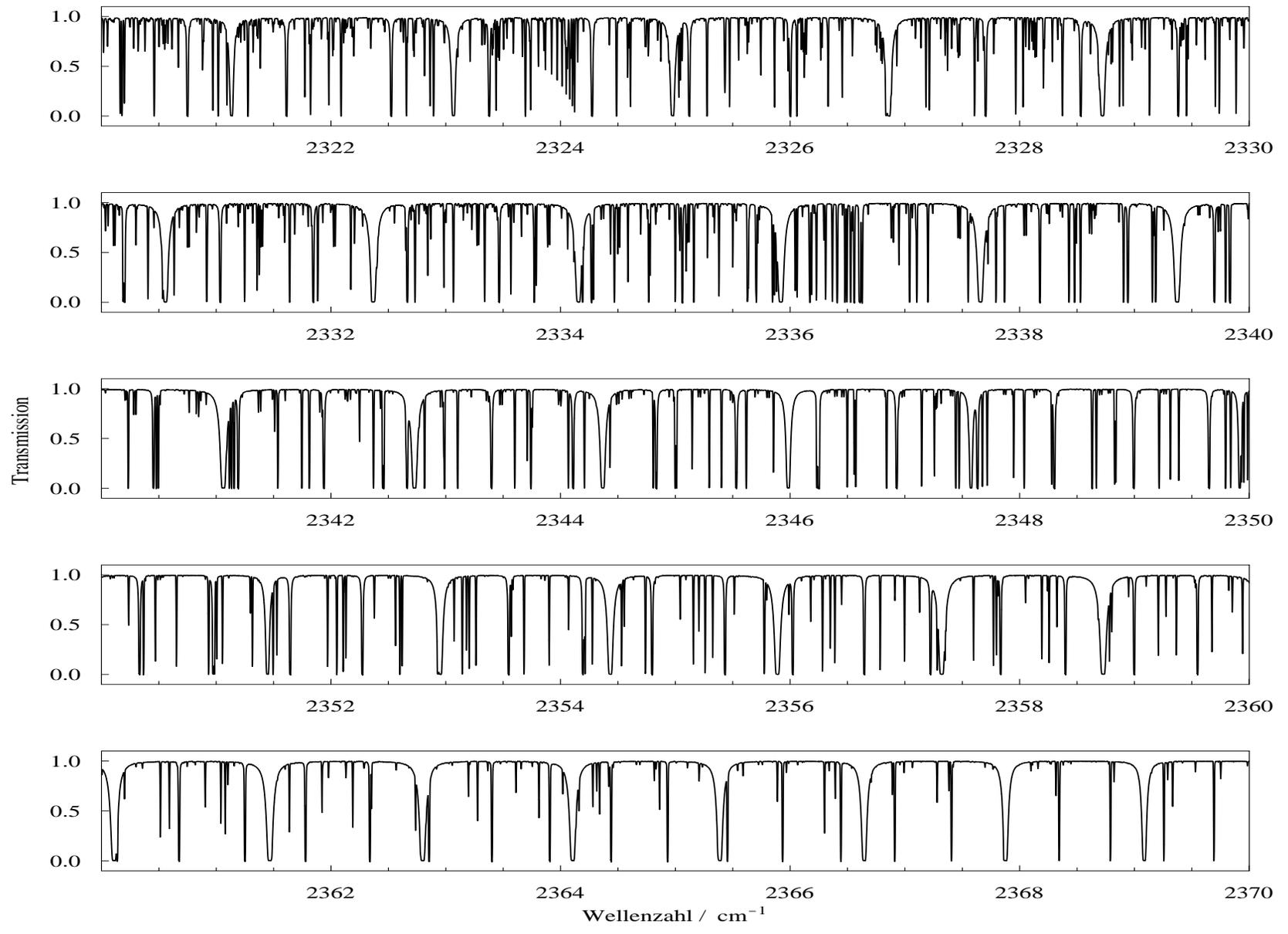


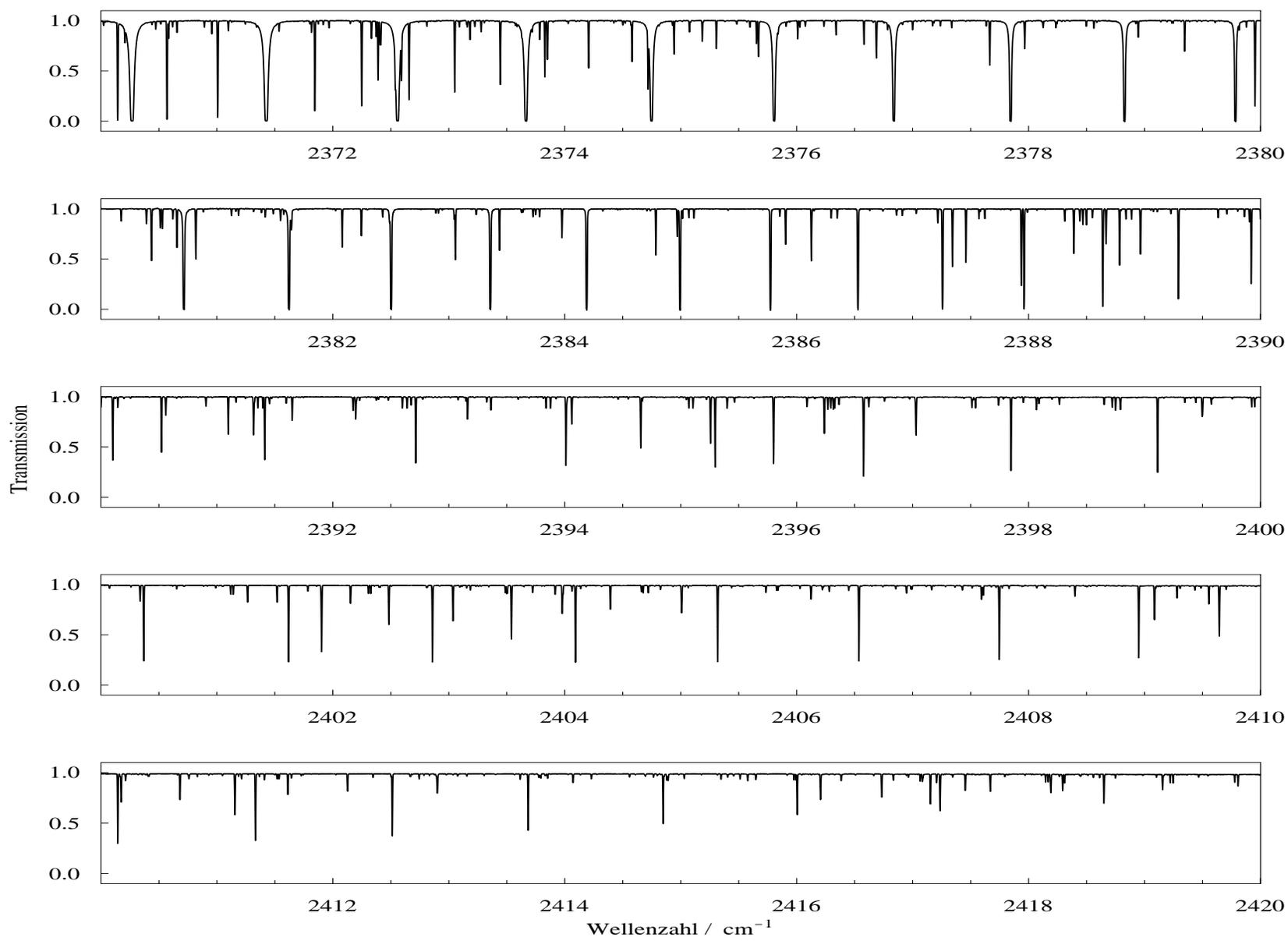
C DCP-Spektrum im Bereich 2170 – 2600 cm^{-1}

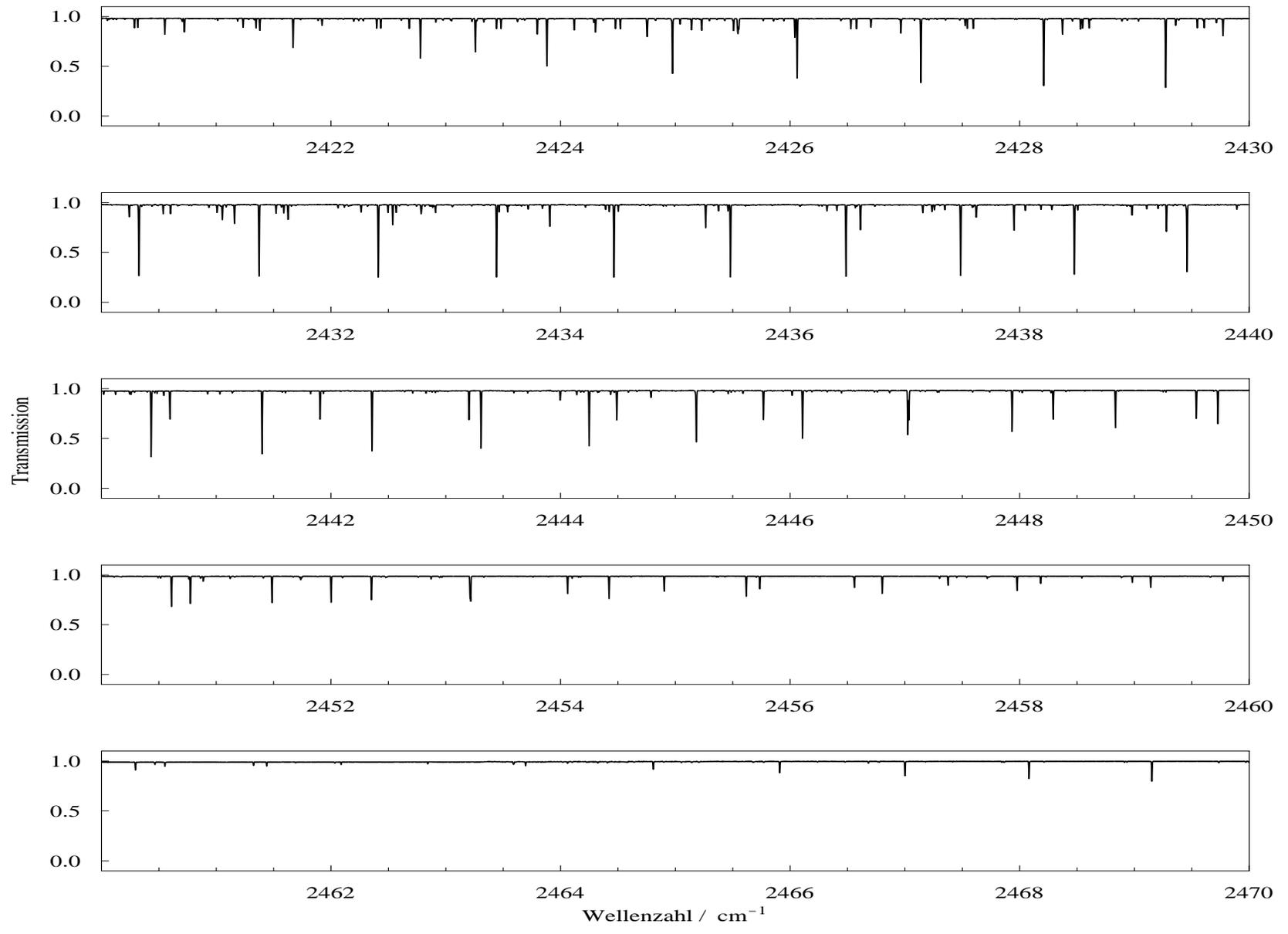


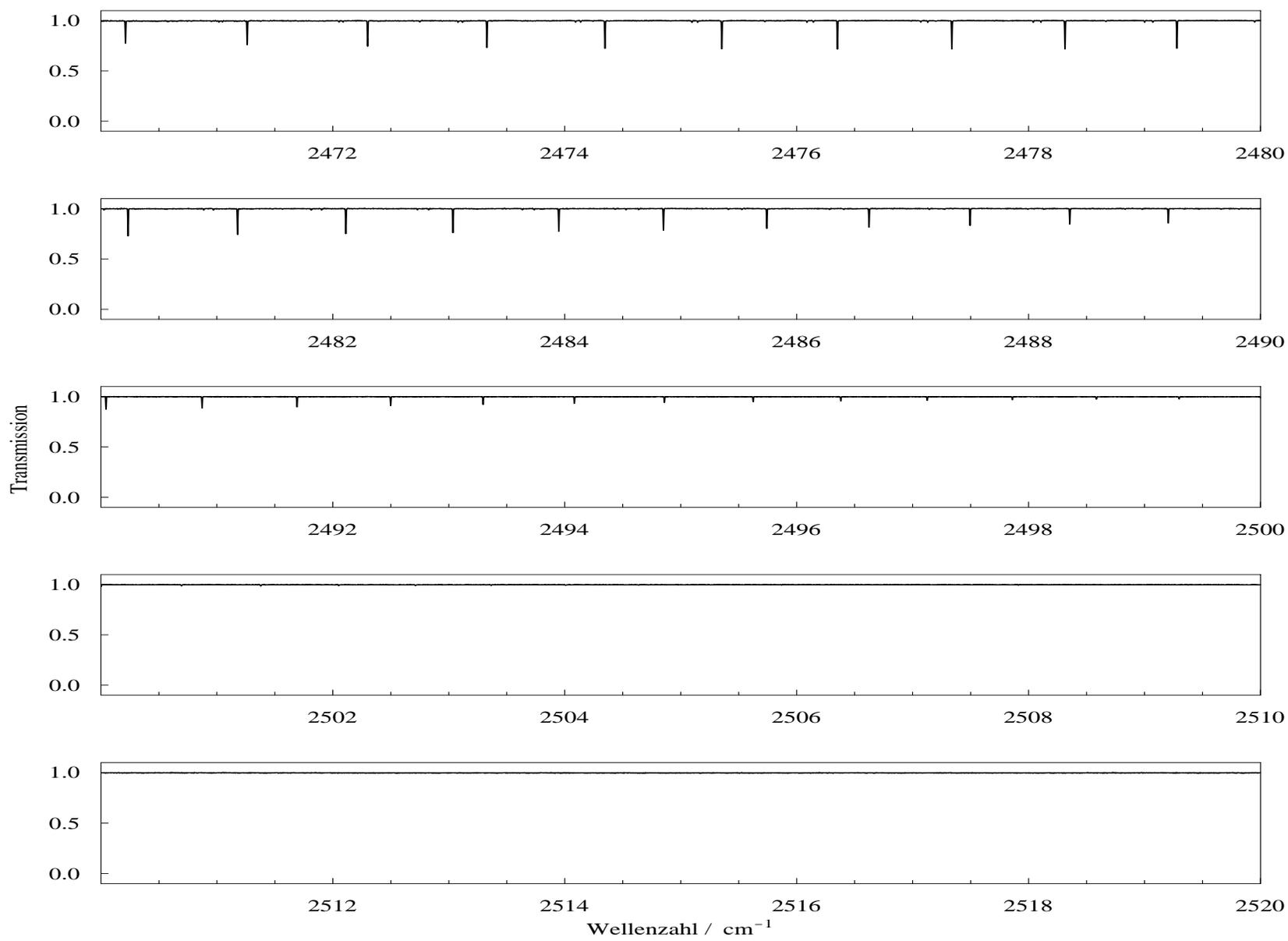




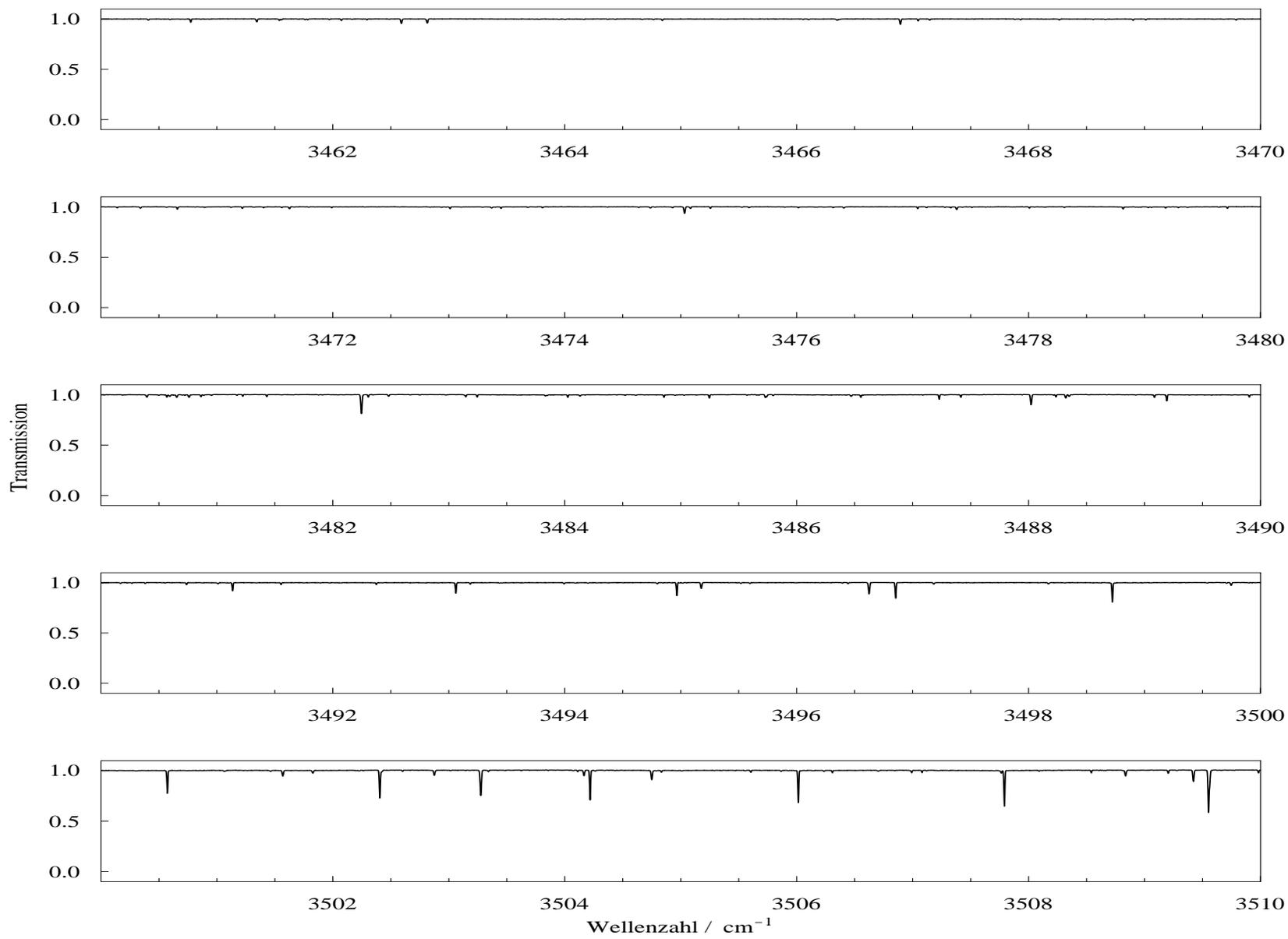


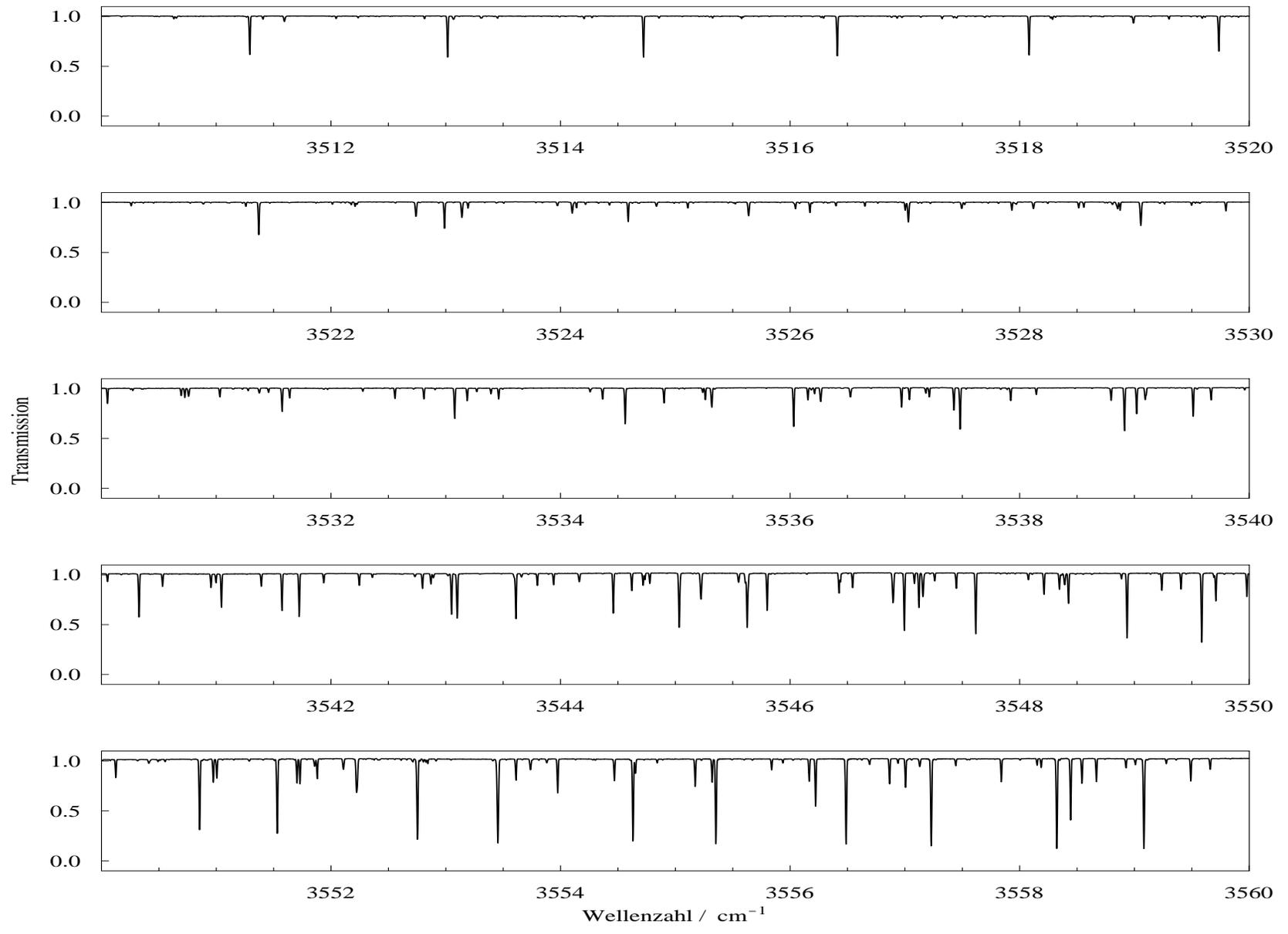


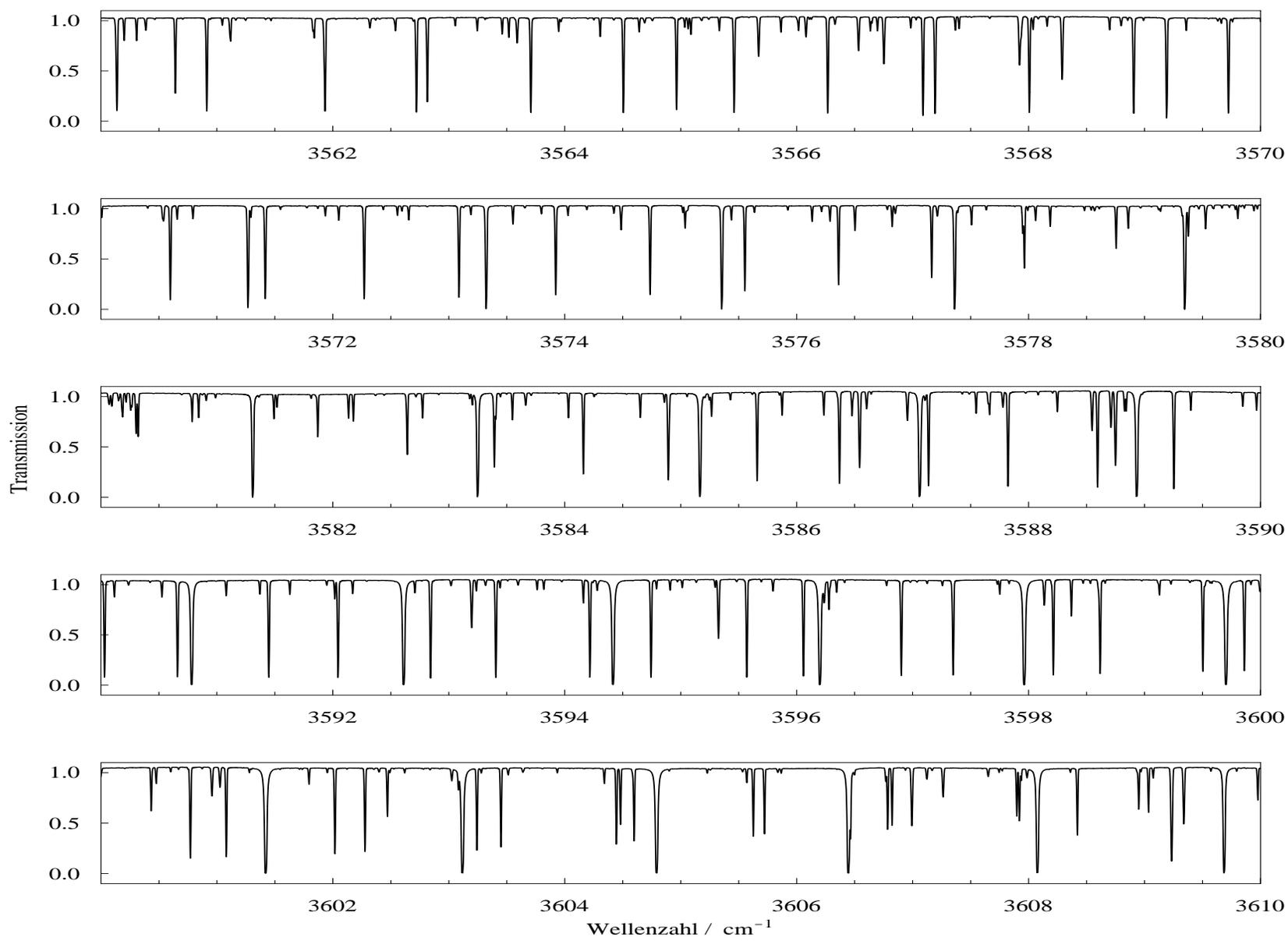


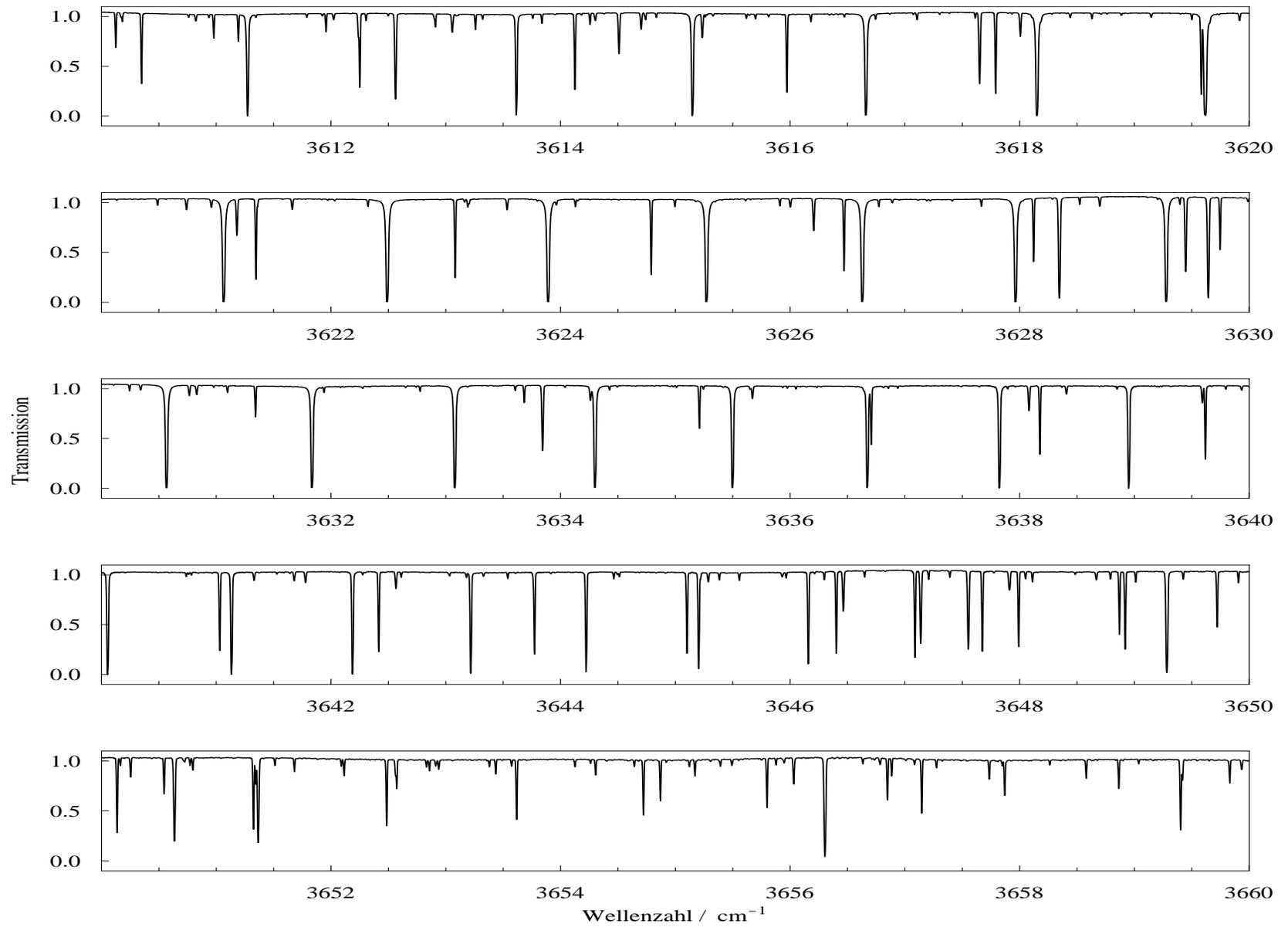


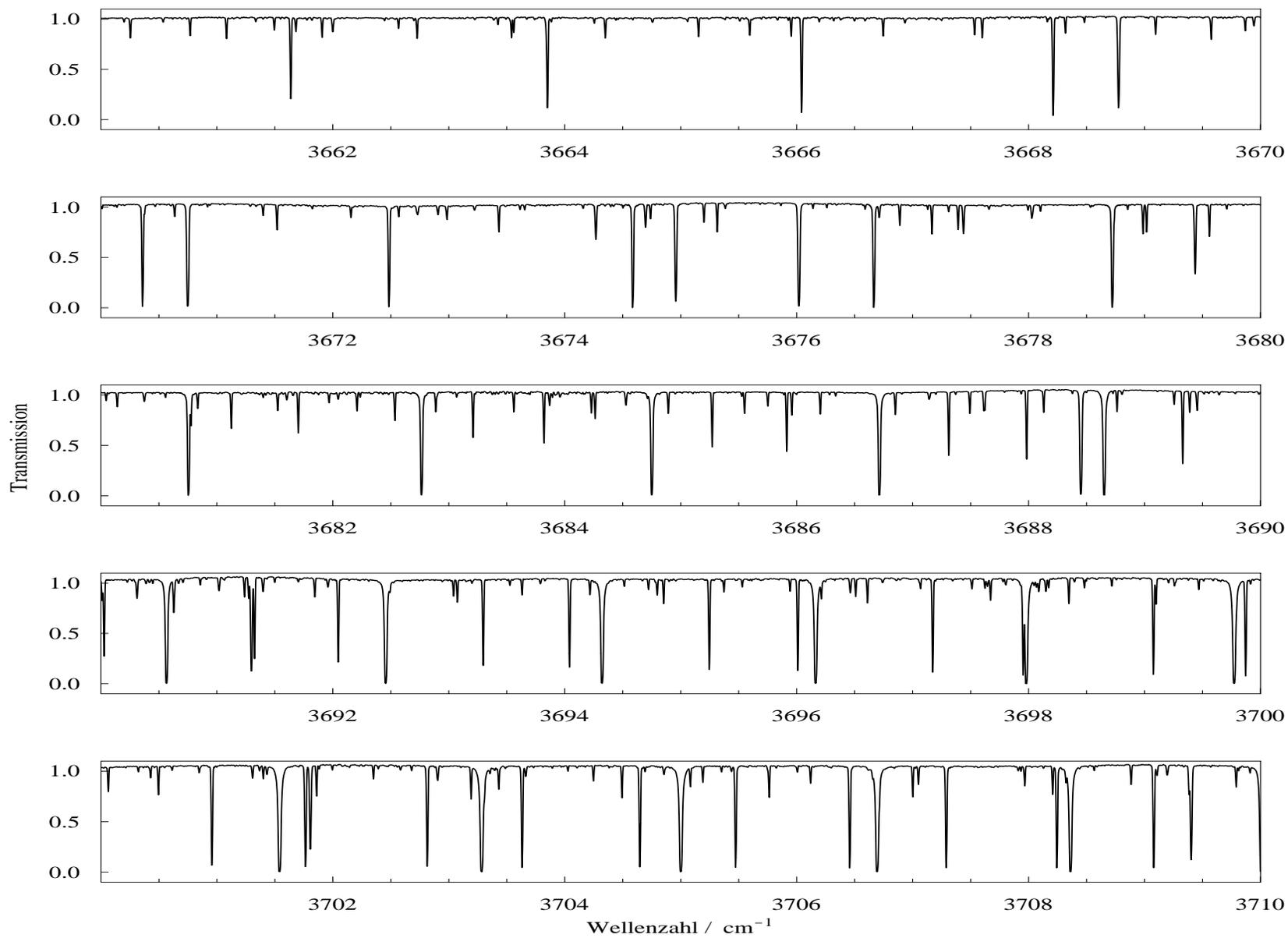
D DCP-Spektrum im Bereich 3460 – 3800 cm^{-1}

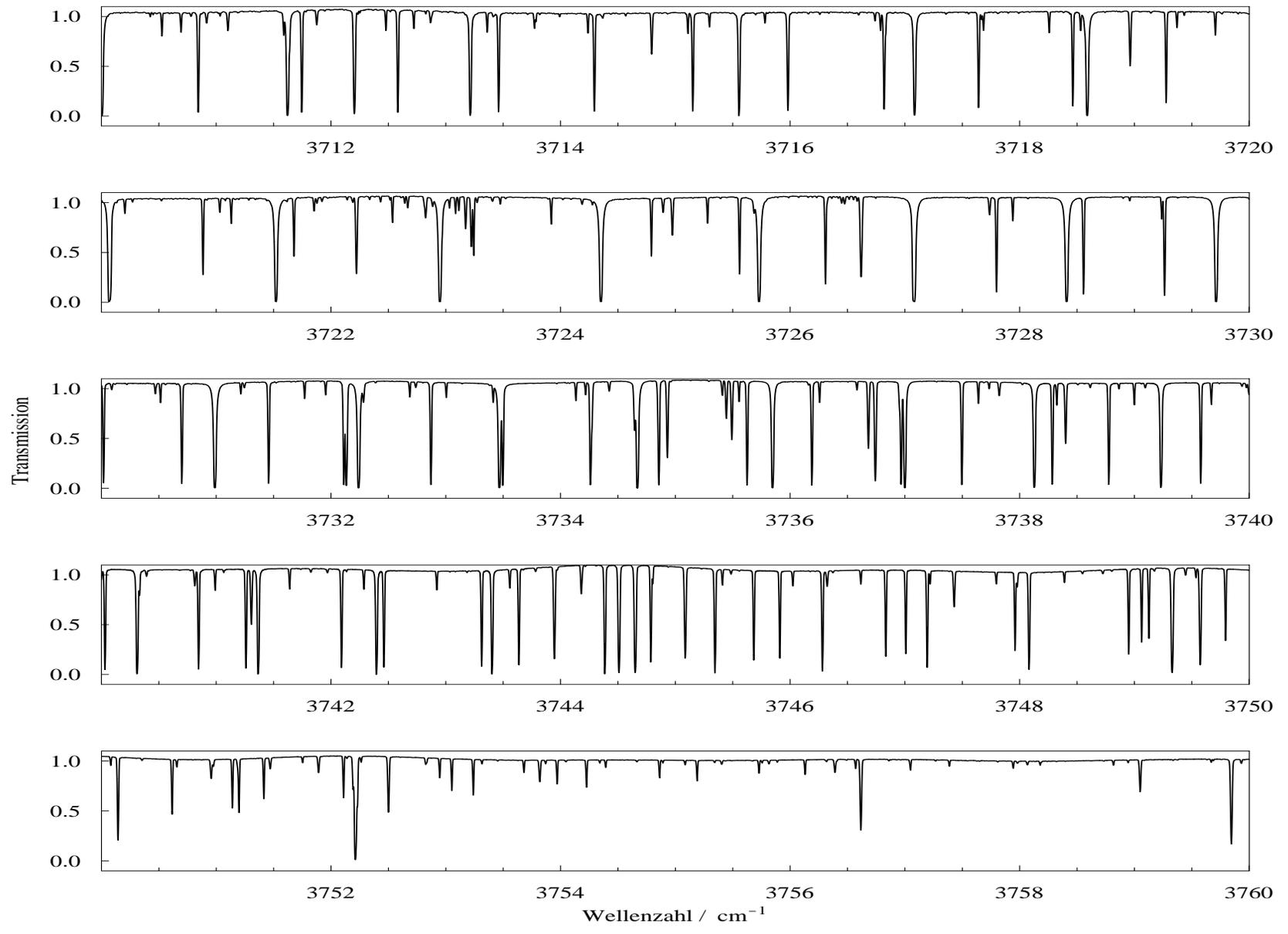


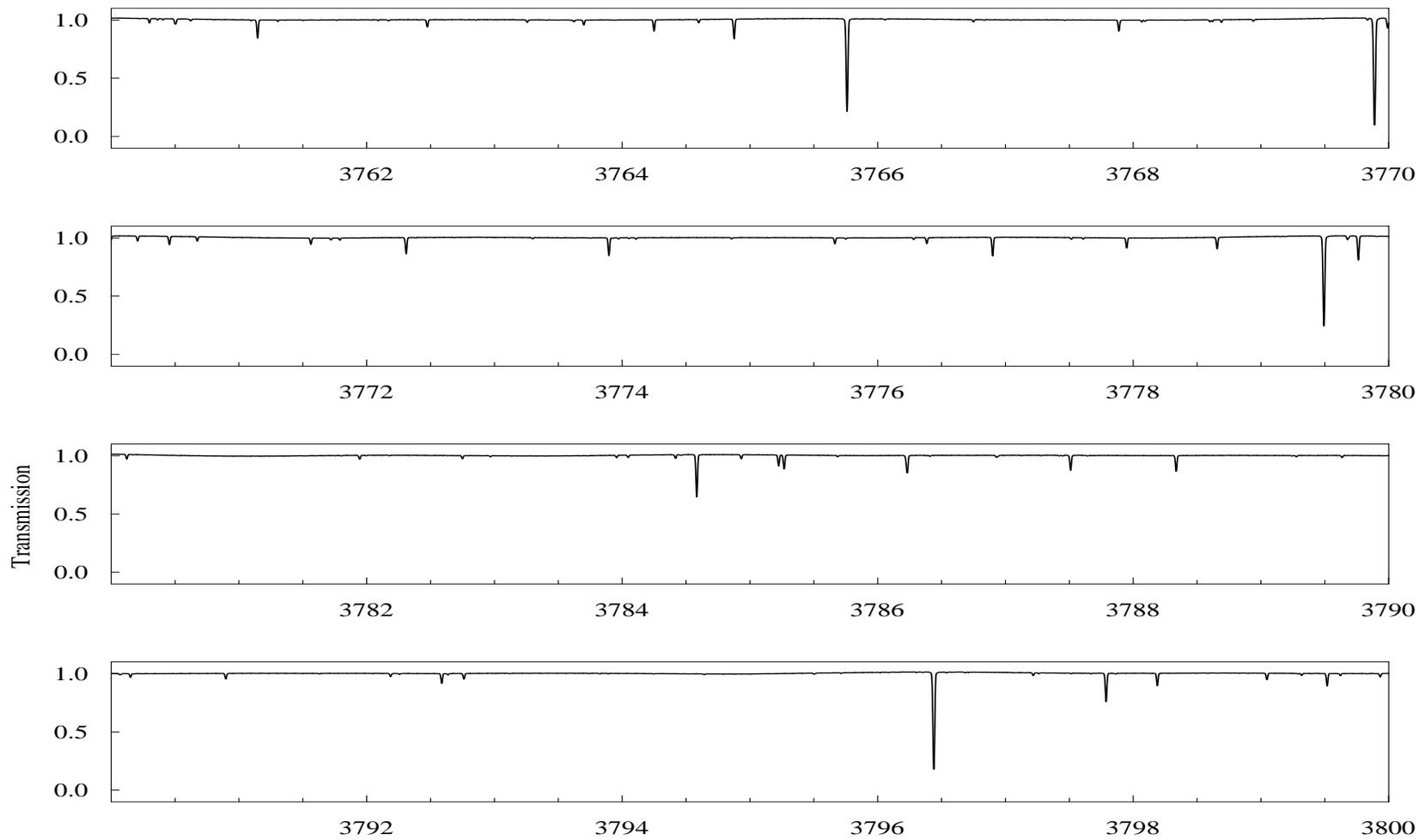




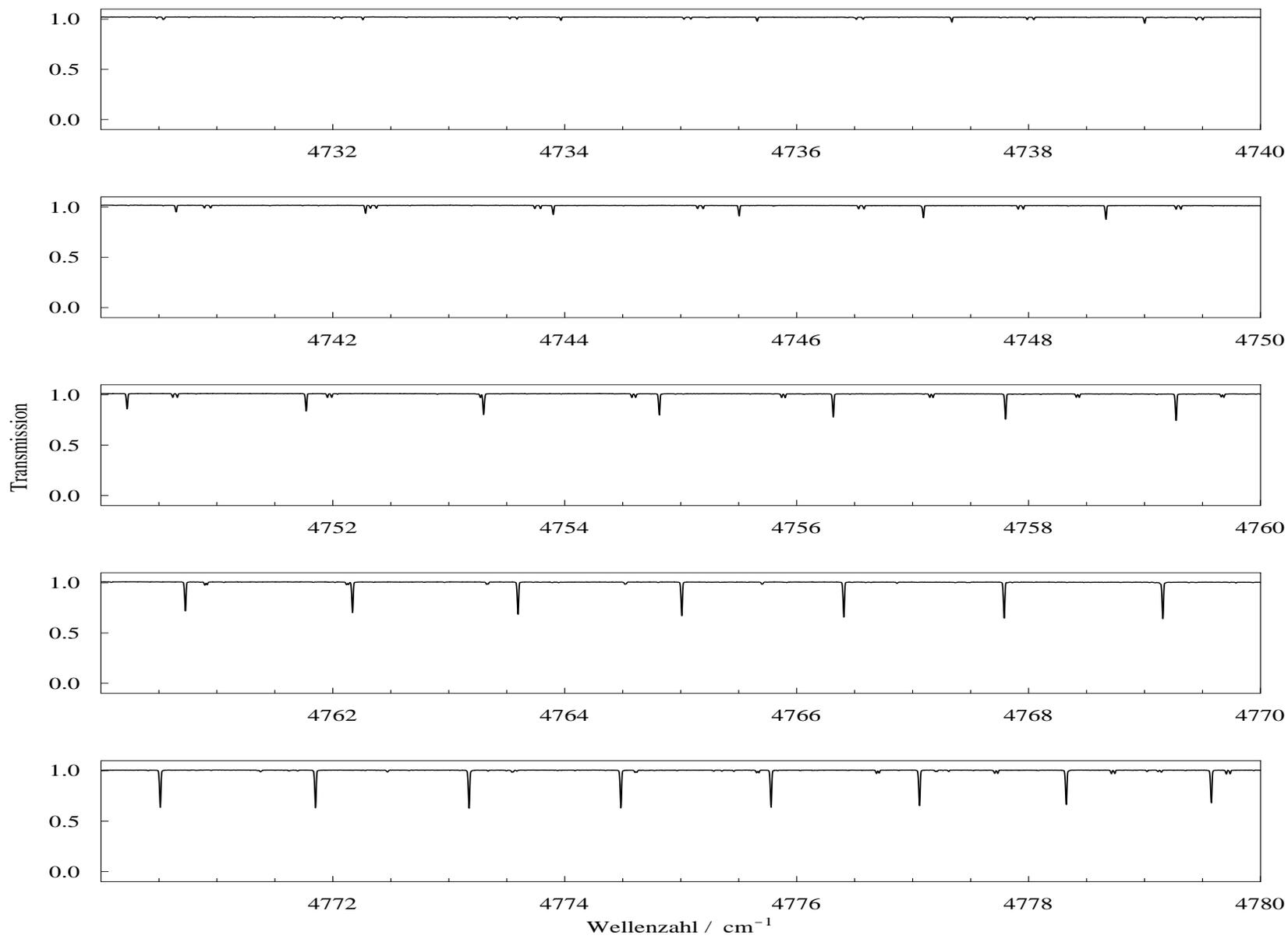


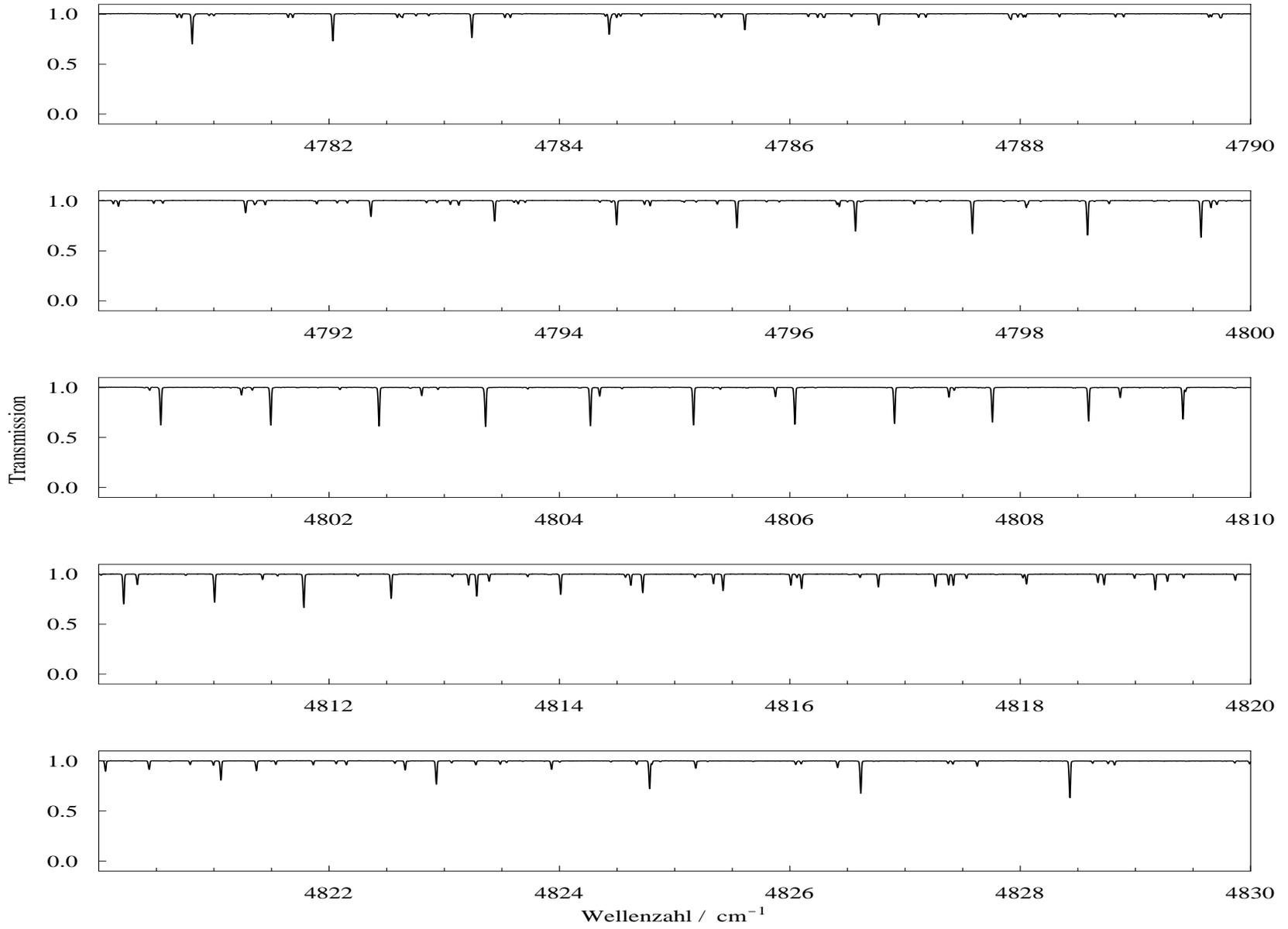


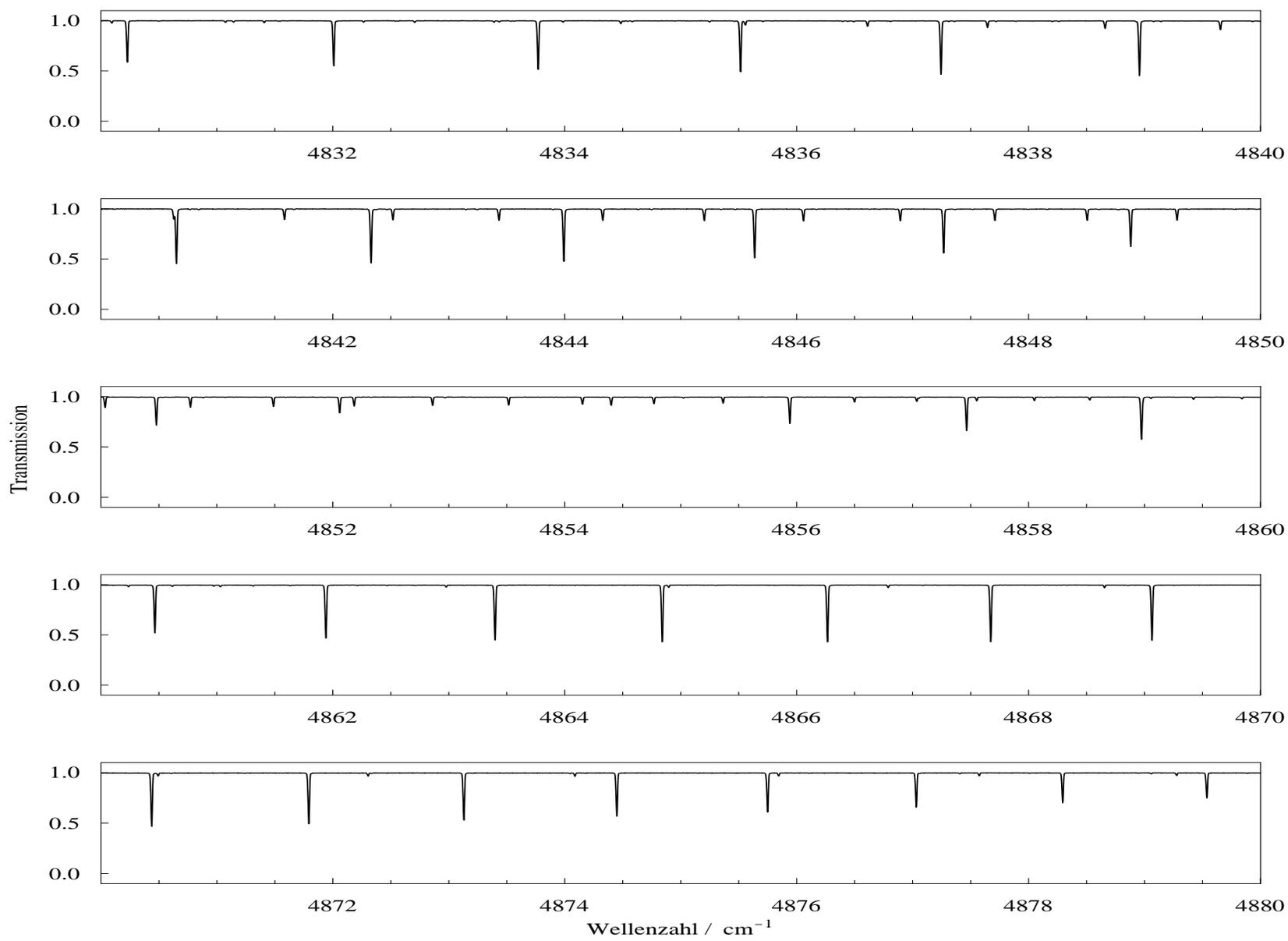


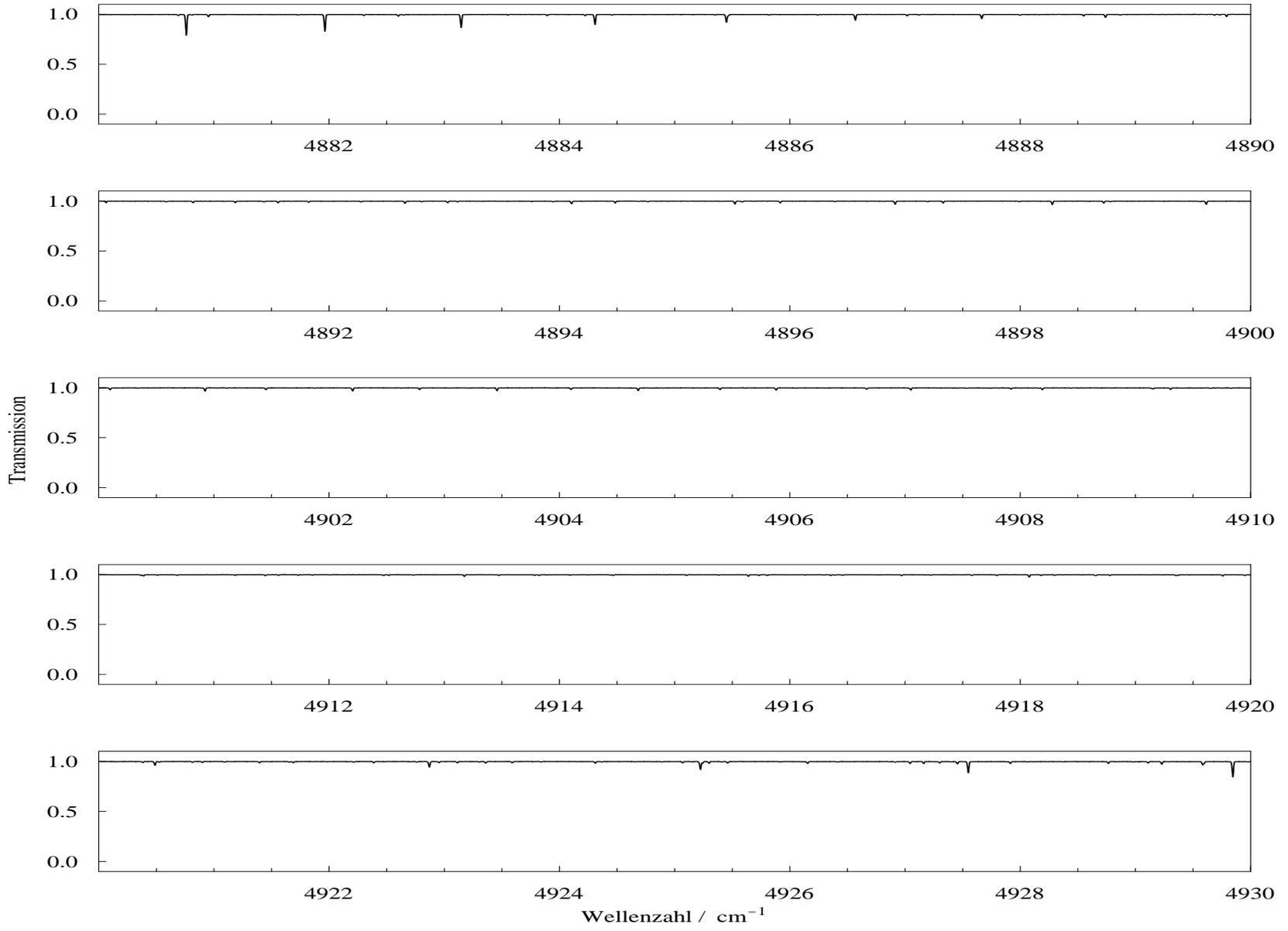


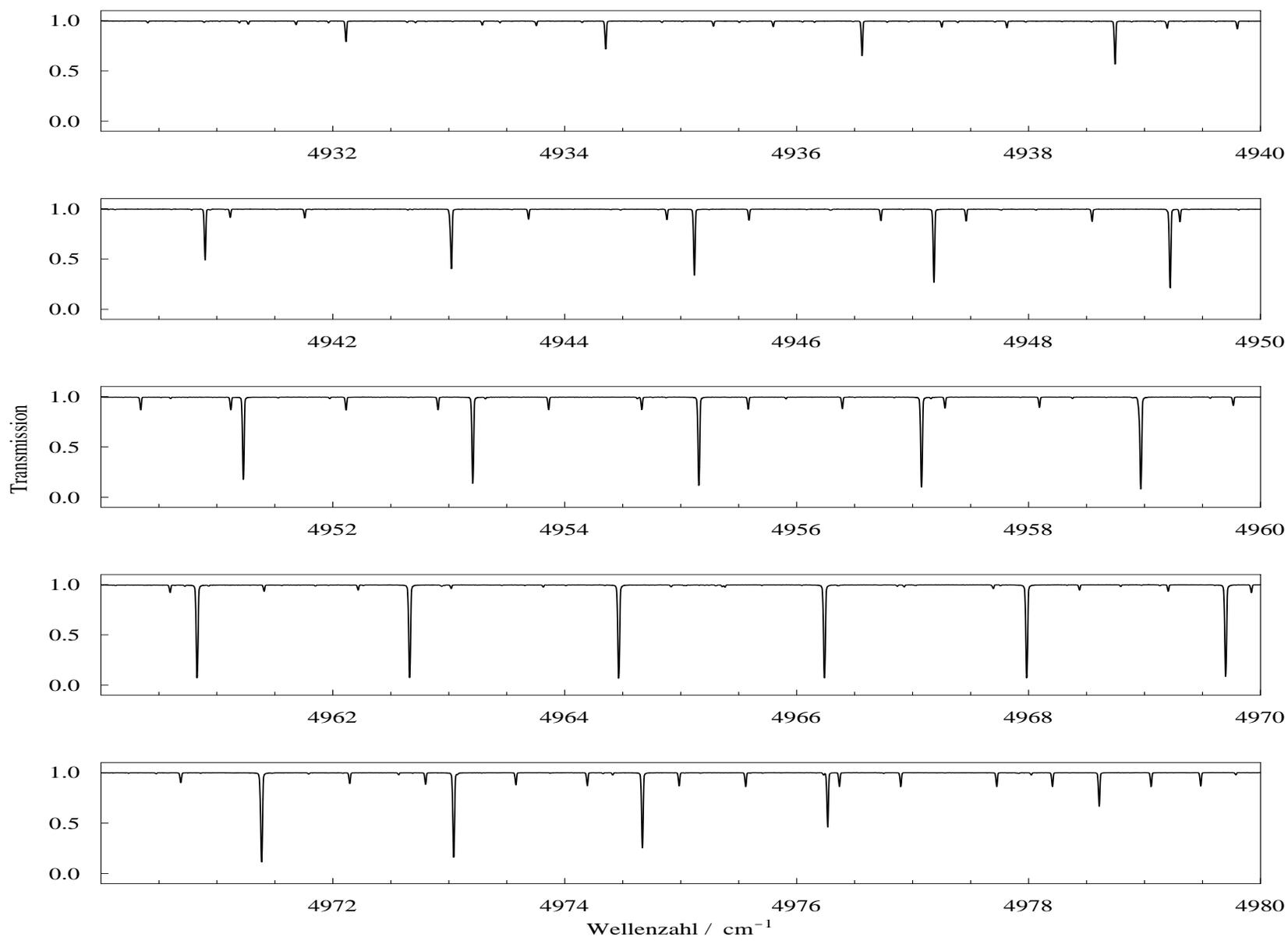
E DCP-Spektrum im Bereich 4730 – 5200 cm^{-1}



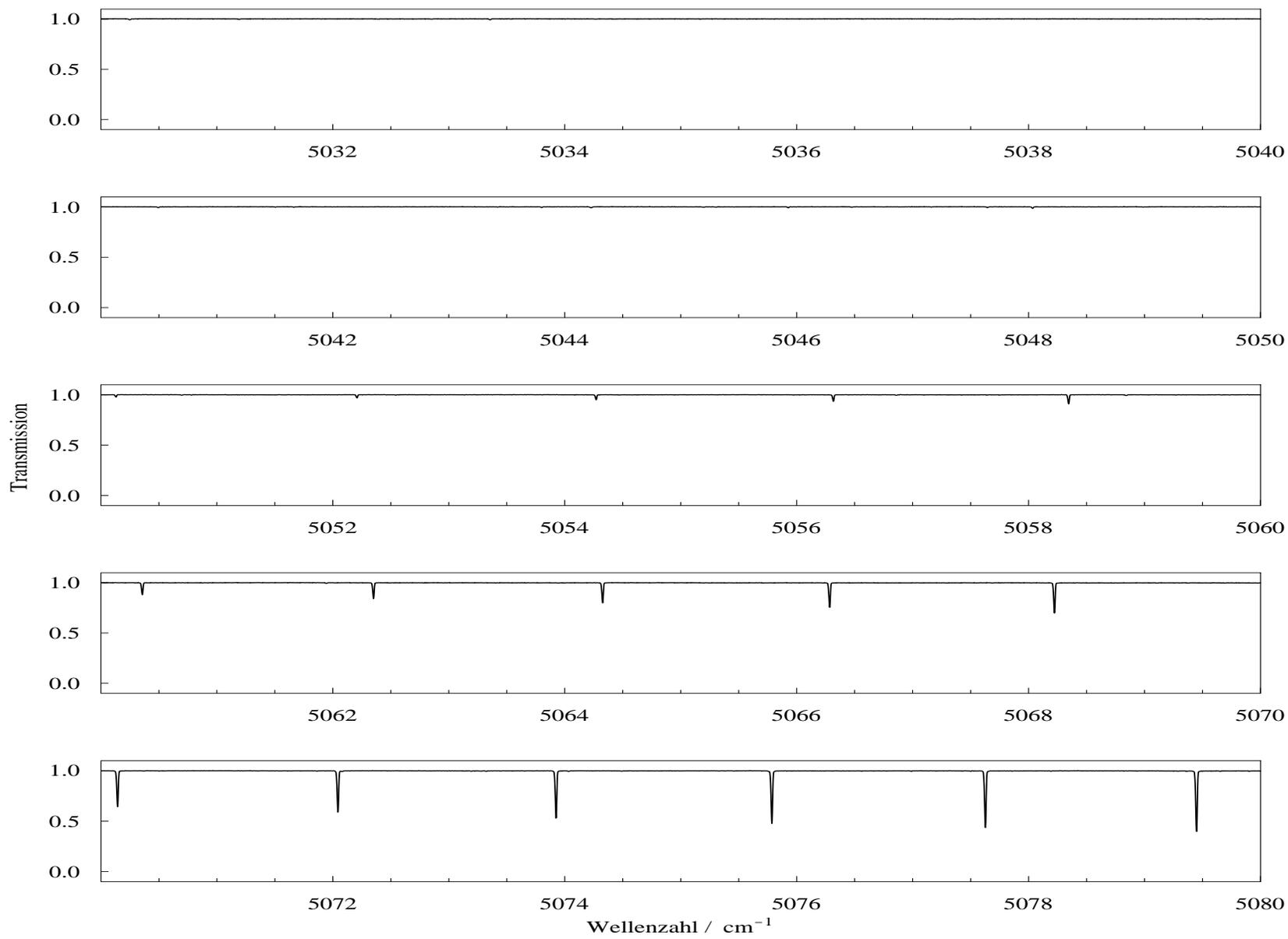


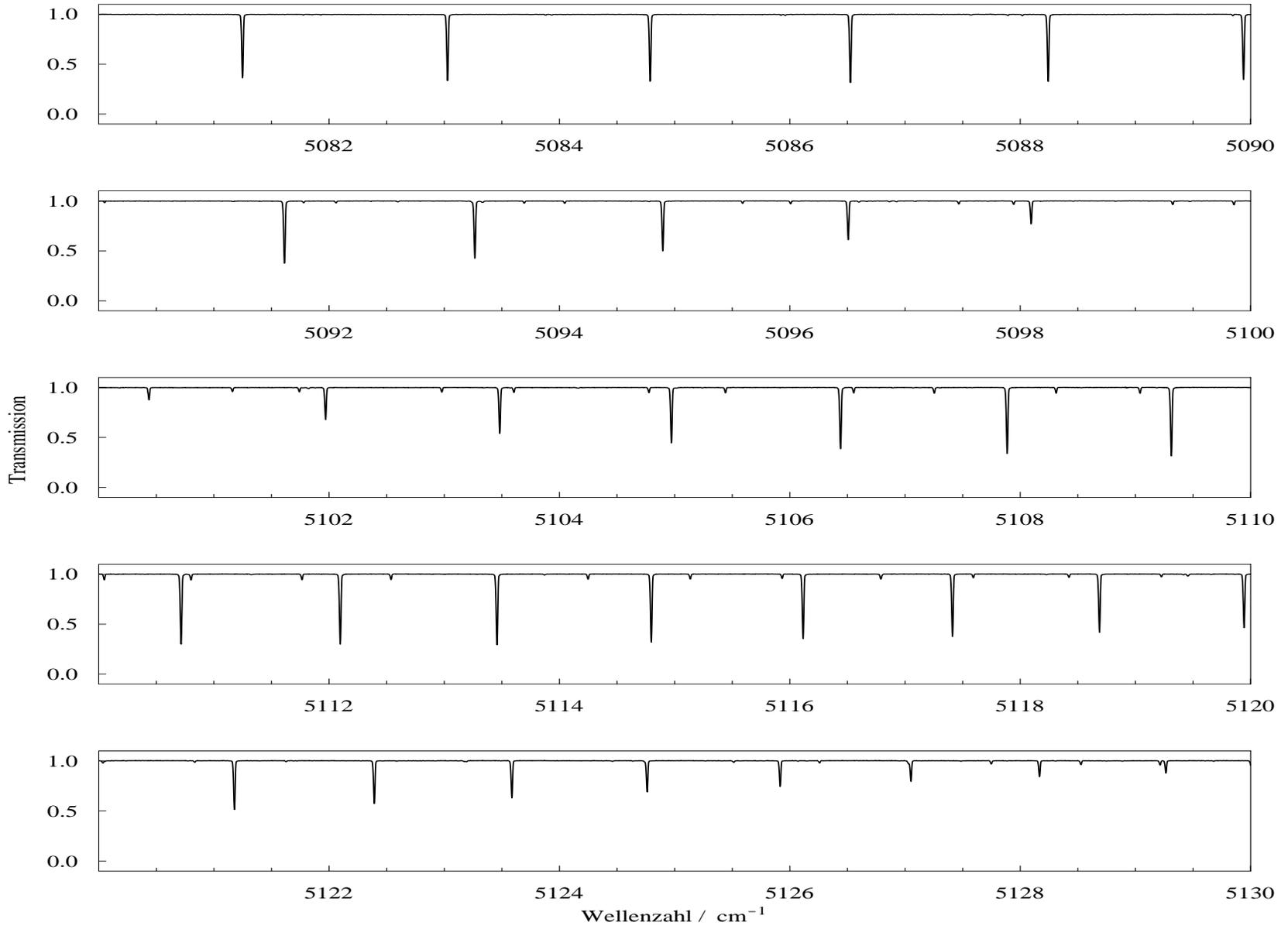


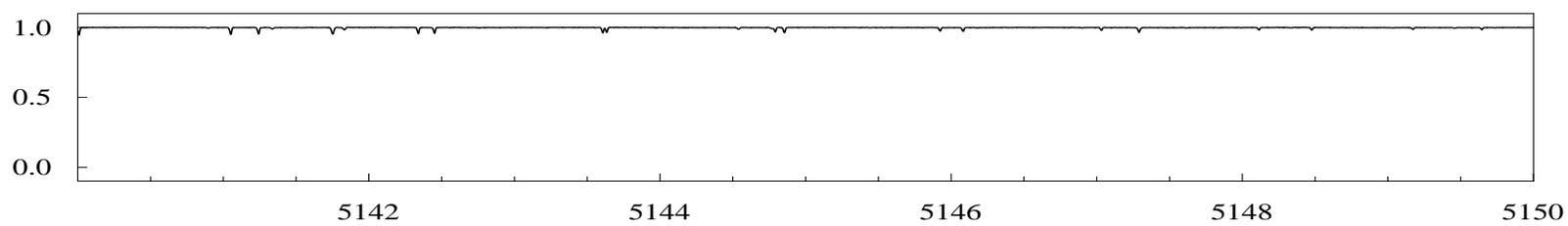
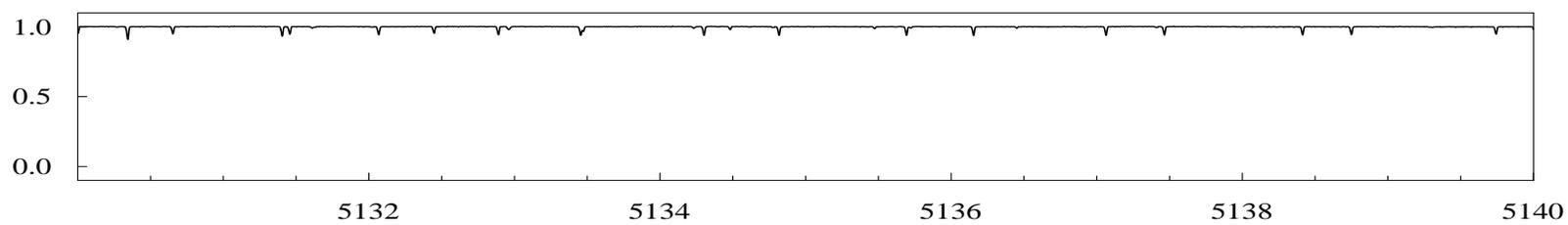




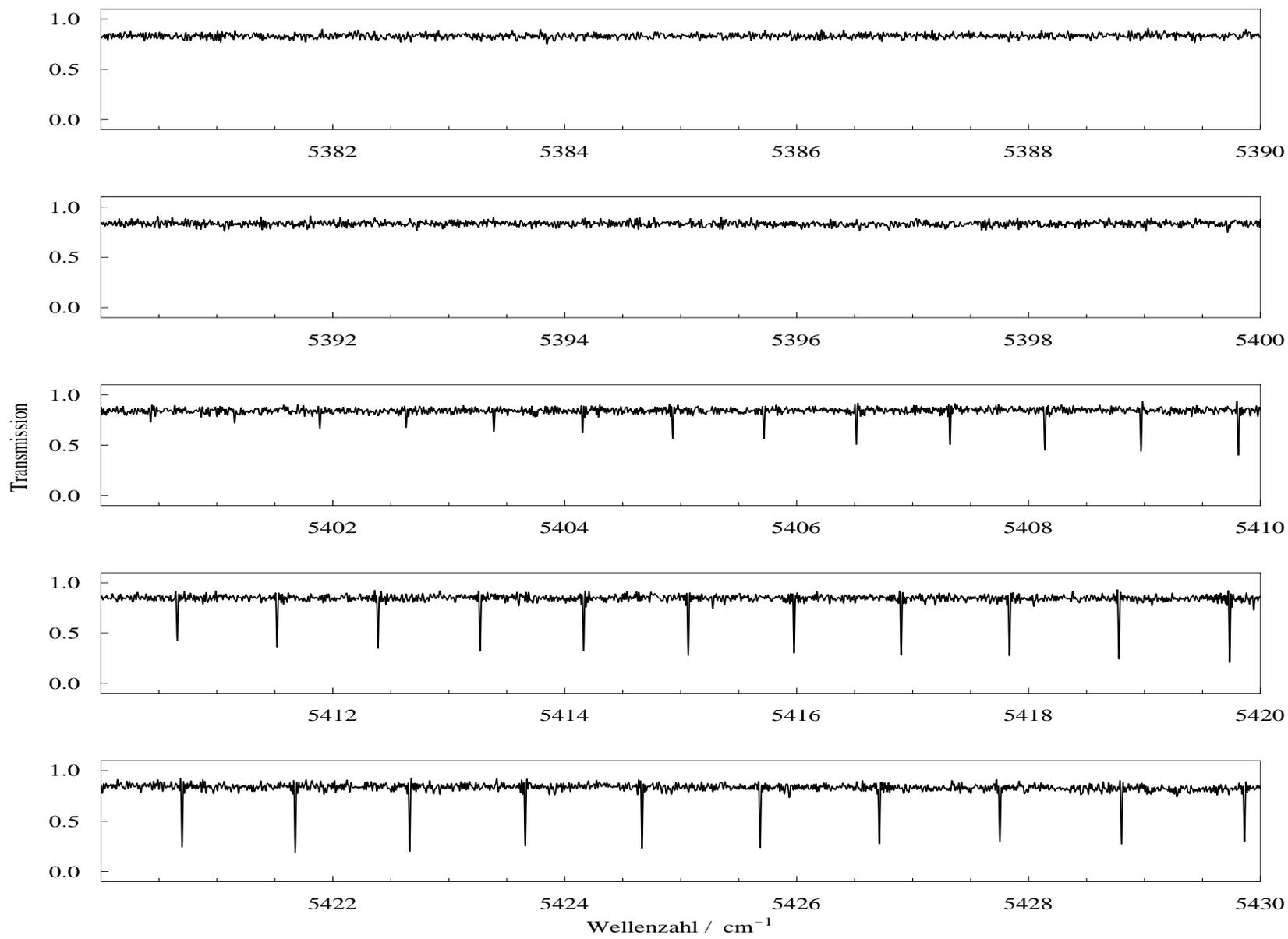


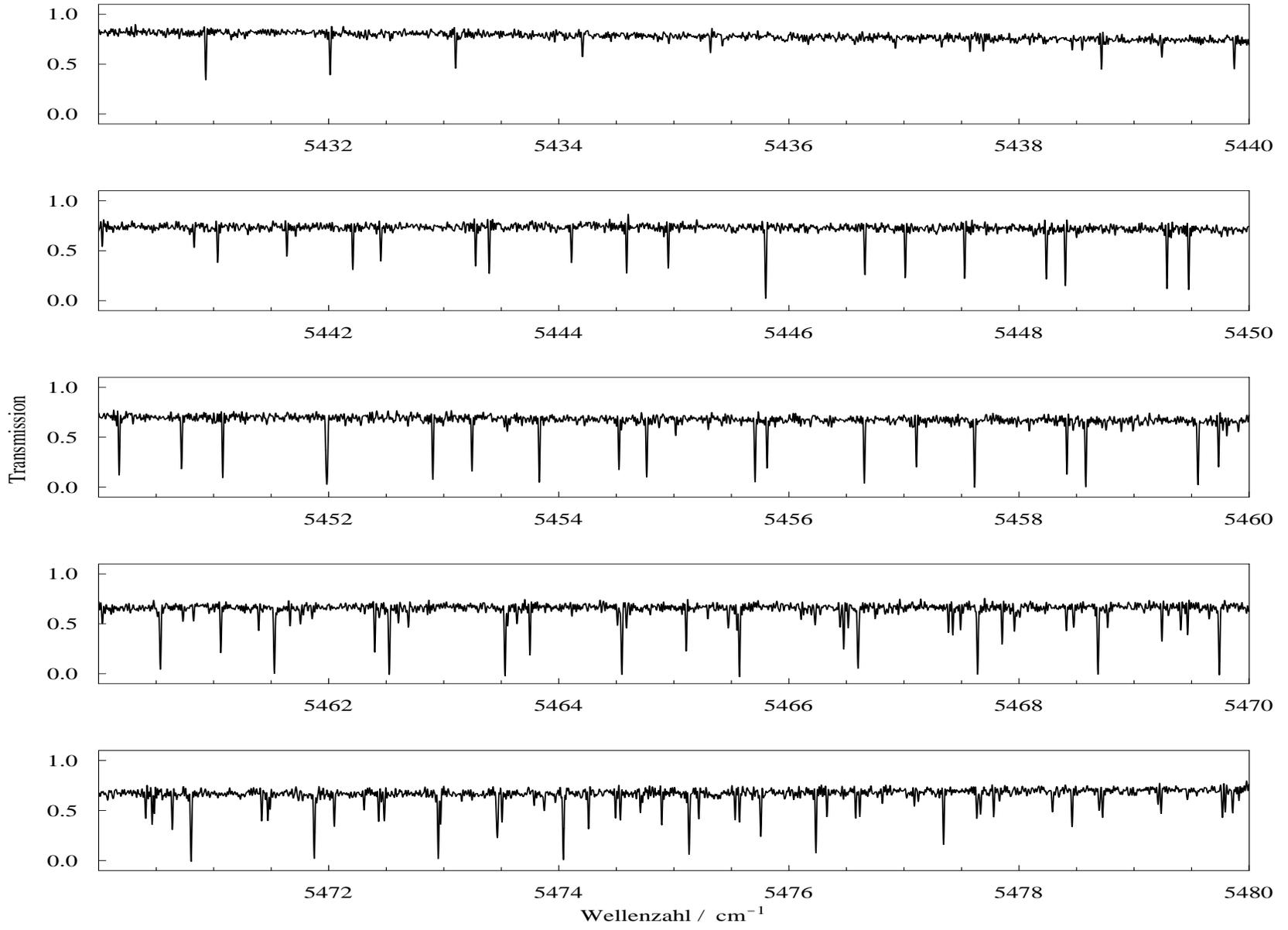


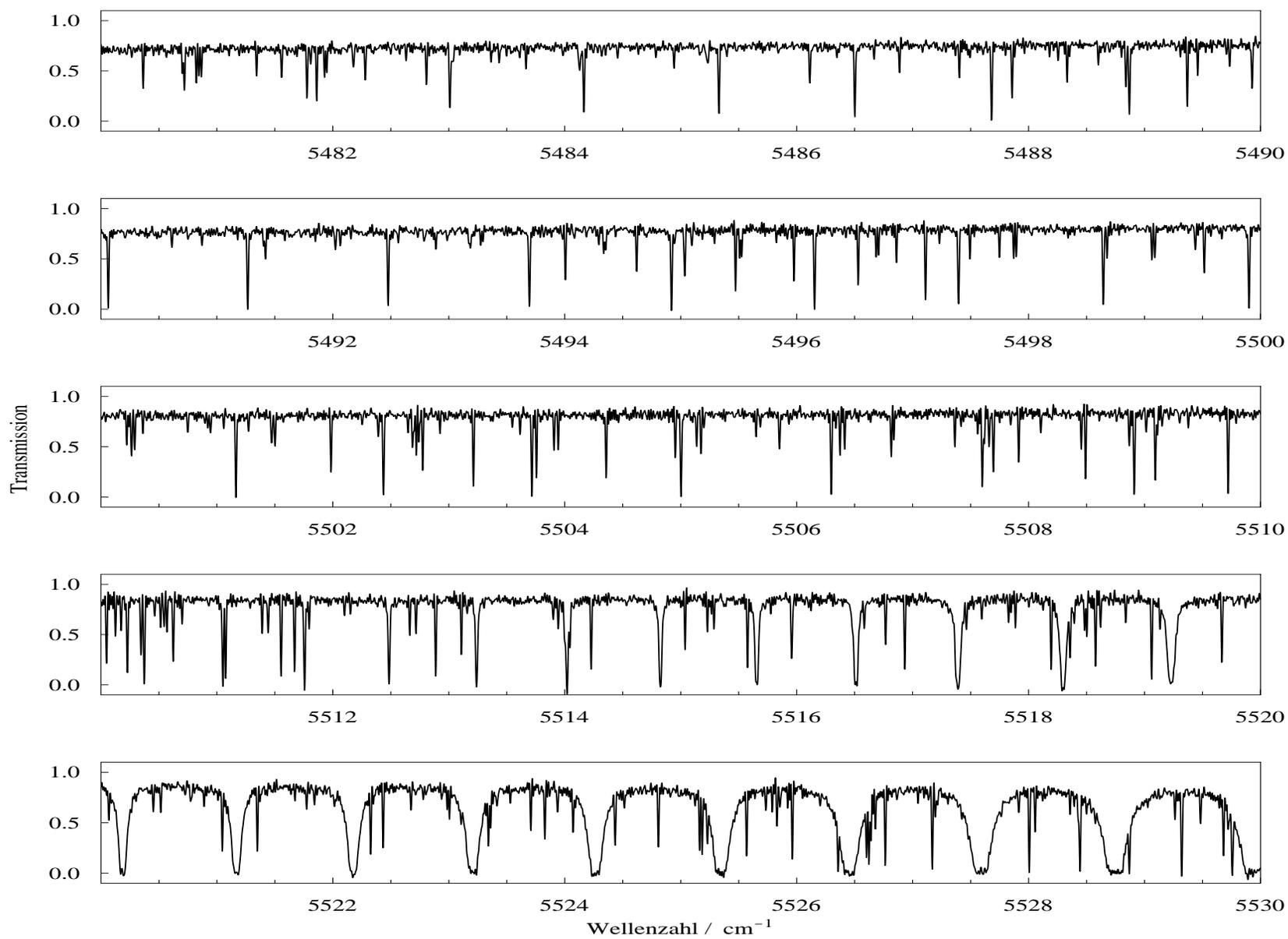


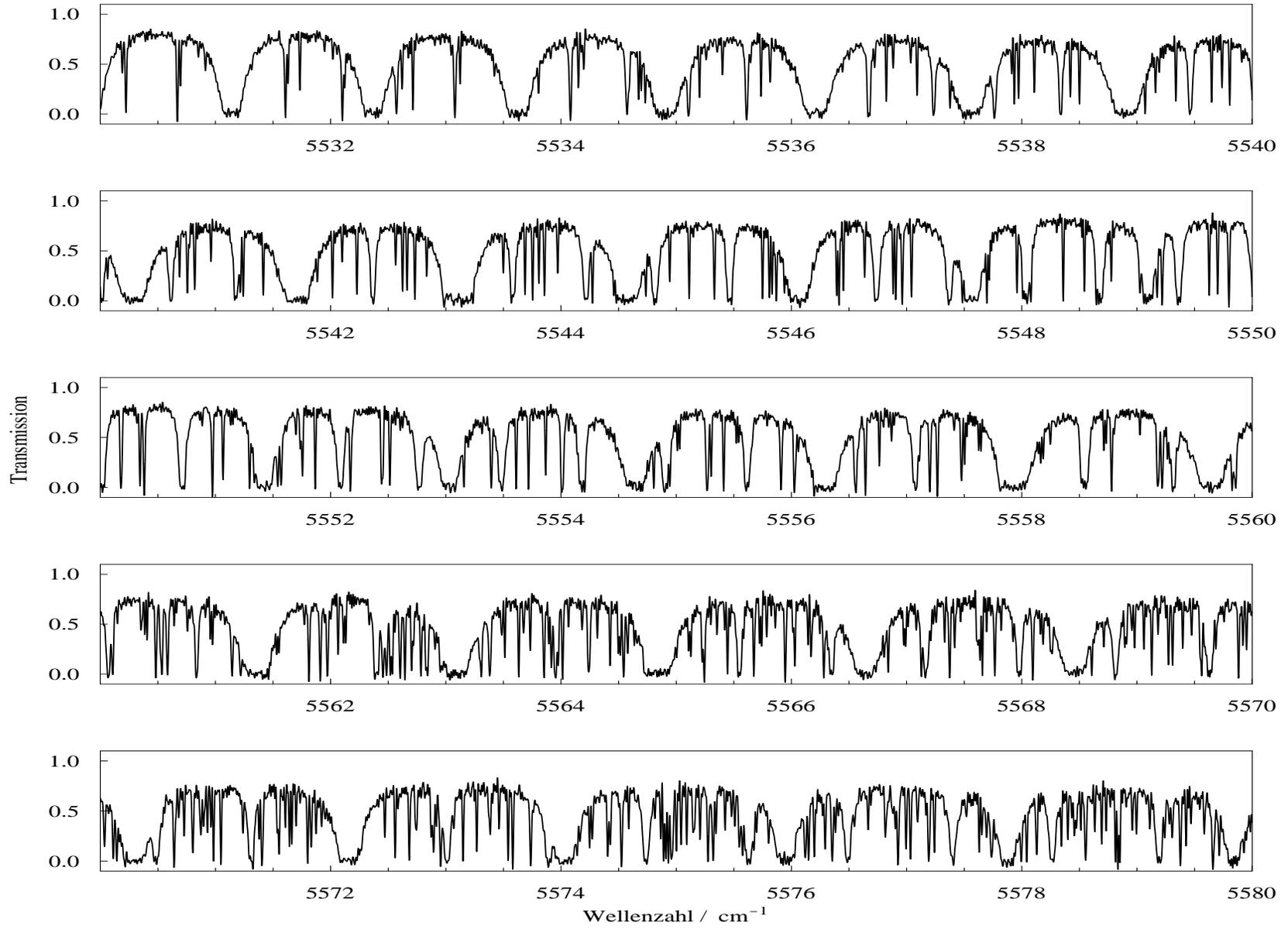


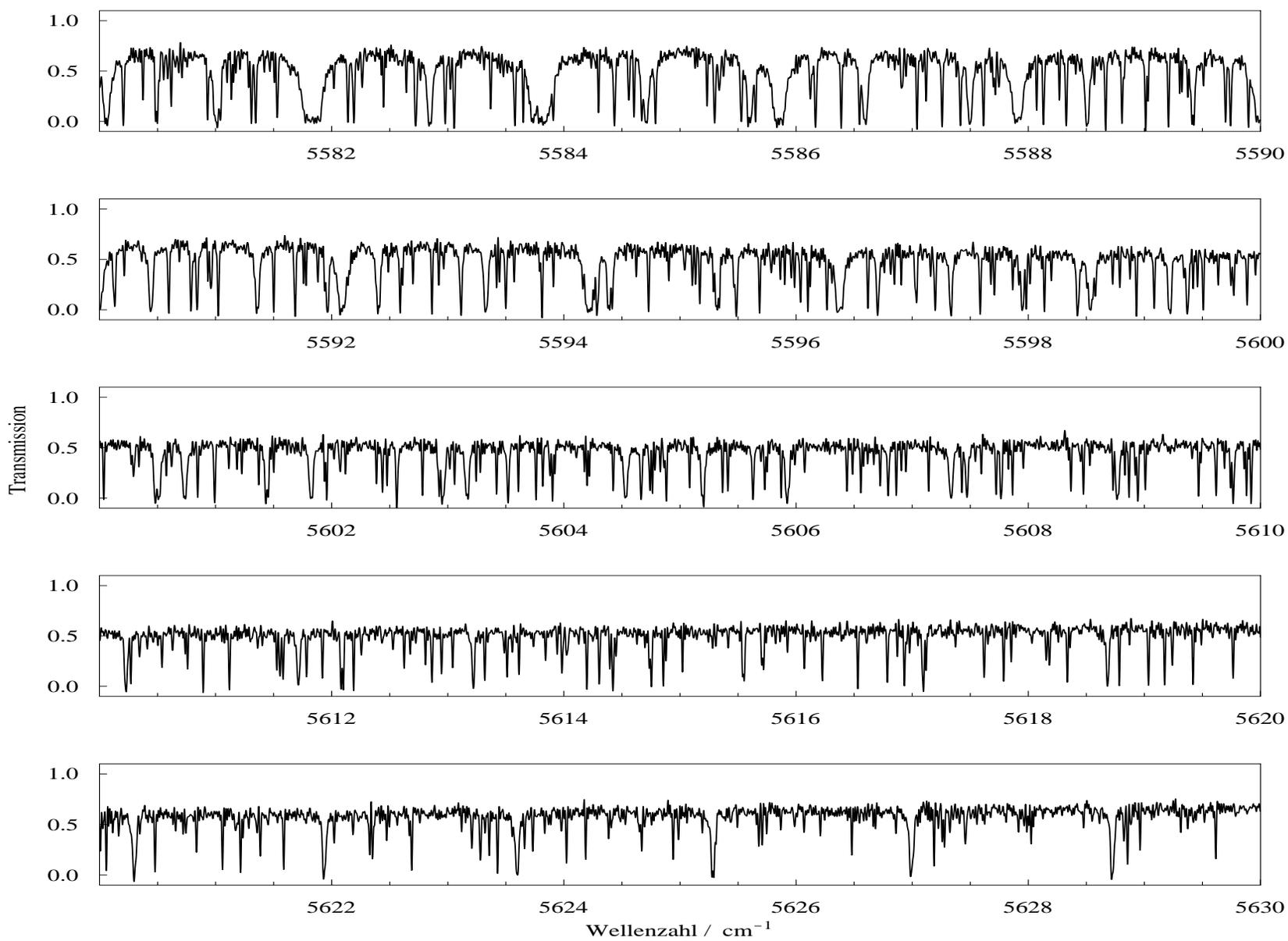
F DCP-Spektrum im Bereich 5380 – 5870 cm^{-1}

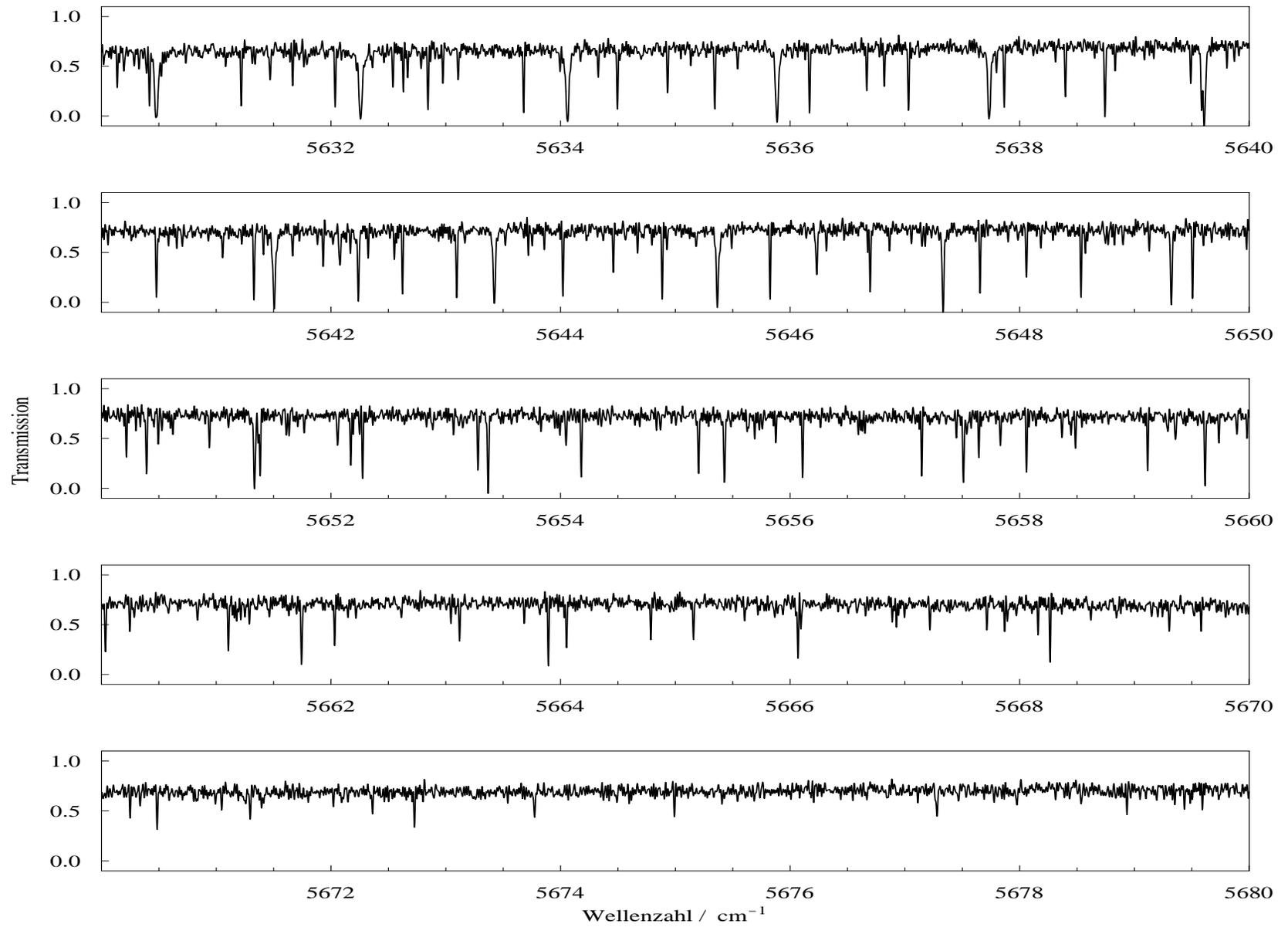


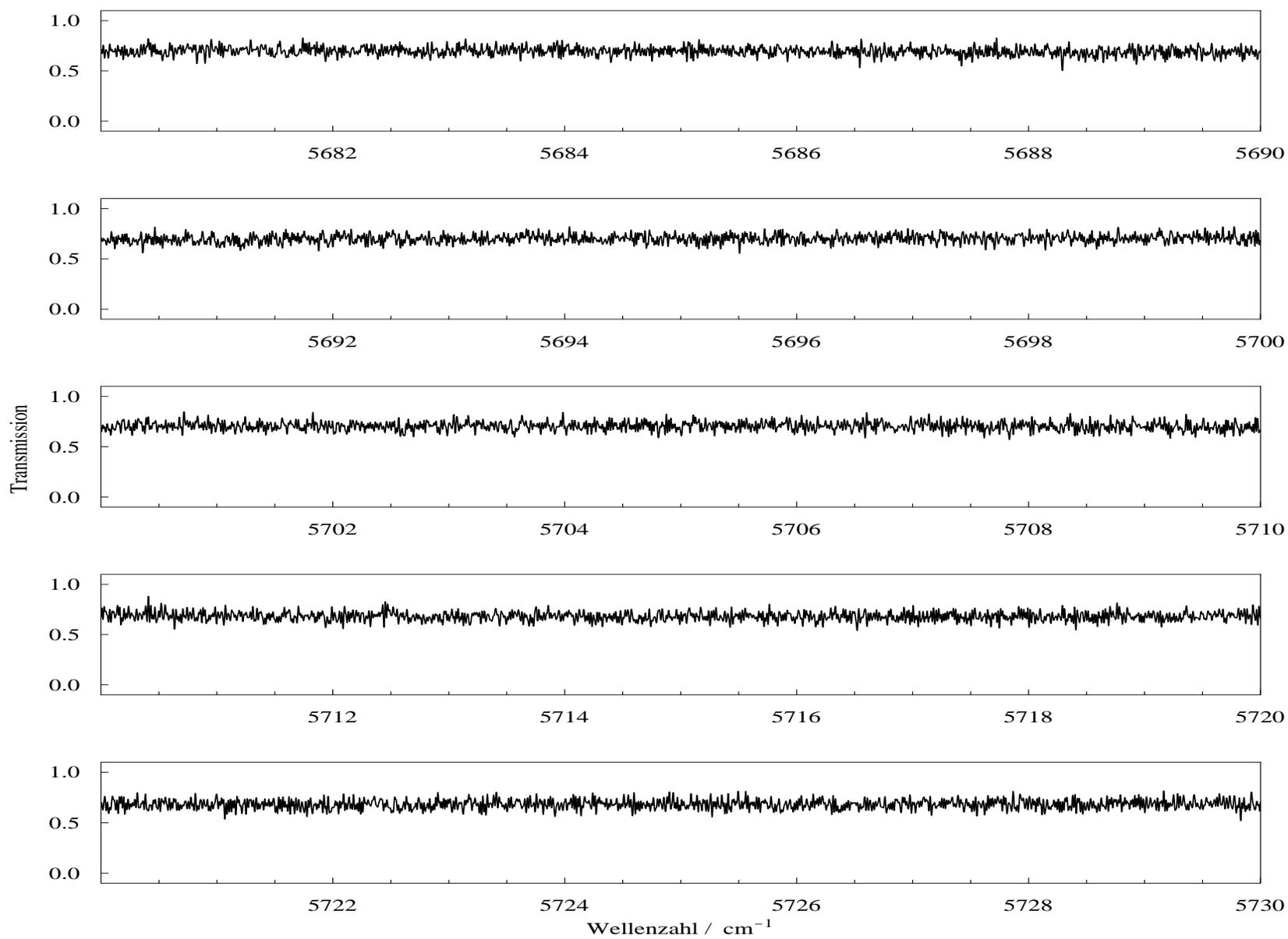


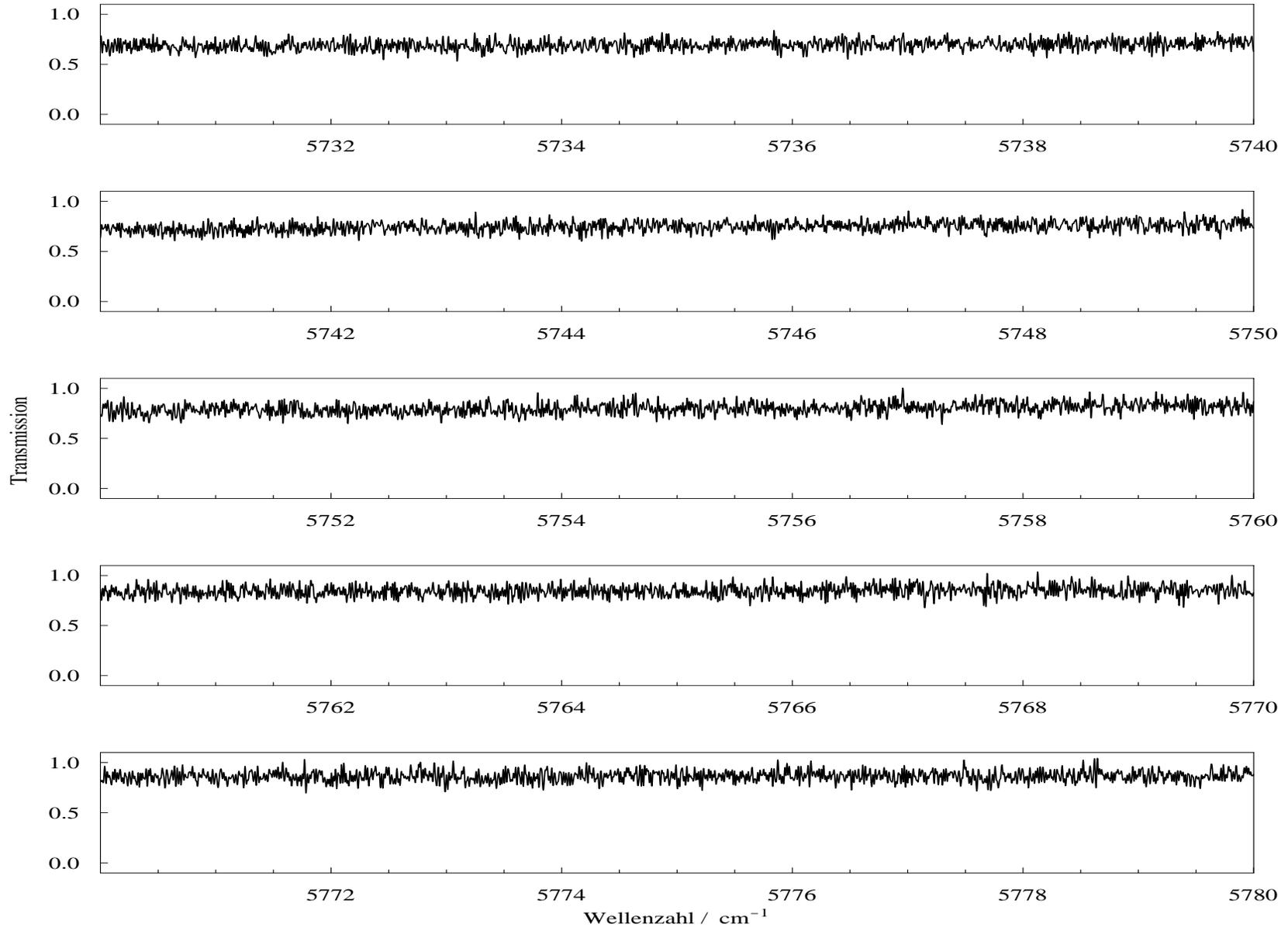


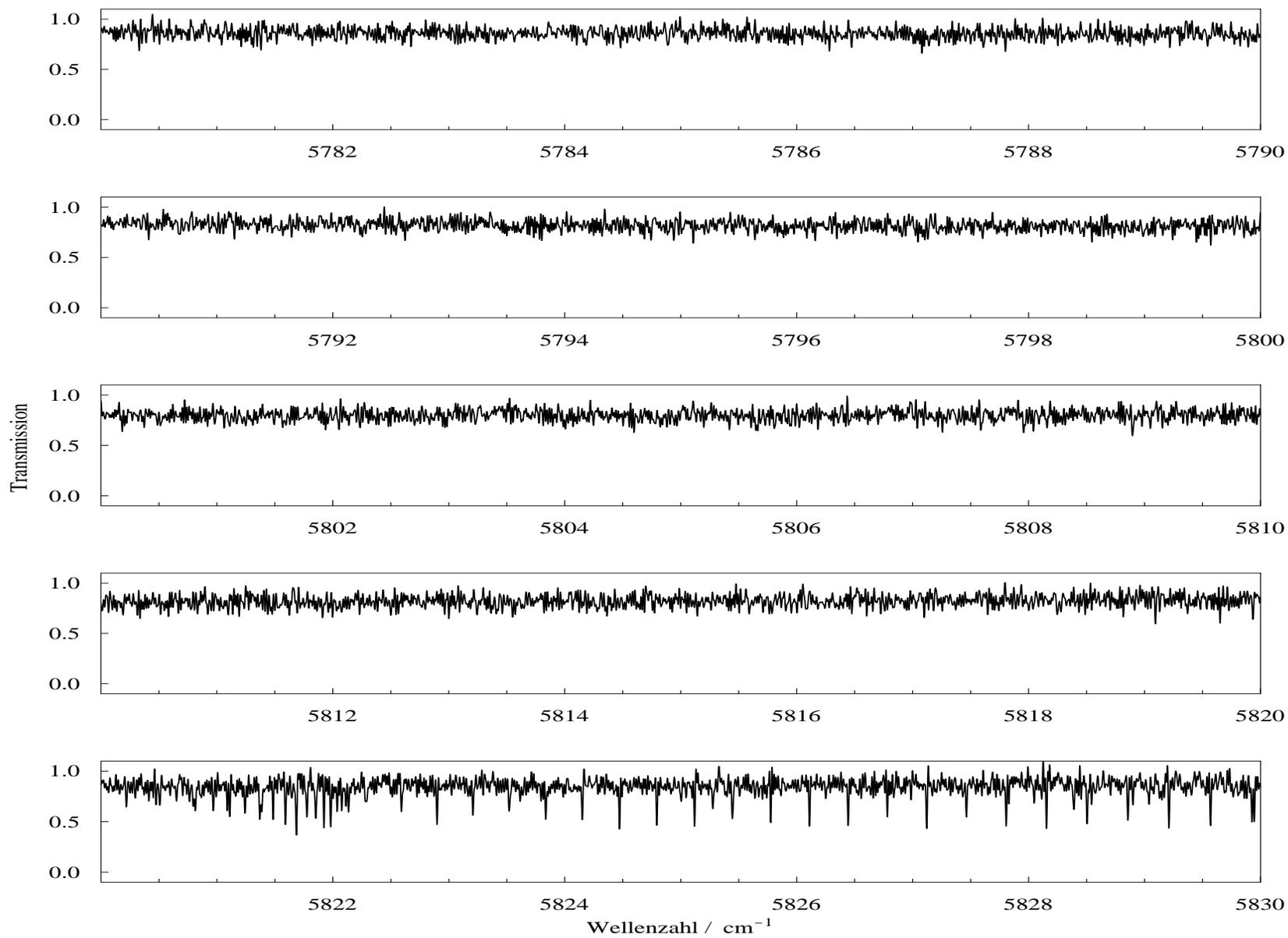


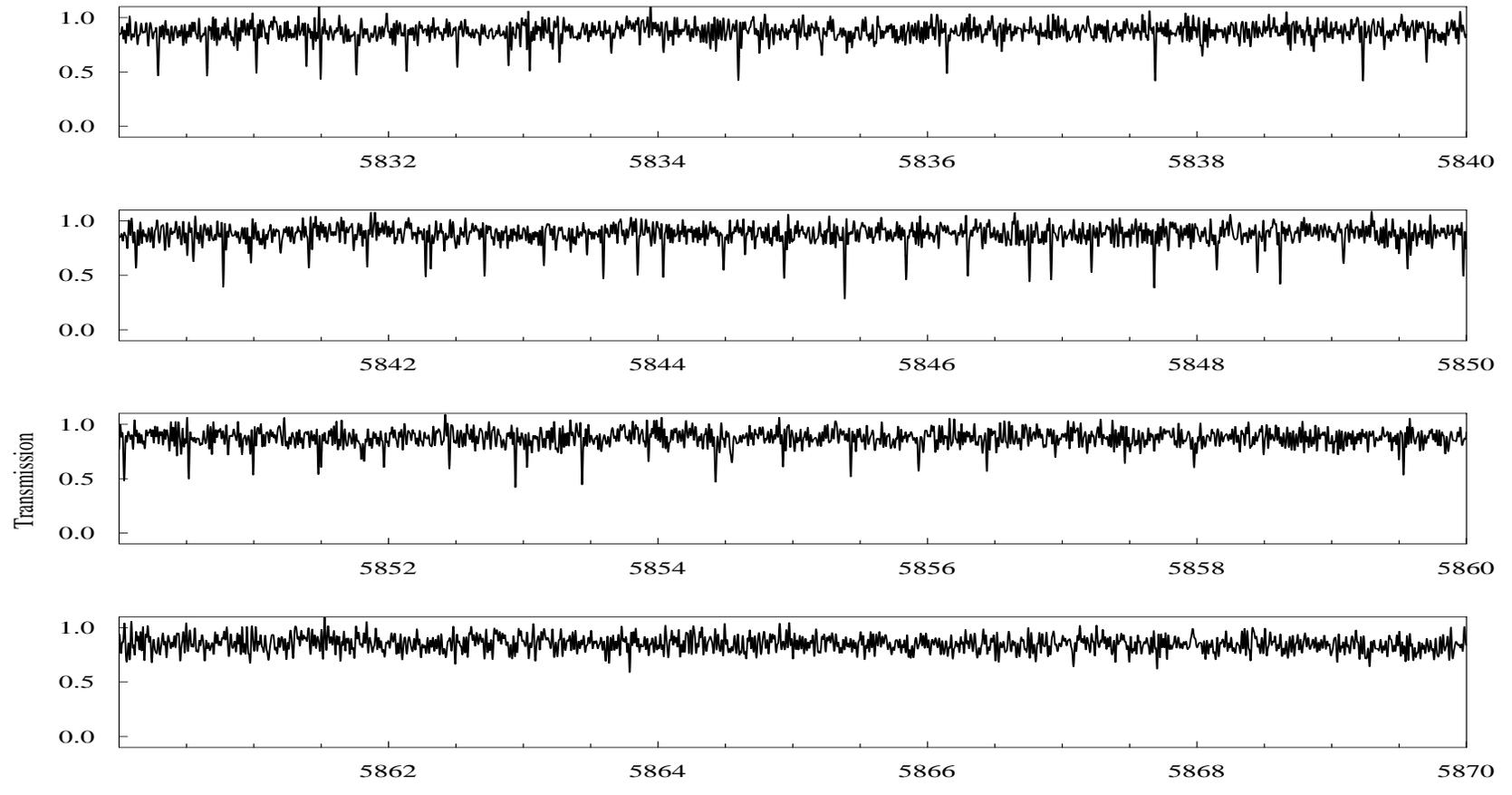






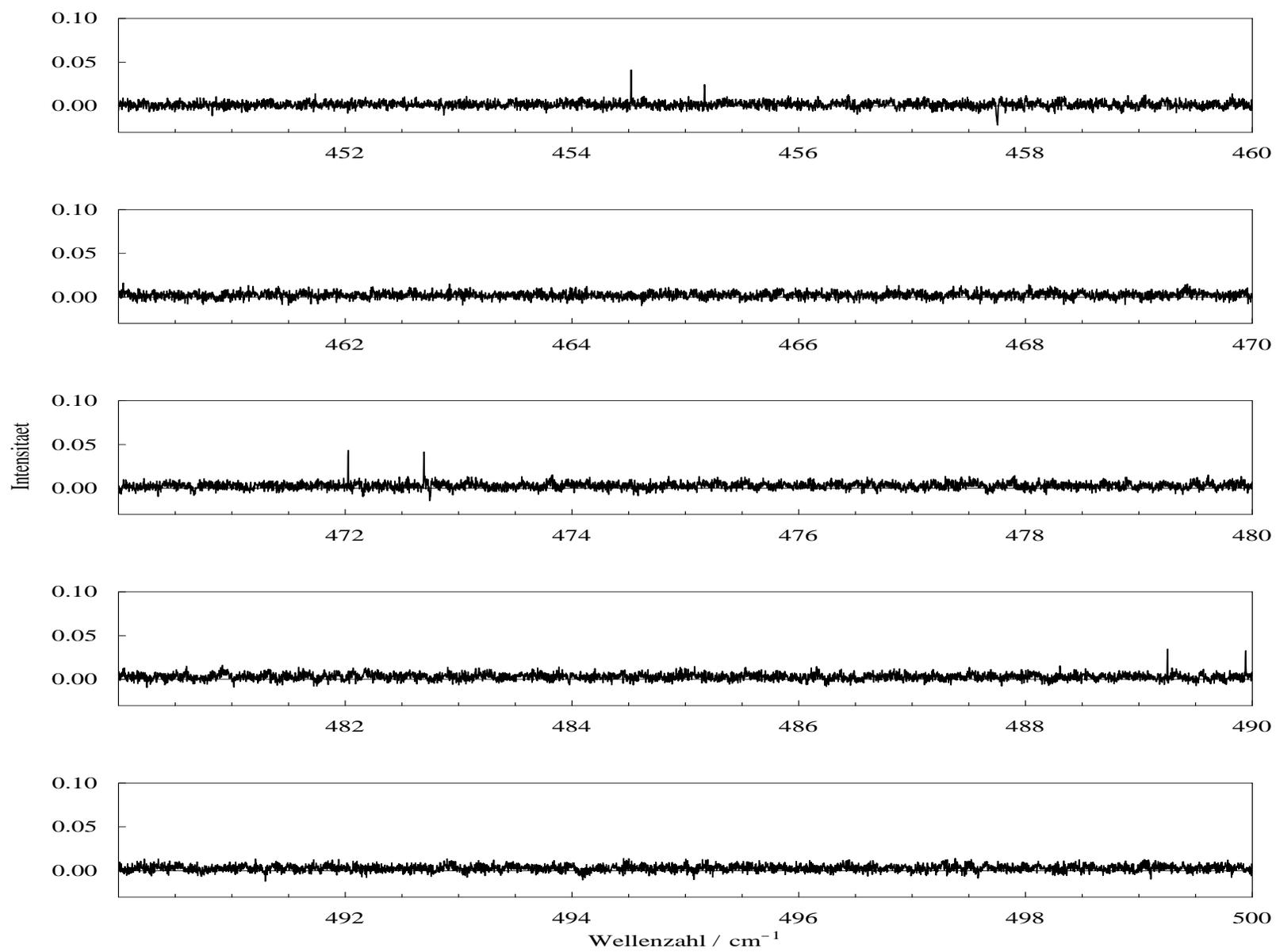


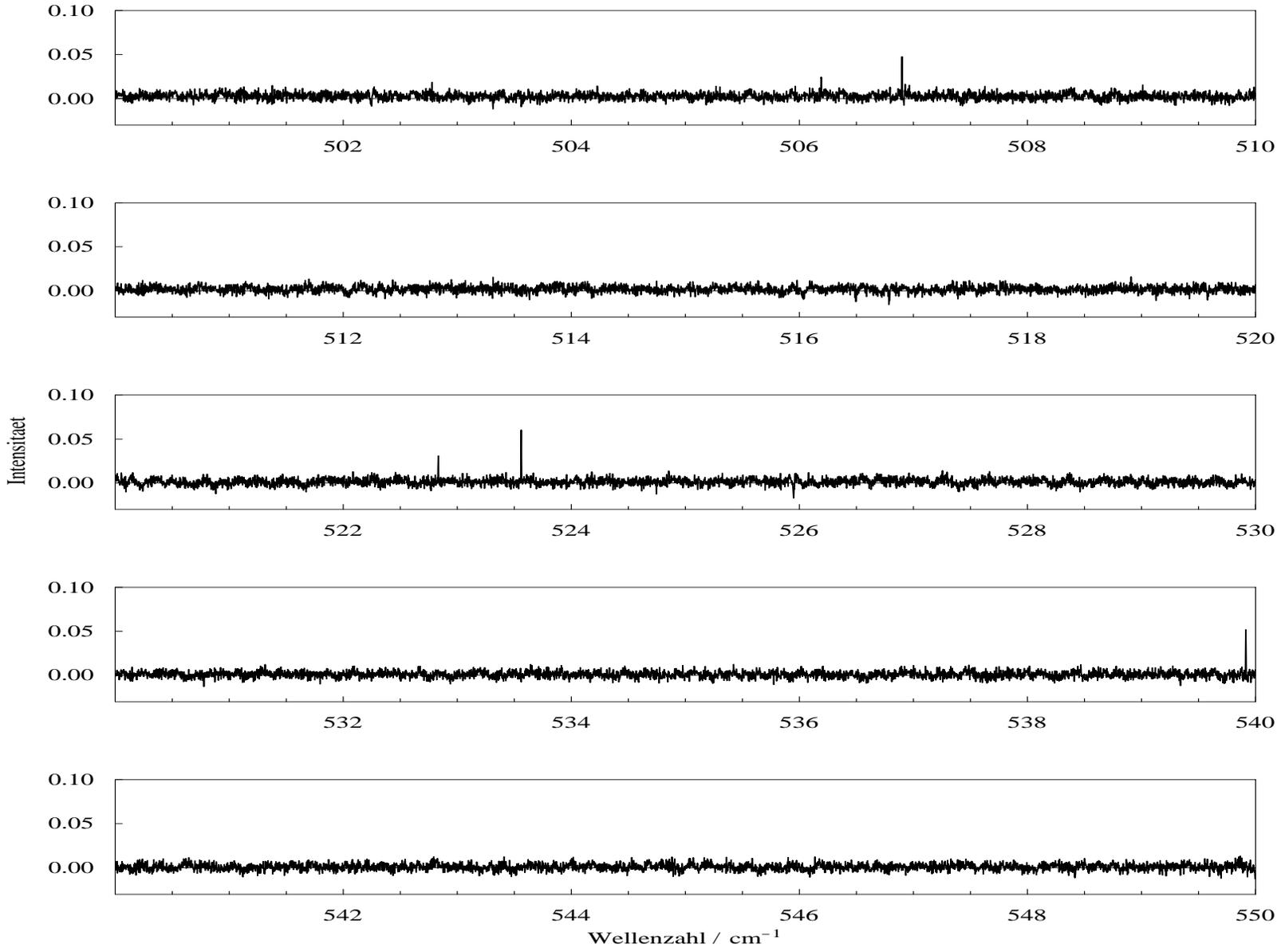


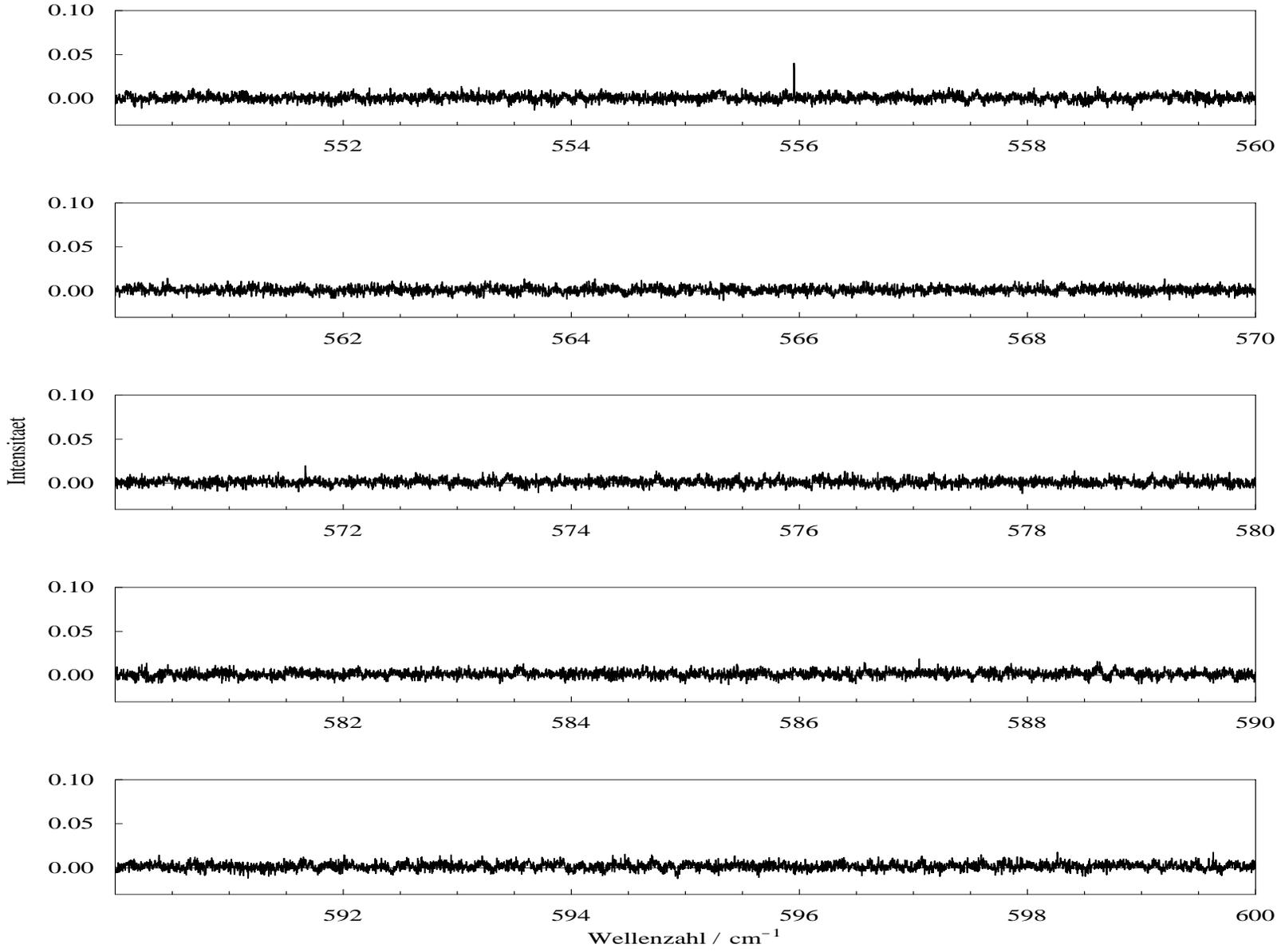


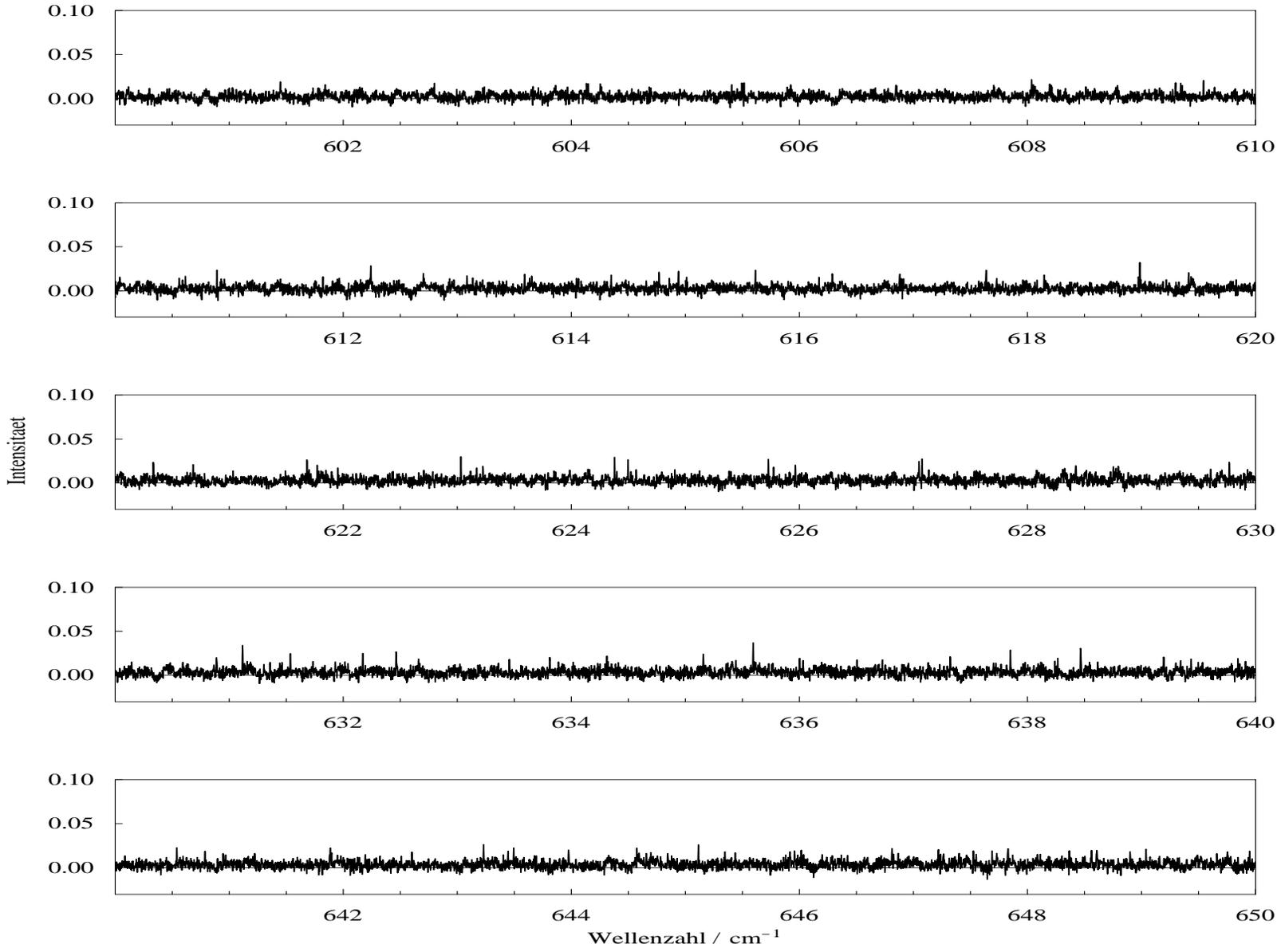
Anhang F

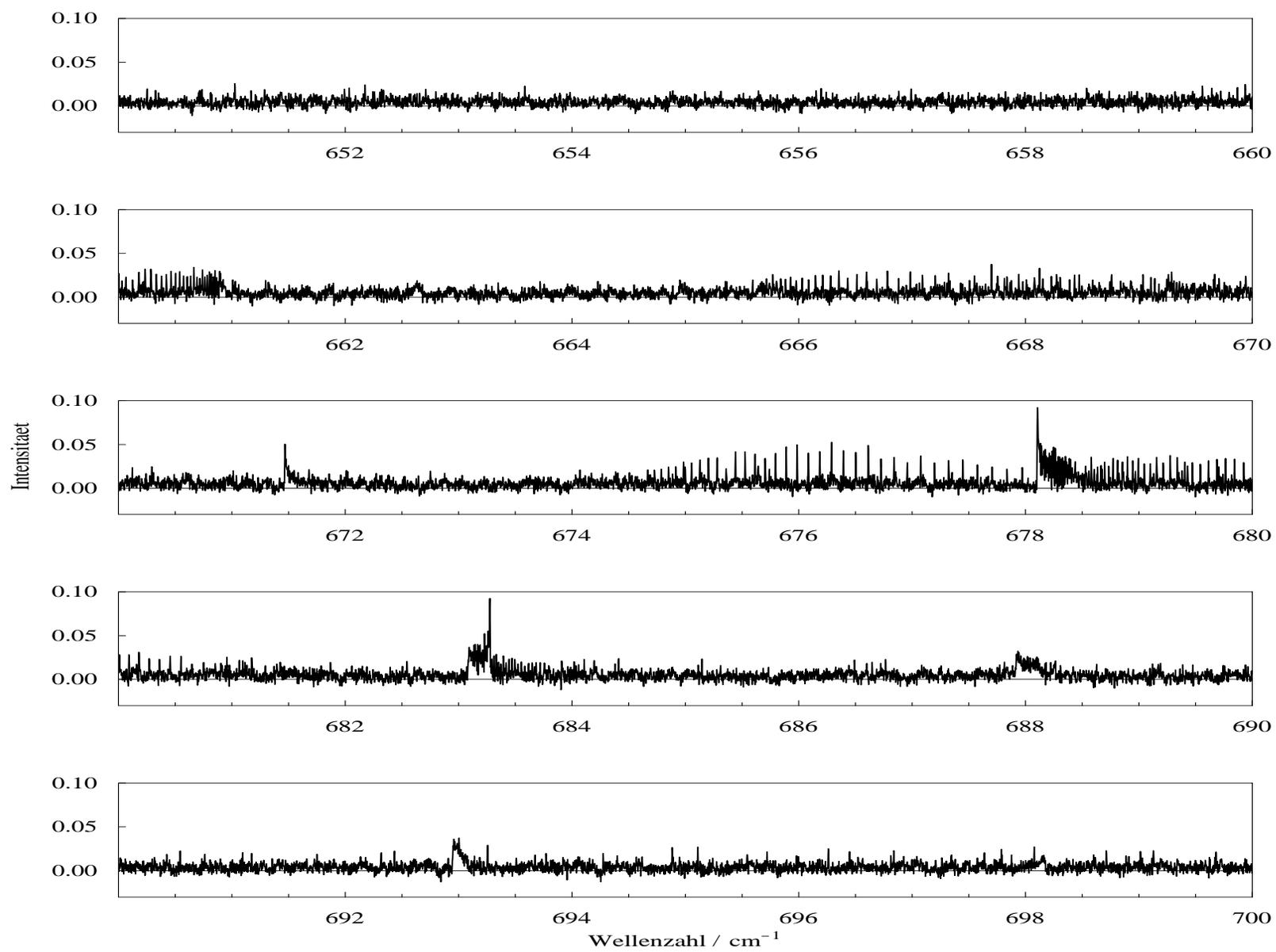
HCP-Emissions-Spektrum im Bereich von $450 - 900 \text{ cm}^{-1}$

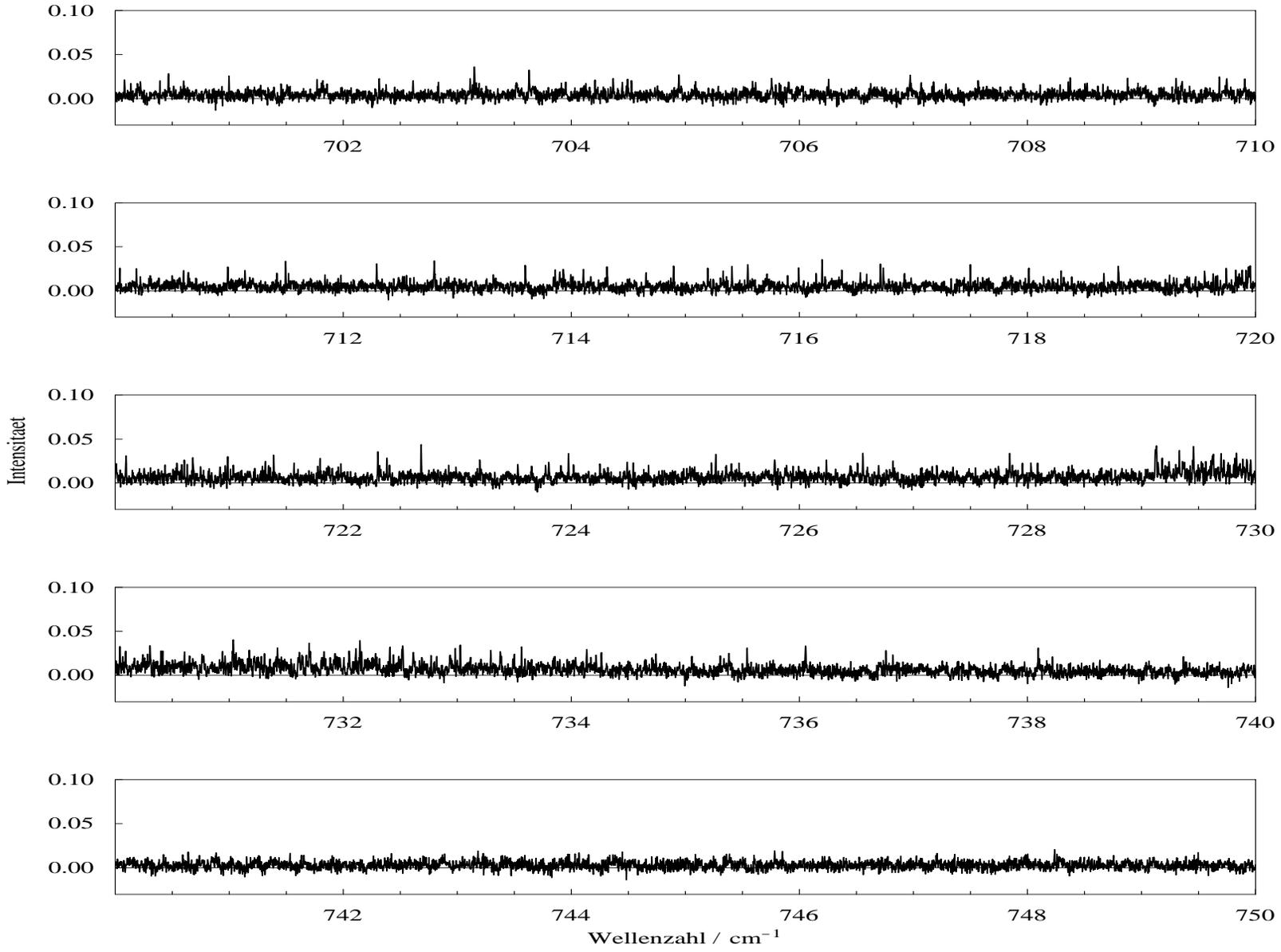


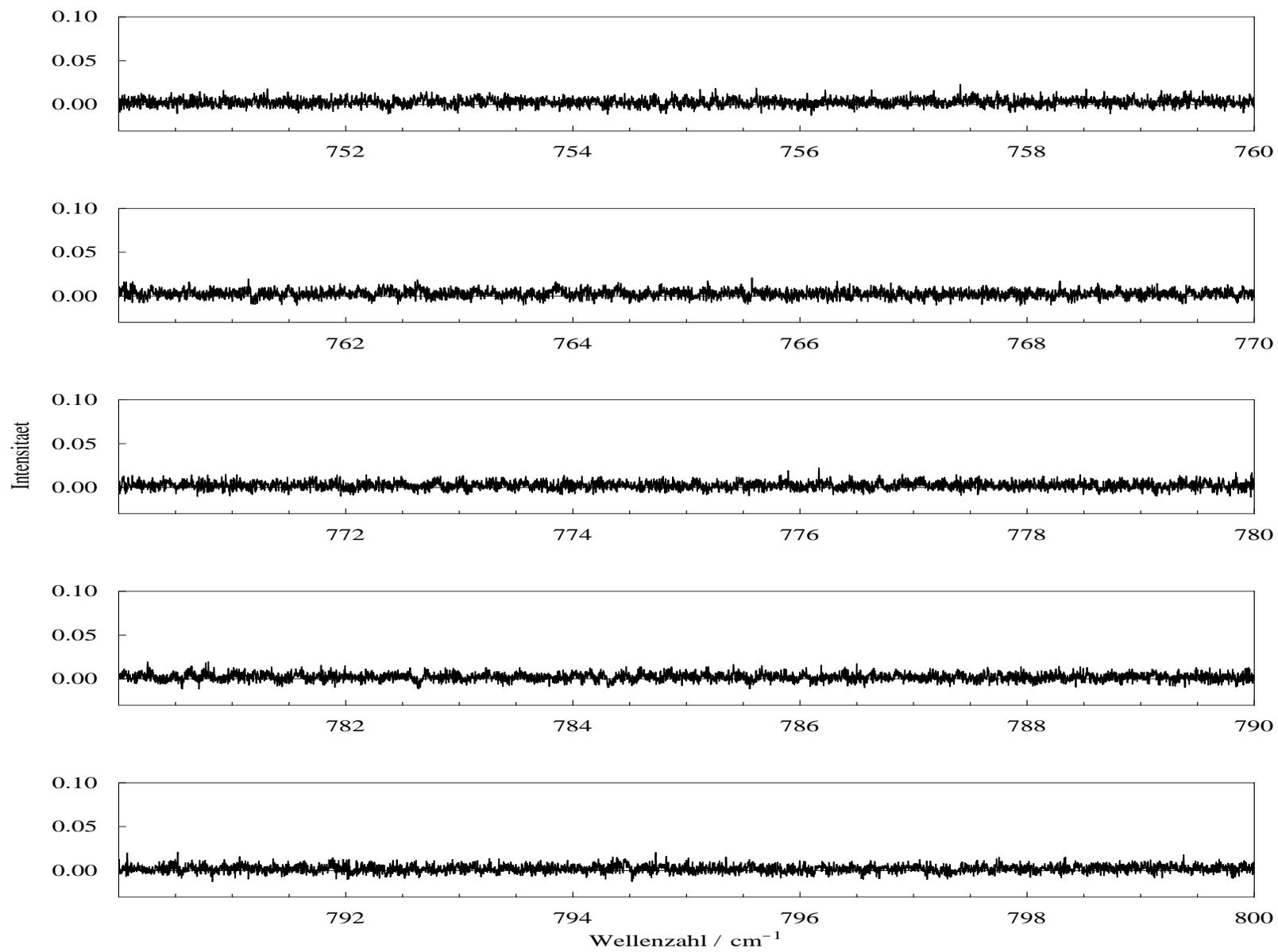


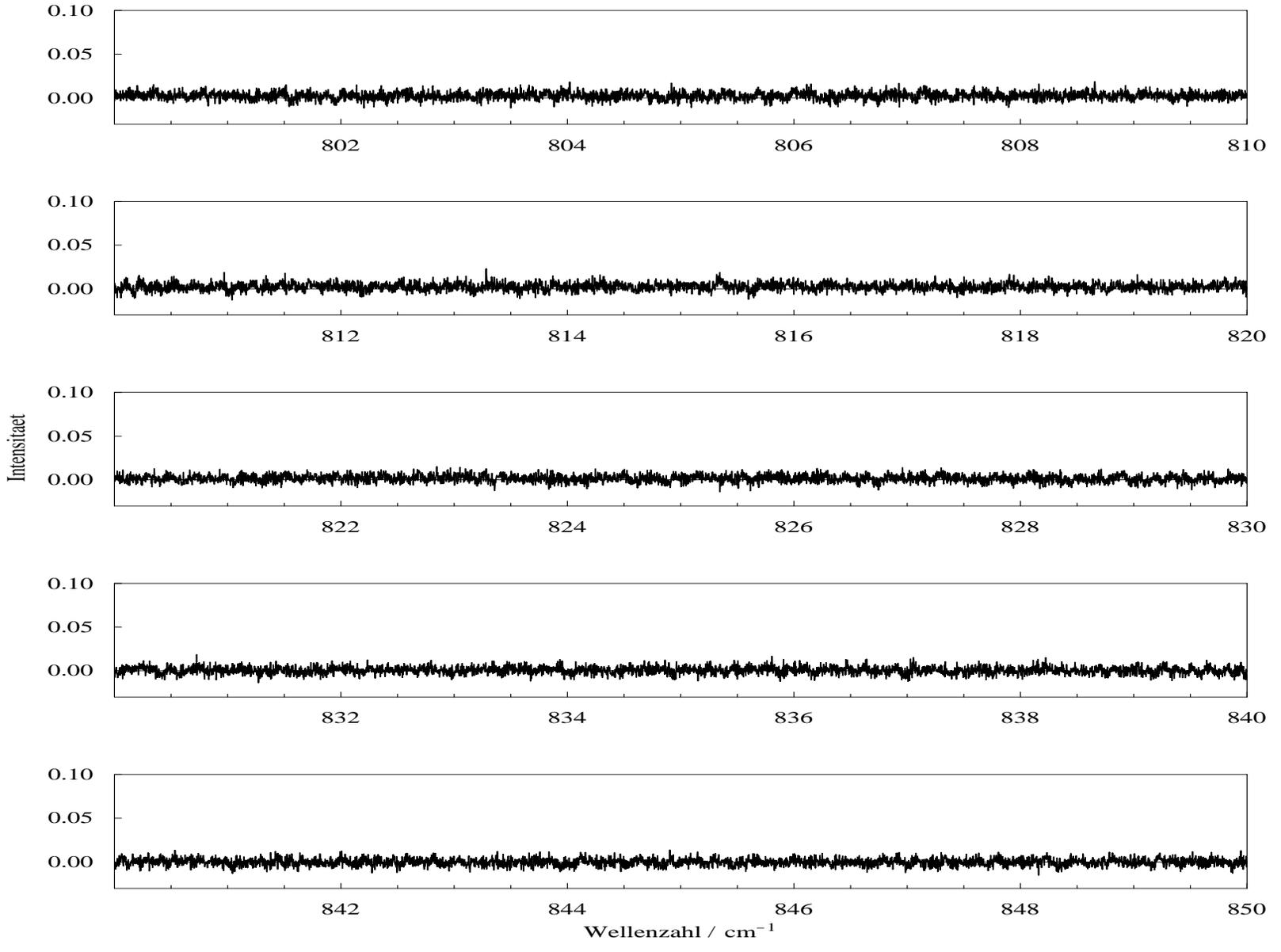


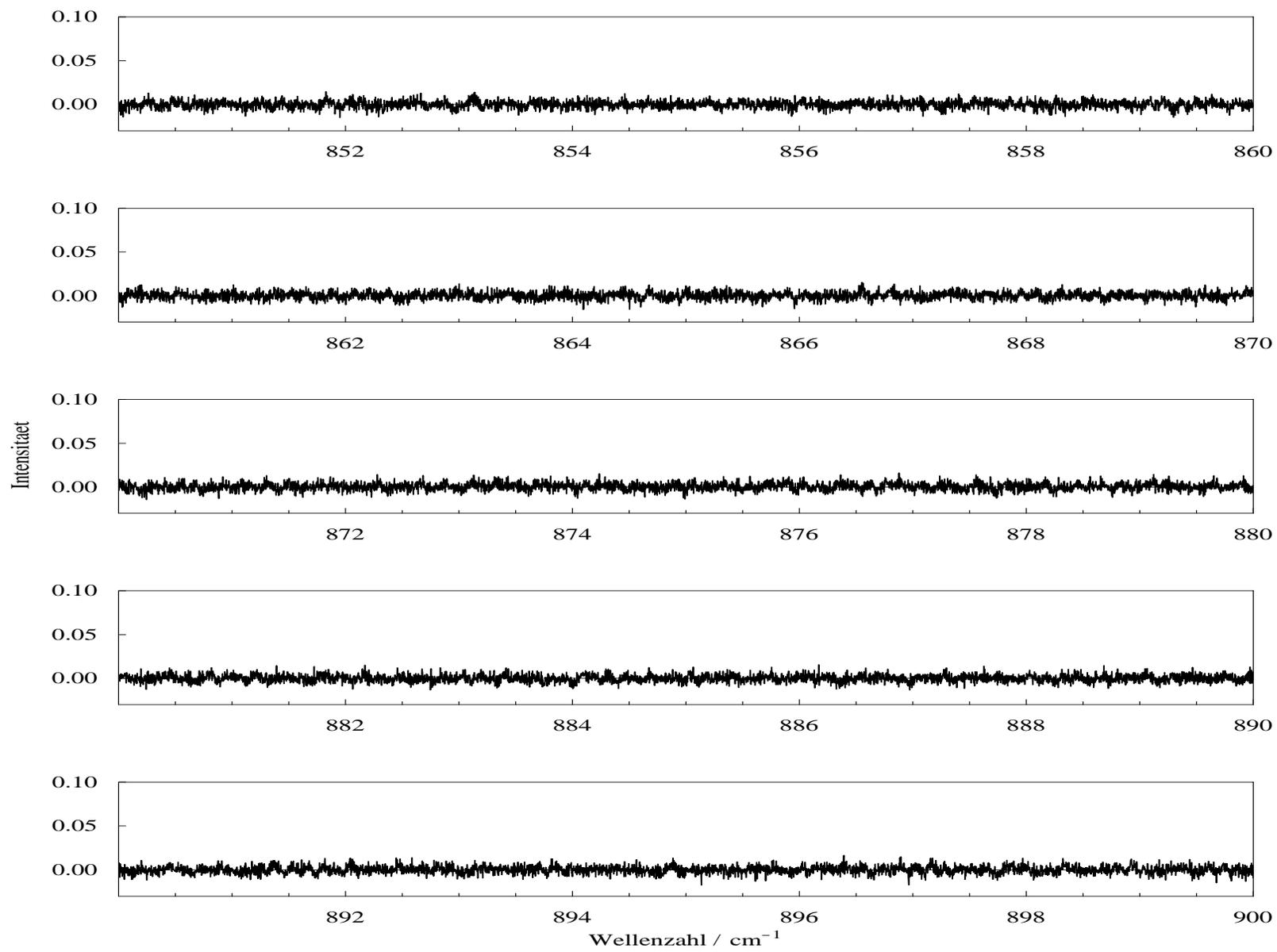








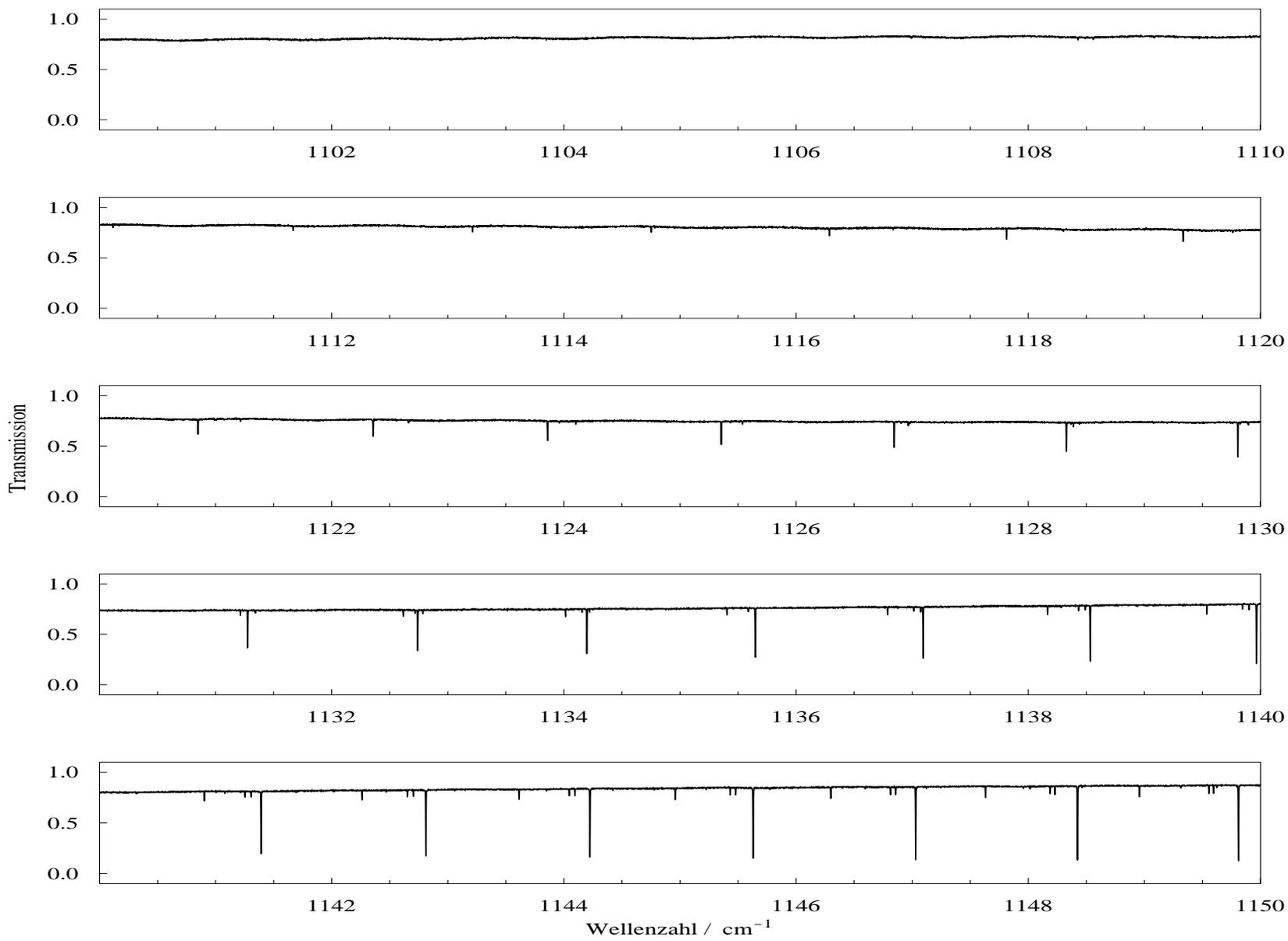


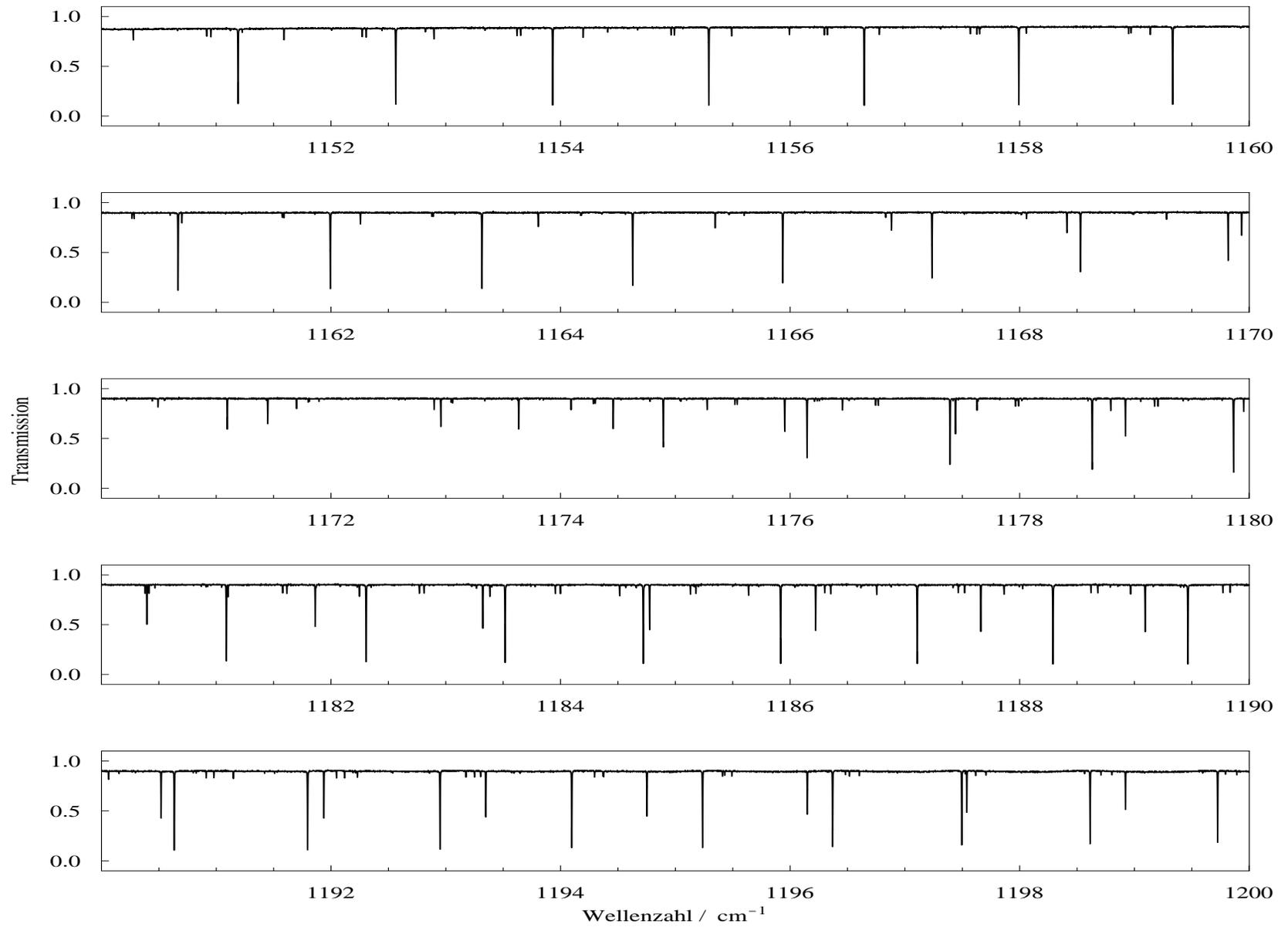


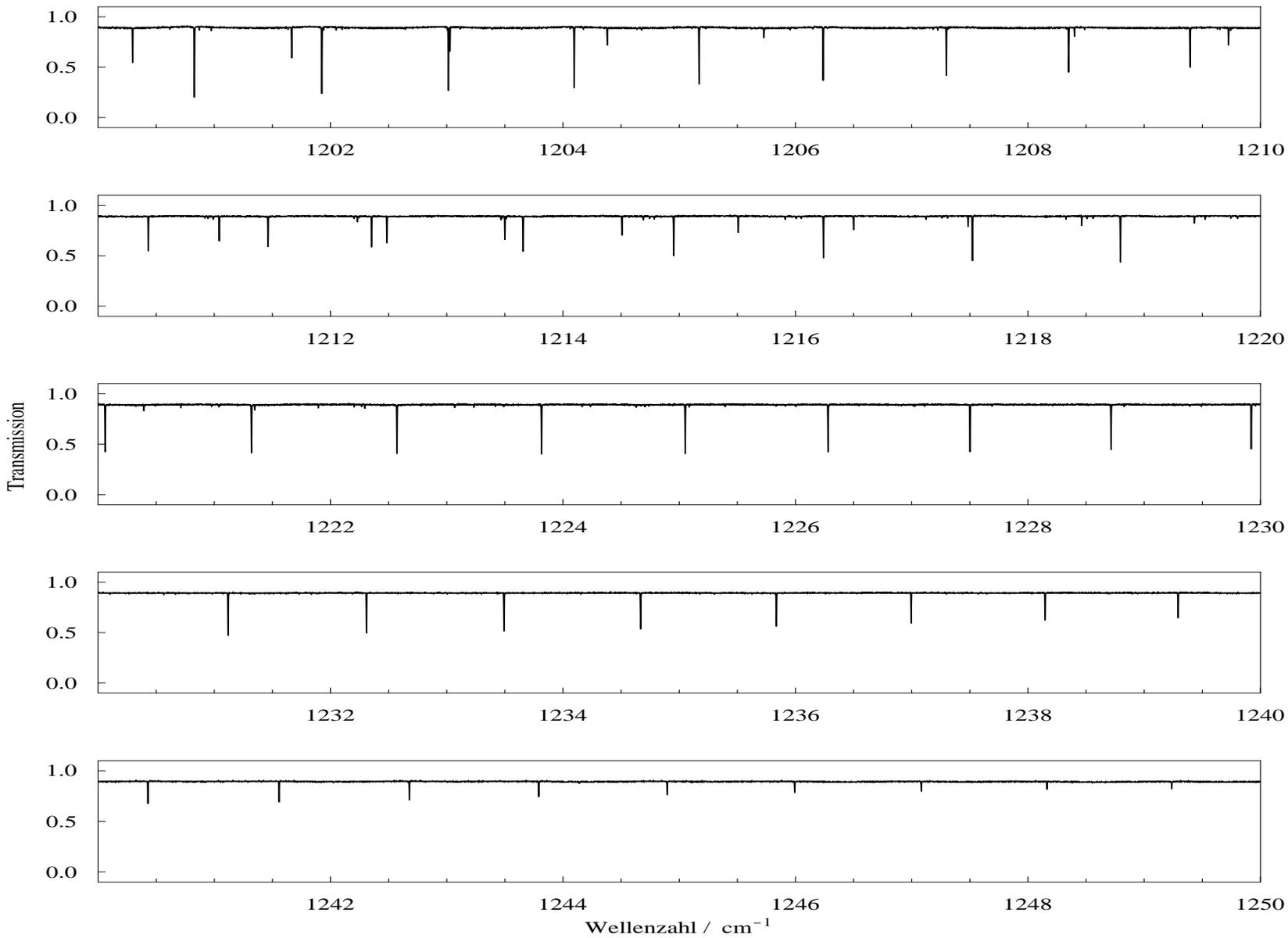
Anhang G

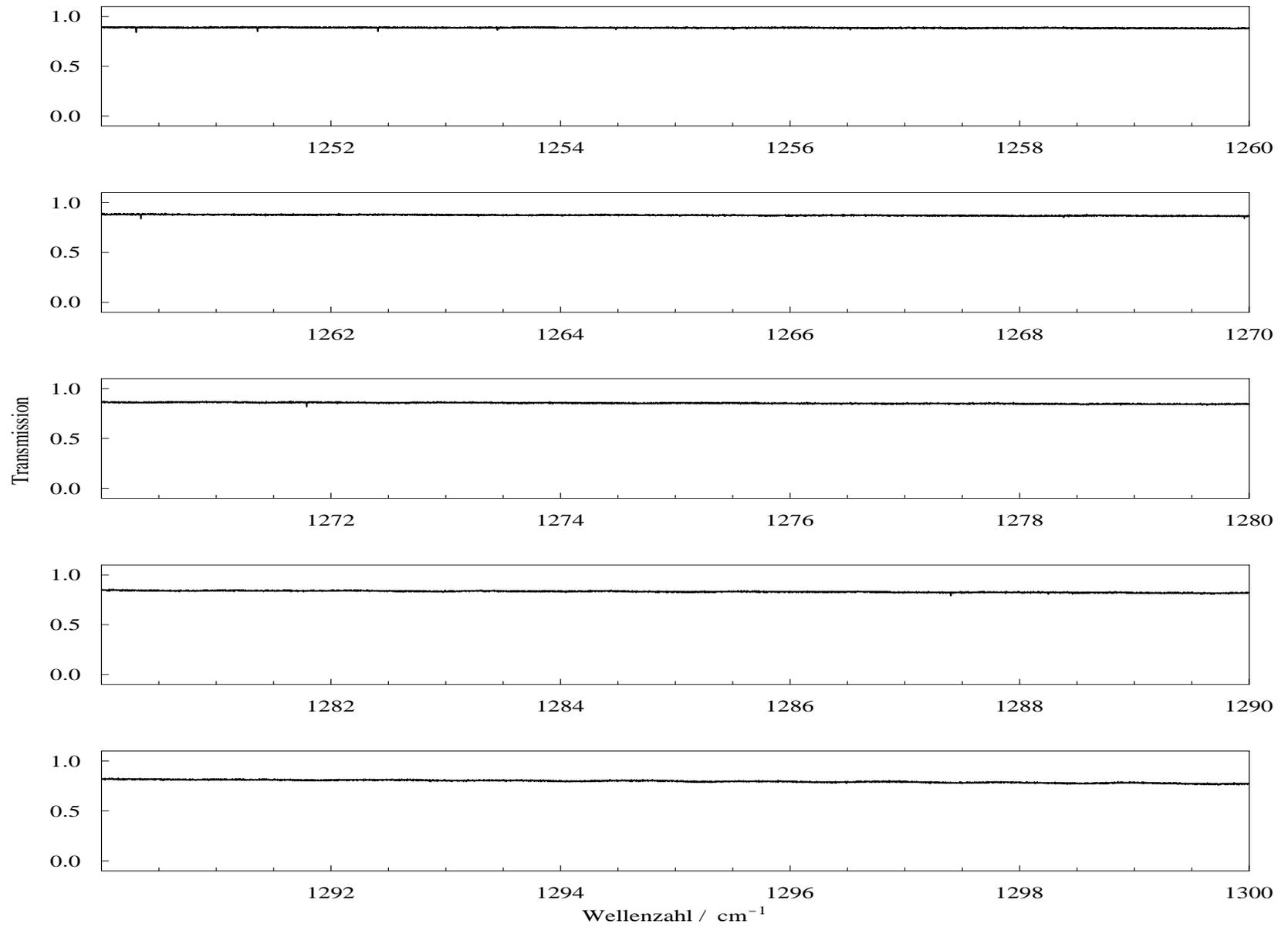
FT-IR-Infrarotspektren von HBS

A HBS-Spektrum im Bereich $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

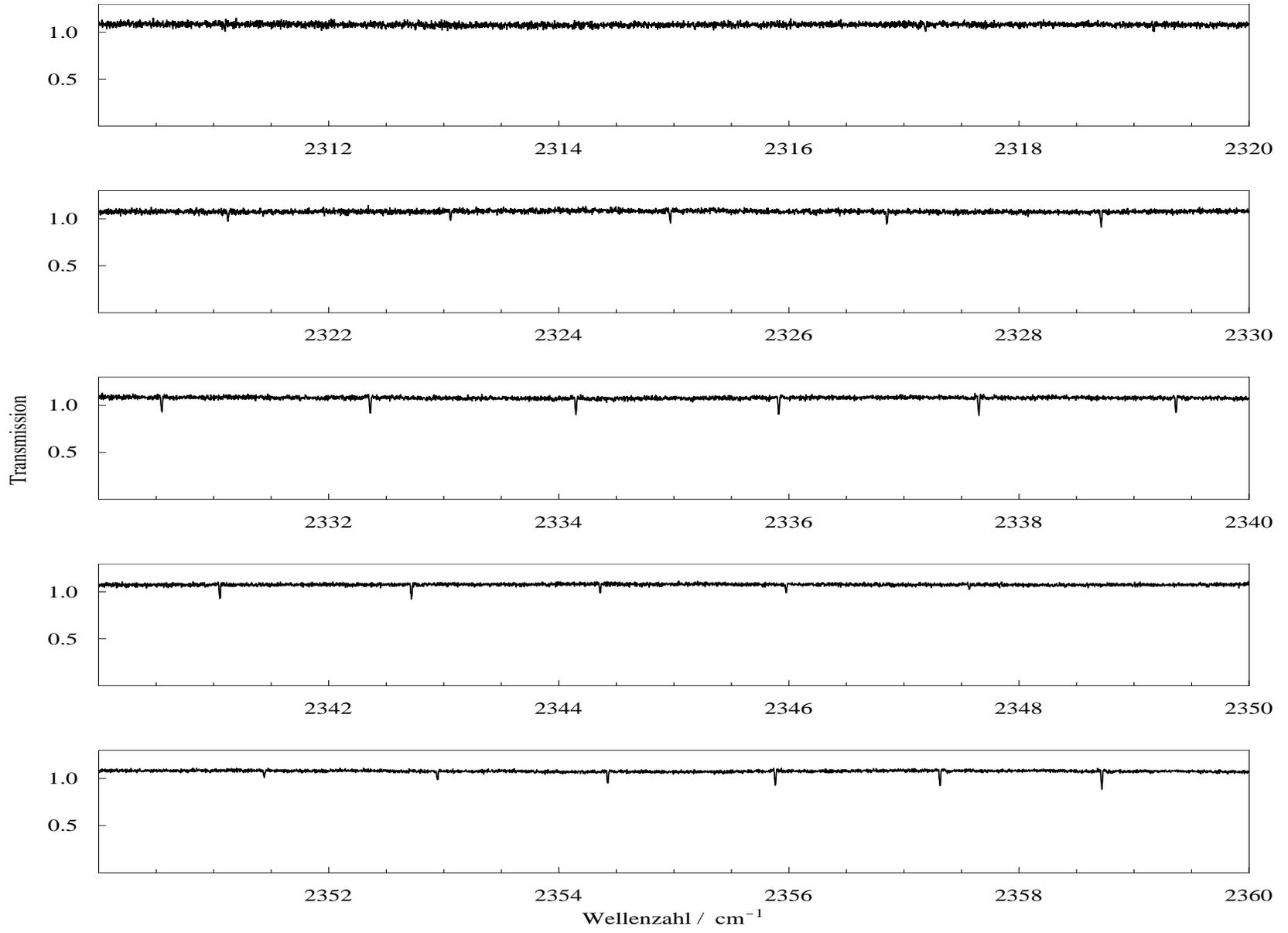


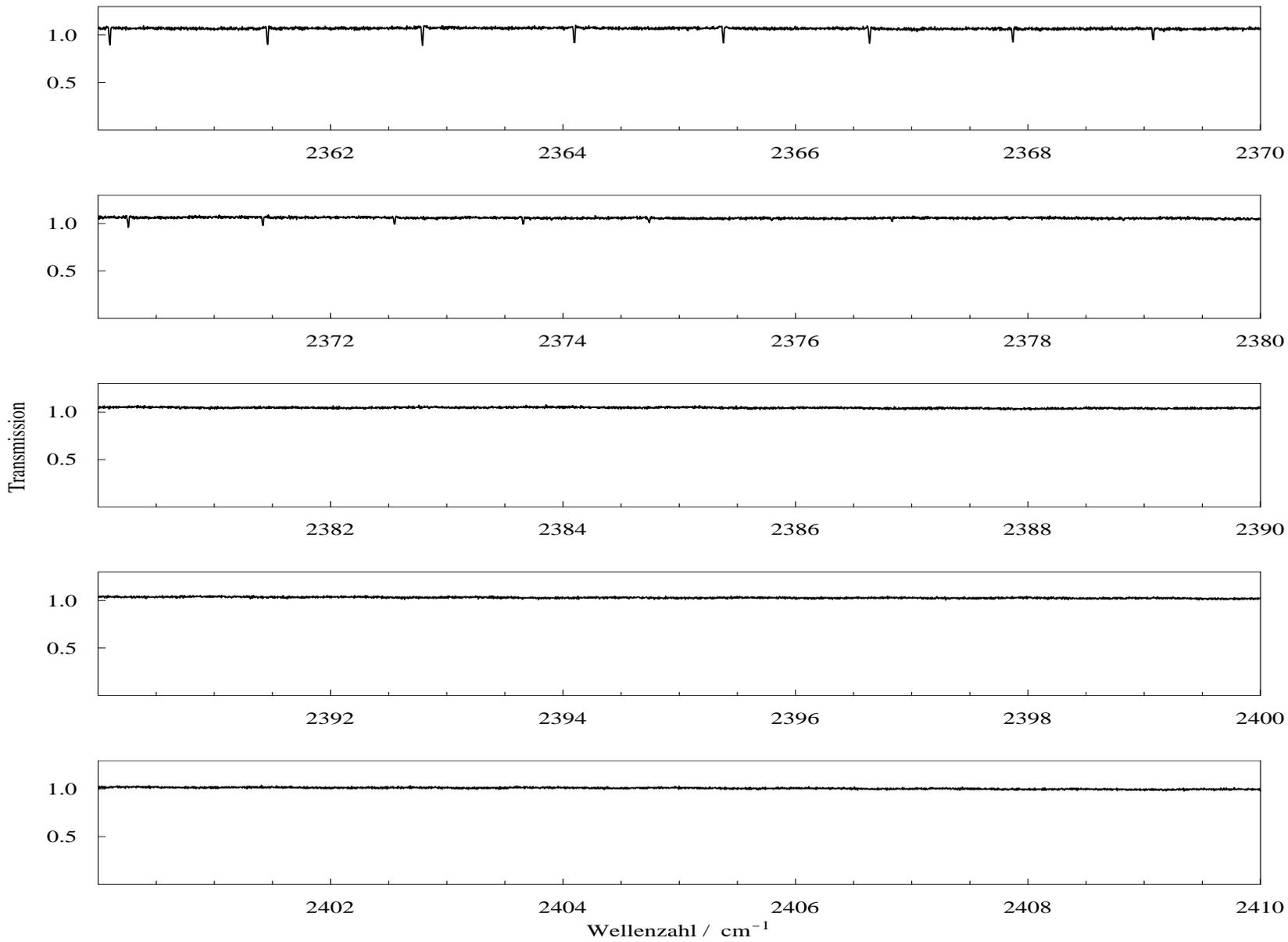


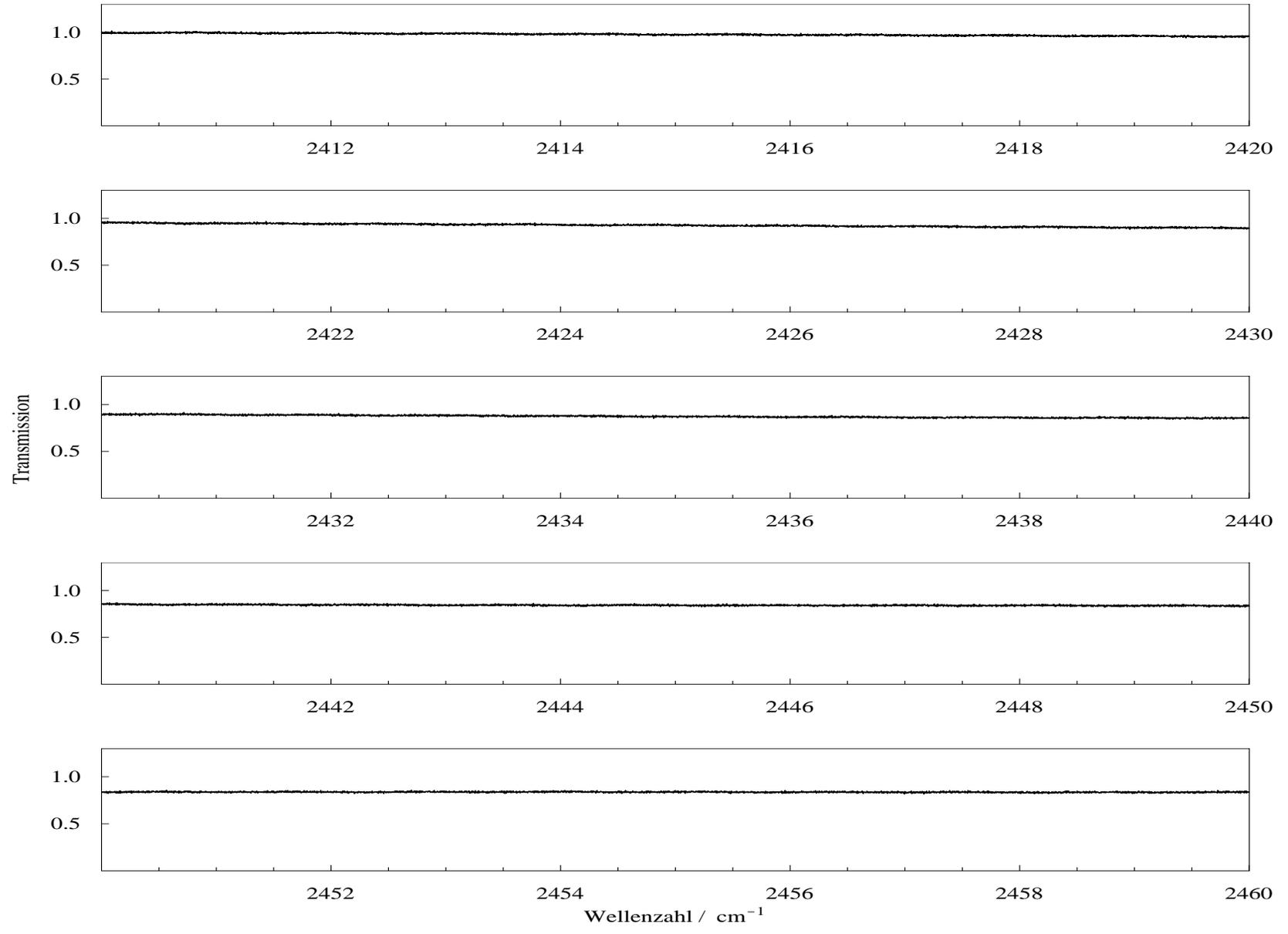


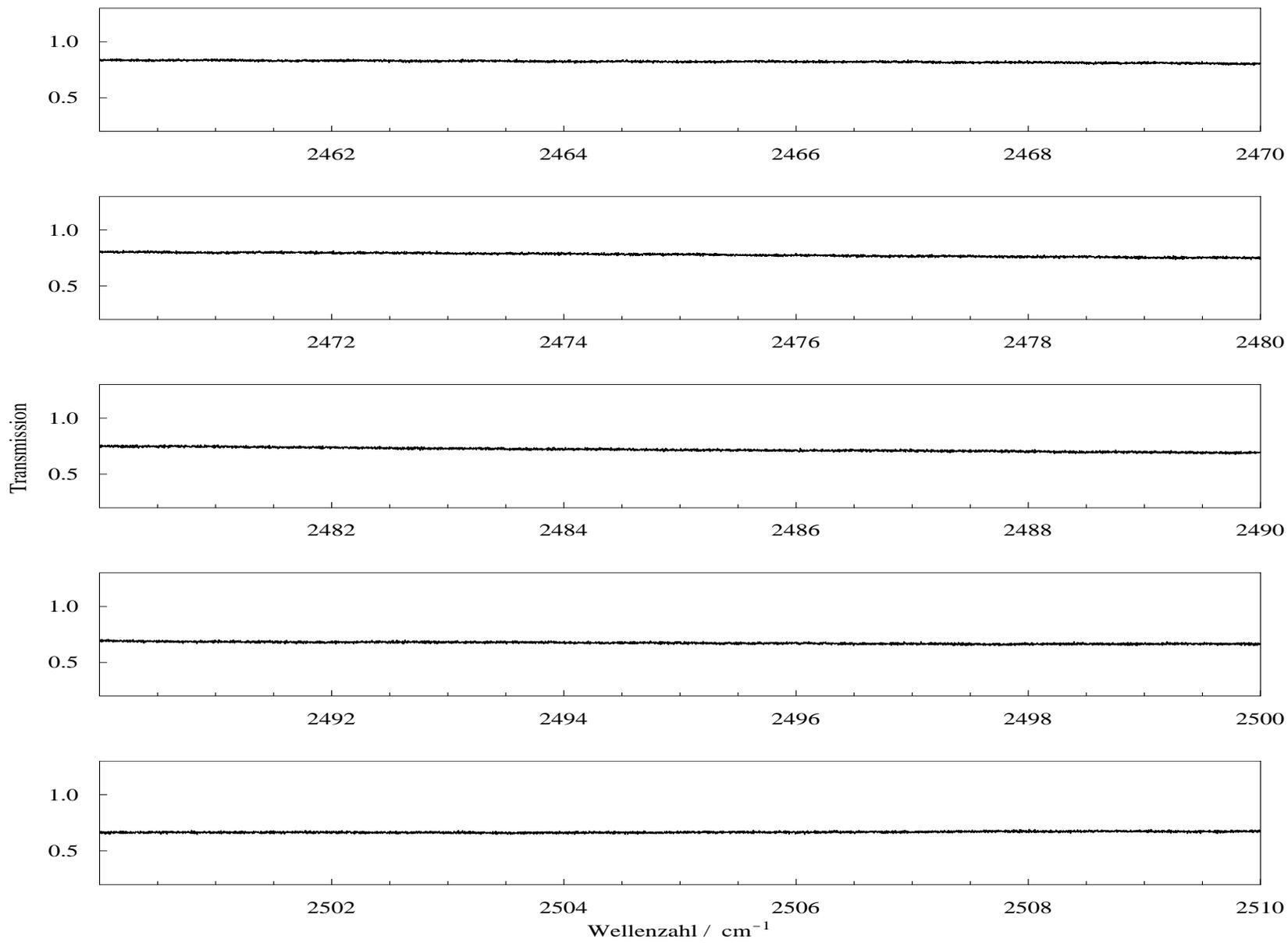


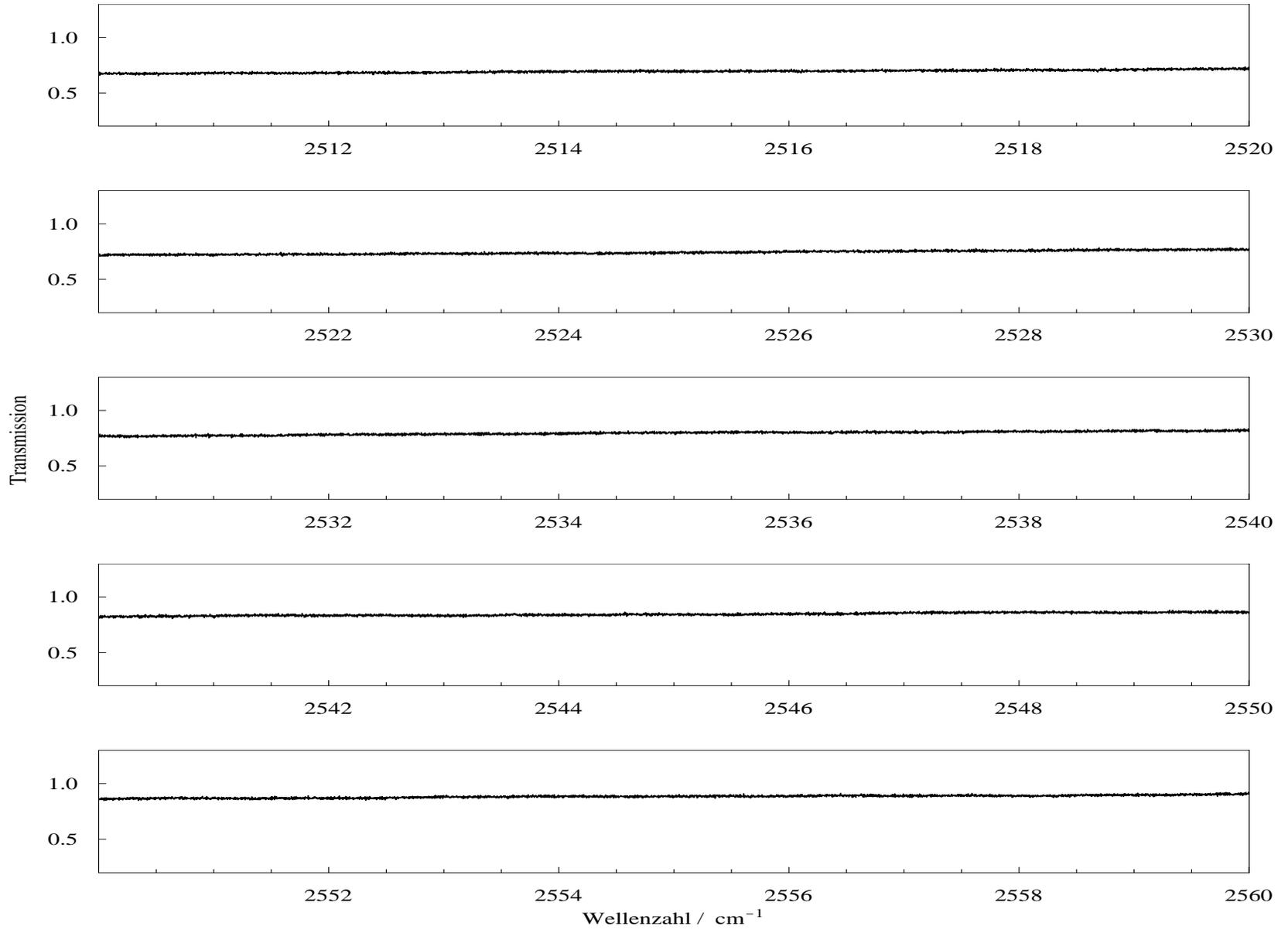
B HBS-Spektrum im Bereich 2310 – 2790 cm⁻¹

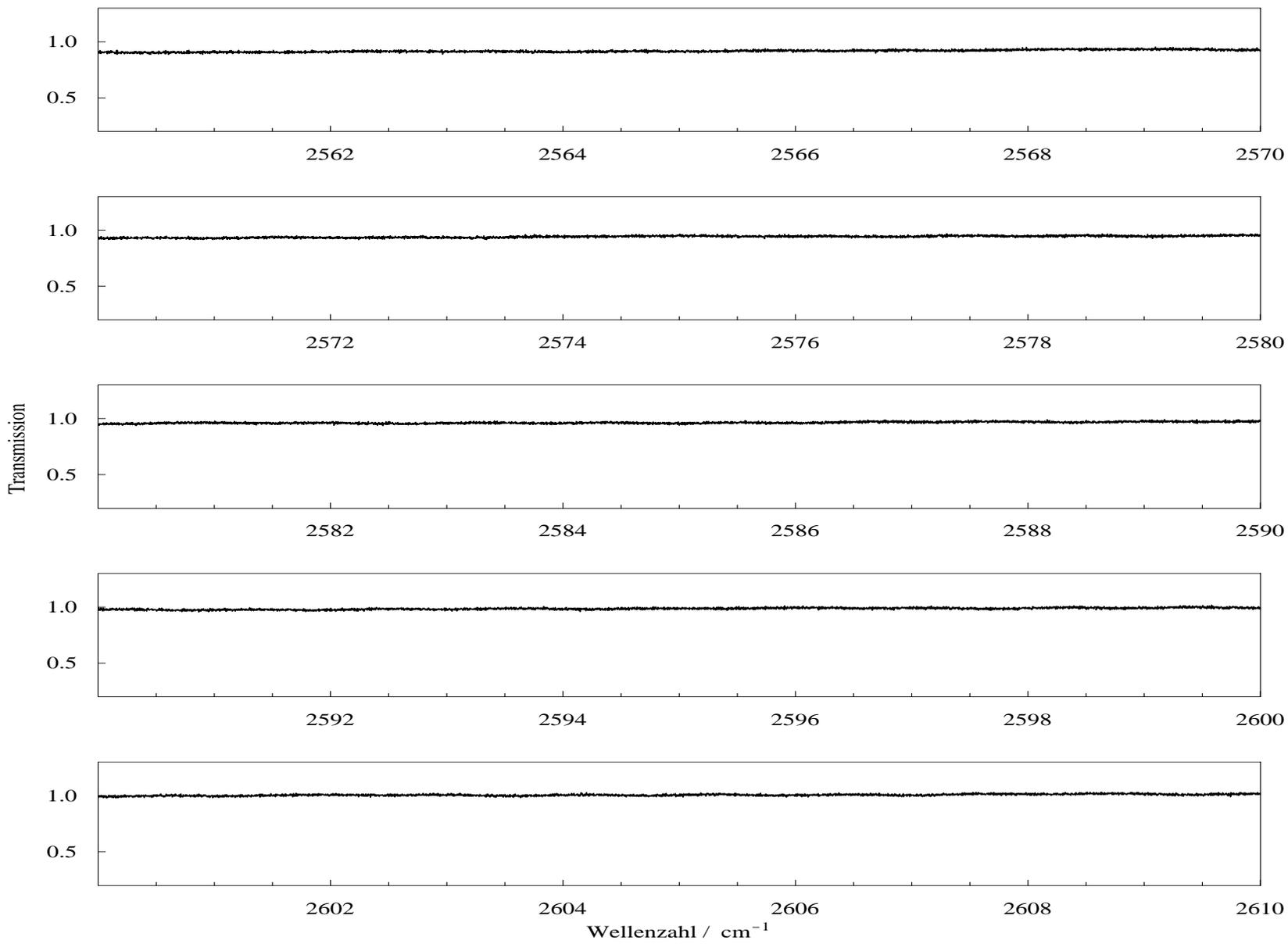


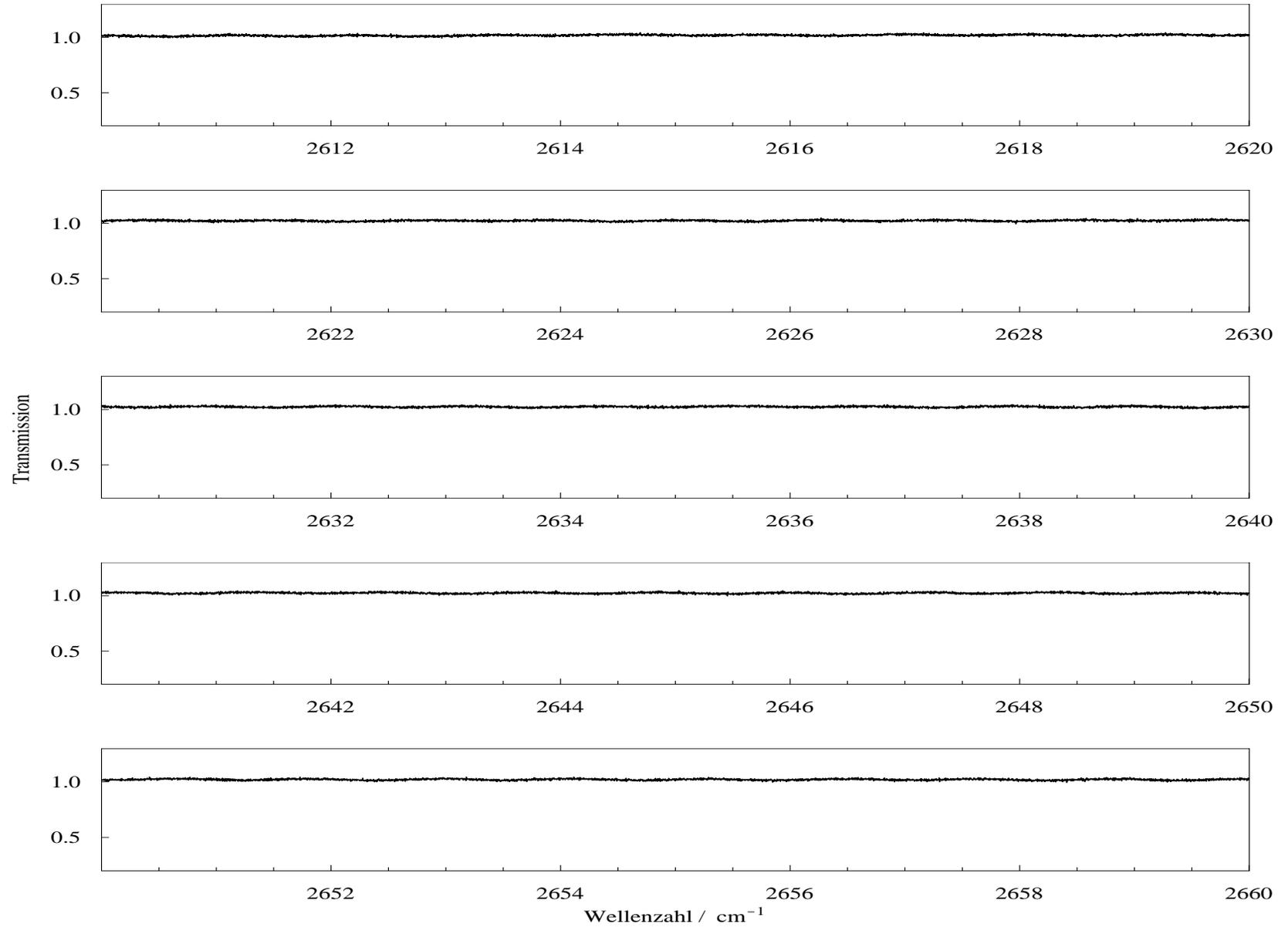


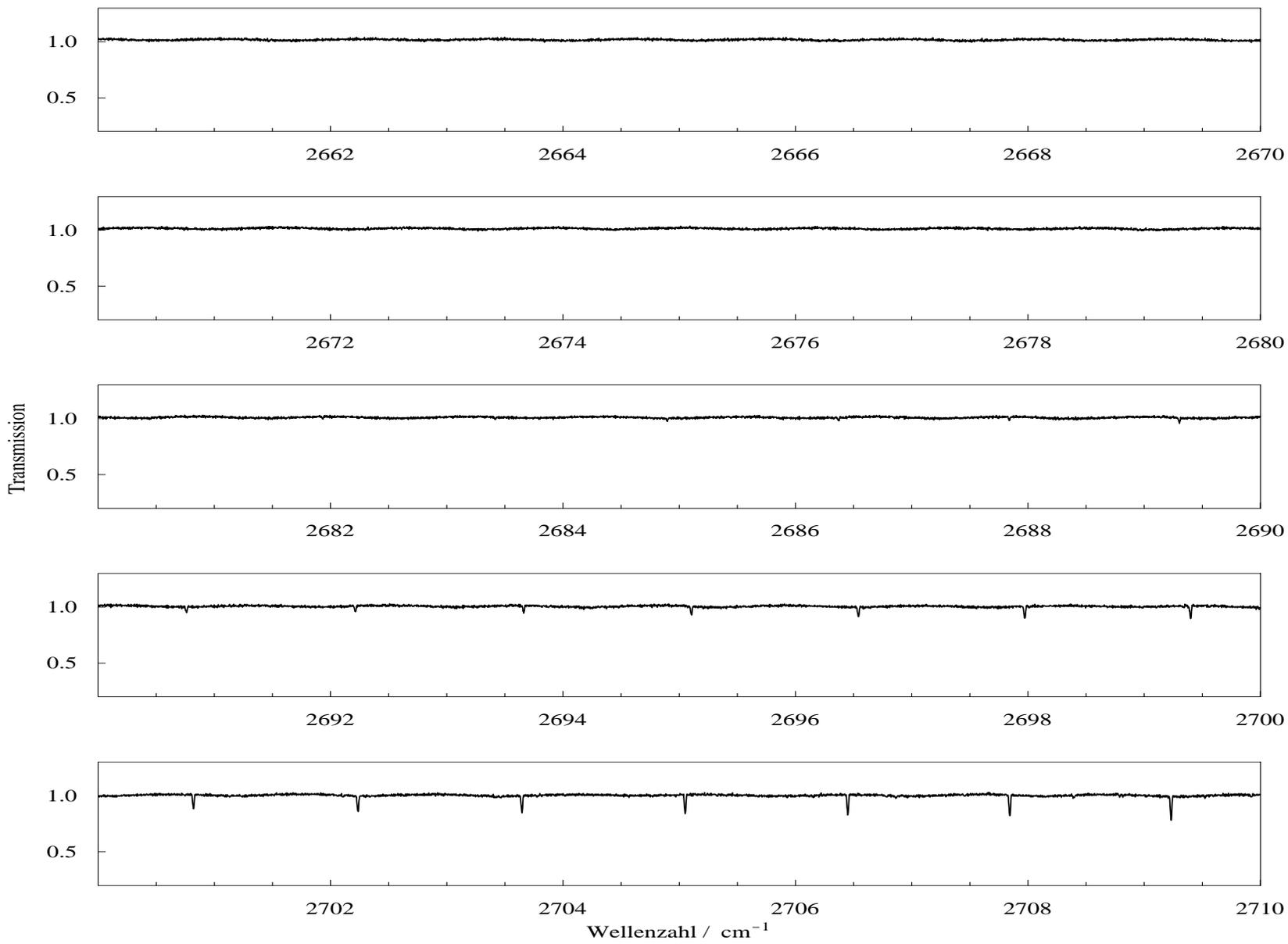


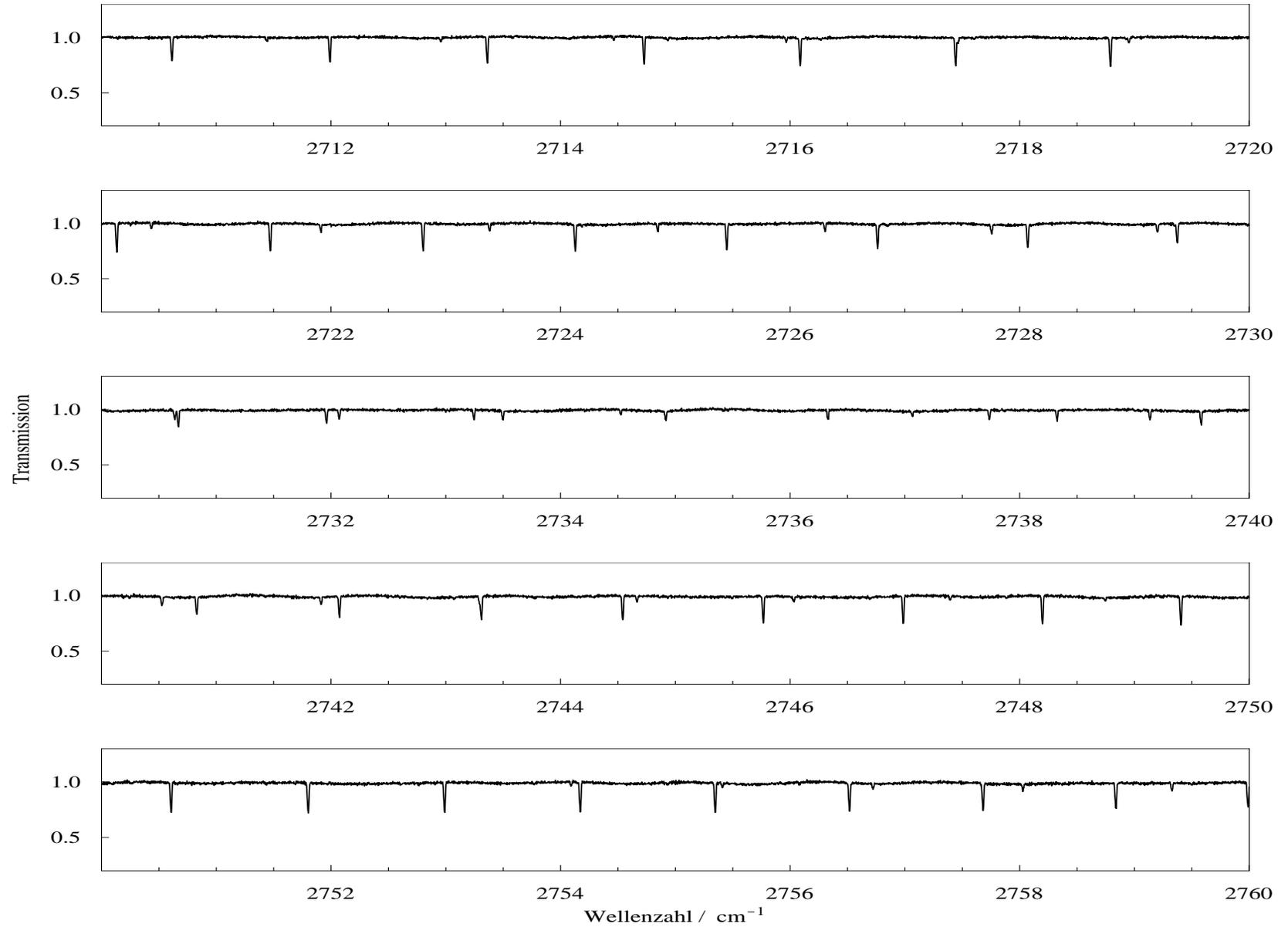


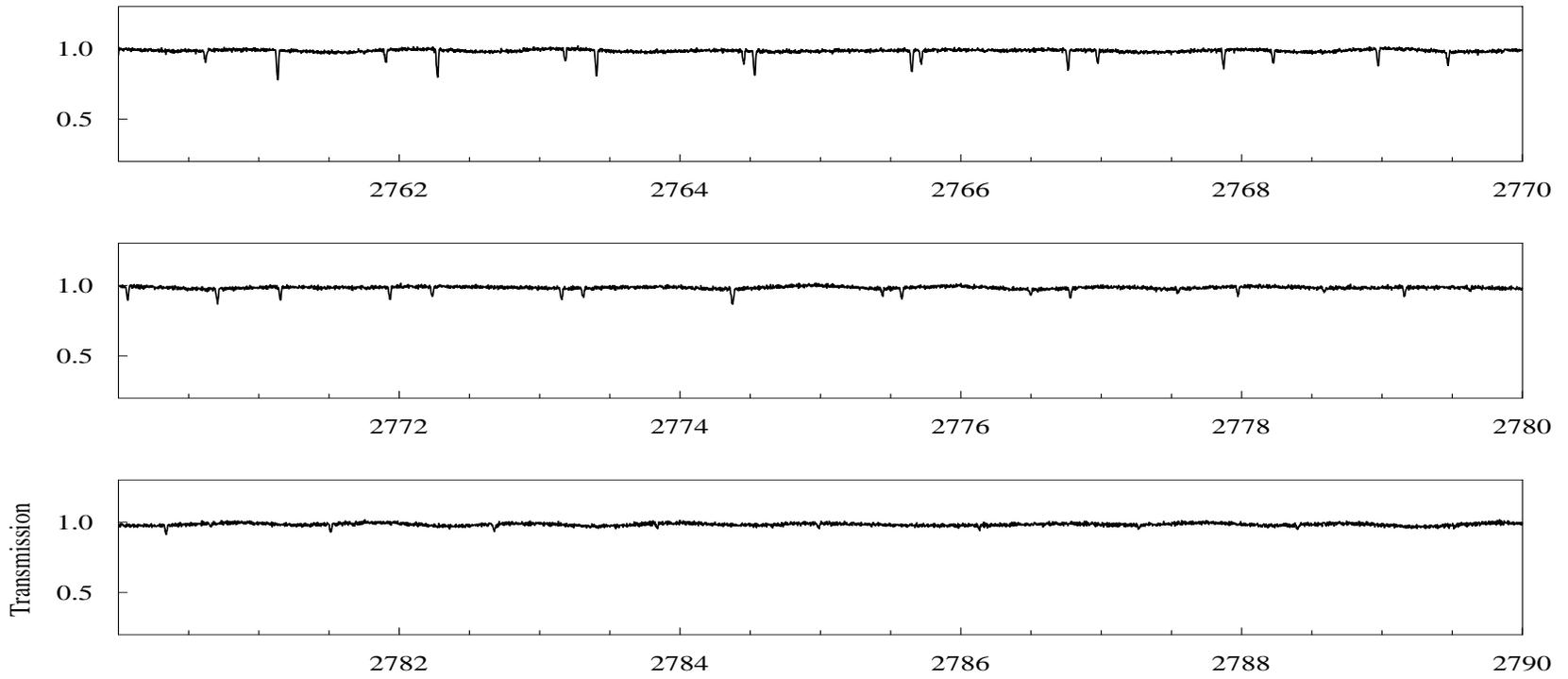












Anhang H

Listen der Kalibrationslinien

Für die lineare Kalibration wurden die folgenden Tabellen benutzt. In jeder Tabelle sind die im IR-Spektrum gemessenen Linienpositionen $\tilde{\nu}_{gem}$, die gemessenen Referenzwellenzahlen $\tilde{\nu}_{ref}$ und die mit dem Kalibrationsfaktor berechneten Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{ber}$ angegeben. Die vorletzte Spalte gibt die Differenz $\tilde{\nu}_{ref} - \tilde{\nu}_{ber}$ in Einheiten von 10^{-5} cm^{-1} an. Die letzte Spalte gibt jeweils die Transmission der gemessenen Linienpositionen $\tilde{\nu}_{gem}$ an. Am Ende jeder Tabelle ist der berechnete Kalibrationsfaktor, der Fehler des Kalibrationsfaktors sowie der Standardmeßfehler angegeben. Die Quellen der Referenzwellenzahlen sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

A Kalibrationslinien zu HCP

Tabelle A.1 CO₂ Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHPCPS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	642.837357	642.838135	642.838137	0.0174	0.15
2	651.933909	651.934706	651.934701	-0.0532	0.03
3	654.994927	654.995727	654.995722	-0.0521	0.03
4	658.070123	658.070920	658.070922	0.0173	0.03
5	661.159316	661.160121	661.160119	-0.0233	0.07
6	665.818992	665.819796	665.819800	0.0413	0.58
7	667.385232	667.386040	667.386042	0.0173	0.10
8	668.469707	668.470518	668.470518	0.0035	0.03
9	668.607681	668.608489	668.608493	0.0392	0.05
10	668.753780	668.754593	668.754591	-0.0161	0.07
11	668.908000	668.908809	668.908812	0.0268	0.11
12	671.293732	671.294548	671.294547	-0.0113	0.07
13	682.770986	682.771817	682.771815	-0.0230	0.76
14	691.971504	691.972342	691.972343	0.0147	0.07
Kalibrationsfaktor			1.000001214		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000001 cm^{-1}		
Standardmeßfehler			0.000003048 cm^{-1}		

Tabelle A.2 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHCPGX.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	1387.521226	1387.523240	1387.523225	-0.1455	0.42
2	1397.731273	1397.733290	1397.733287	-0.0349	0.85
3	1399.202560	1399.204590	1399.204576	-0.1424	0.38
4	1417.496724	1417.498790	1417.498767	-0.2313	0.72
5	1419.506346	1419.508410	1419.508391	-0.1884	0.16
6	1423.702440	1423.704520	1423.704491	-0.2857	0.77
7	1429.943316	1429.945390	1429.945377	-0.1338	0.51
8	1436.478541	1436.480610	1436.480611	0.0079	0.51
9	1436.816545	1436.818590	1436.818616	0.2550	0.15
10	1452.064792	1452.066900	1452.066885	-0.1526	0.80
11	1455.299607	1455.301690	1455.301704	0.1407	0.65
12	1456.508075	1456.510160	1456.510174	0.1378	0.30
13	1459.259186	1459.261290	1459.261288	-0.0186	0.62
14	1464.903342	1464.905430	1464.905453	0.2320	0.21
15	1472.049453	1472.051550	1472.051574	0.2394	0.15
16	1476.130687	1476.132840	1476.132814	-0.2574	0.50
17	1476.427079	1476.429220	1476.429206	-0.1368	0.64
18	1507.482218	1507.484370	1507.484390	0.2036	0.88
19	1533.180430	1533.182630	1533.182640	0.0950	0.45
20	1542.157952	1542.160160	1542.160174	0.1363	0.15
21	1554.350509	1554.352730	1554.352748	0.1847	0.12
22	1559.688336	1559.690580	1559.690583	0.0312	0.30
Kalibrationsfaktor			1.000001441		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000003 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000017714 cm ⁻¹		

Tabelle A.3 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHCPF.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	1363.061068	1363.063030	1363.063019	-0.1069	0.63
2	1387.521253	1387.523240	1387.523239	-0.0065	0.11
3	1399.202583	1399.204590	1399.204586	-0.0379	0.09
4	1409.966991	1409.969040	1409.969010	-0.3043	0.88
5	1418.931334	1418.933340	1418.933365	0.2500	0.34
6	1424.128278	1424.130320	1424.130317	-0.0299	0.48
7	1429.943335	1429.945390	1429.945382	-0.0842	0.18
8	1433.201569	1433.203620	1433.203620	0.0045	0.76
9	1436.478544	1436.480610	1436.480600	-0.0974	0.17
10	1437.024451	1437.026490	1437.026508	0.1764	0.53
11	1447.949880	1447.951950	1447.951953	0.0283	0.11
12	1455.299631	1455.301690	1455.301714	0.2441	0.31
13	1459.259222	1459.261290	1459.261311	0.2111	0.26
14	1471.479943	1471.482040	1471.482049	0.0910	0.65
15	1476.130729	1476.132840	1476.132842	0.0243	0.16
16	1476.427080	1476.429220	1476.429194	-0.2641	0.28
17	1501.843933	1501.846070	1501.846083	0.1255	0.67
18	1507.482225	1507.484370	1507.484382	0.1248	0.71
19	1509.782772	1509.784920	1509.784934	0.1367	0.45
20	1516.706142	1516.708330	1516.708313	-0.1709	0.20
21	1517.780981	1517.783180	1517.783154	-0.2608	0.57
22	1531.636377	1531.638590	1531.638569	-0.2090	0.46
23	1533.180450	1533.182630	1533.182645	0.1522	0.12
Kalibrationsfaktor			1.000001431		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000002 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000016708 cm ⁻¹		

Tabelle A.4 OCS Kalibrationslinien zum Spektrum ZTHCPK.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2029.117917	2029.120292	2029.120280	-0.1237	0.74
2	2029.684601	2029.686956	2029.686964	0.0829	0.71
3	2033.584700	2033.587067	2033.587068	0.0083	0.52
4	2034.747300	2034.749656	2034.749669	0.1319	0.78
5	2036.265478	2036.267843	2036.267849	0.0595	0.59
6	2036.277969	2036.280358	2036.280340	-0.1803	0.75
7	2036.766816	2036.769198	2036.769188	-0.1046	0.75
8	2036.834766	2036.837158	2036.837138	-0.2038	0.35
9	2037.265826	2037.268199	2037.268198	-0.0088	0.74
10	2038.748679	2038.751066	2038.751053	-0.1316	0.70
11	2038.760104	2038.762463	2038.762478	0.1486	0.71
12	2039.238274	2039.240642	2039.240648	0.0642	0.71
13	2039.249449	2039.251807	2039.251823	0.1643	0.70
14	2040.210332	2040.212719	2040.212708	-0.1145	0.68
15	2040.221022	2040.223412	2040.223398	-0.1444	0.68
16	2041.172973	2041.175361	2041.175350	-0.1133	0.67
17	2041.183207	2041.185568	2041.185584	0.1568	0.67
18	2042.599231	2042.601620	2042.601609	-0.1067	0.64
19	2043.538276	2043.540650	2043.540655	0.0542	0.64
20	2046.298595	2046.300995	2046.300978	-0.1736	0.62
21	2052.093581	2052.095960	2052.095970	0.1038	0.75
22	2061.384634	2061.387037	2061.387034	-0.0280	0.47
23	2062.145281	2062.147699	2062.147682	-0.1691	0.64
24	2062.513308	2062.515715	2062.515710	-0.0548	0.64
25	2063.212500	2063.214887	2063.214902	0.1533	0.63
26	2063.401034	2063.403446	2063.403437	-0.0945	0.35
27	2063.563383	2063.565782	2063.565786	0.0374	0.63
28	2063.574946	2063.577338	2063.577349	0.1075	0.63
29	2063.923974	2063.926385	2063.926377	-0.0784	0.63
30	2064.601563	2064.603945	2064.603967	0.2195	0.63
31	2064.956601	2064.959023	2064.959005	-0.1764	0.63
32	2065.951825	2065.954228	2065.954231	0.0252	0.65
33	2066.283322	2066.285731	2066.285728	-0.0309	0.64
34	2066.612396	2066.614804	2066.614802	-0.0171	0.66
35	2066.629262	2066.631658	2066.631668	0.1031	0.66
36	2066.956522	2066.958907	2066.958929	0.2169	0.67
37	2067.904374	2067.906772	2067.906782	0.0979	0.70
38	2067.923678	2067.926072	2067.926086	0.1382	0.70
39	2068.221276	2068.223676	2068.223684	0.0816	0.71
40	2068.535712	2068.538142	2068.538121	-0.2147	0.72
41	2068.556290	2068.558681	2068.558699	0.1755	0.72
42	2069.157330	2069.159757	2069.159739	-0.1775	0.72
43	2069.769198	2069.771605	2069.771608	0.0297	0.75
44	2070.071449	2070.073863	2070.073859	-0.0368	0.77
45	2081.268524	2081.270959	2081.270947	-0.1165	0.40
46	2082.304128	2082.306573	2082.306553	-0.2044	0.52
47	2082.556791	2082.559210	2082.559216	0.0585	0.55
48	2083.299657	2083.302063	2083.302083	0.1972	0.64
49	2083.542239	2083.544658	2083.544665	0.0700	0.66
50	2083.782314	2083.784740	2083.784740	0.0028	0.69
51	2084.254946	2084.257362	2084.257373	0.1083	0.74
Kalibrationsfaktor			1.000001164		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000001 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000012716 cm ⁻¹		

Tabelle A.5 OCS Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHCPIX.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2897.483006	2897.484749	2897.484836	0.8673	0.99
2	2899.676950	2899.678834	2899.678781	-0.5270	0.99
3	2901.285094	2901.286976	2901.286926	-0.5017	0.99
4	2902.339502	2902.341285	2902.341334	0.4935	0.99
5	2902.861312	2902.863111	2902.863145	0.3415	0.99
6	2903.379418	2903.381387	2903.381251	-1.3584	0.99
7	2904.405386	2904.407303	2904.407220	-0.8290	0.99
8	2904.913204	2904.914946	2904.915039	0.9274	0.99
9	2905.417392	2905.419051	2905.419227	1.7609	0.99
10	2905.917603	2905.919618	2905.919438	-1.8027	0.99
11	2906.414972	2906.416650	2906.416807	1.5741	0.99
12	2907.884614	2907.886565	2907.886450	-1.1496	0.99
13	2909.795265	2909.797105	2909.797102	-0.0305	0.99
14	2912.104317	2912.106158	2912.106156	-0.0202	0.99
15	2913.888626	2913.890226	2913.890466	2.3965	0.99
16	2914.325552	2914.327479	2914.327393	-0.8638	0.99
17	2916.039664	2916.041448	2916.041505	0.5712	0.99
18	2920.463953	2920.465649	2920.465797	1.4778	0.99
19	2921.222421	2921.224392	2921.224265	-1.2681	0.99
20	2922.334208	2922.336085	2922.336054	-0.3123	0.99
21	2923.057728	2923.059564	2923.059573	0.0930	0.99
22	2924.804513	2924.806301	2924.806360	0.5881	0.99
23	2925.809659	2925.811705	2925.811507	-1.9800	0.99
24	2926.138077	2926.139710	2926.139924	2.1443	0.99
25	2926.462320	2926.464142	2926.464168	0.2634	0.99
26	2927.414090	2927.415963	2927.415938	-0.2457	0.99
27	2928.633012	2928.634778	2928.634861	0.8347	0.99
28	2928.928675	2928.930474	2928.930525	0.5056	0.99
29	2929.220758	2929.222557	2929.222608	0.5072	0.99
30	2930.352880	2930.354674	2930.354730	0.5619	0.99
31	2930.626988	2930.628628	2930.628838	2.1008	0.99
32	2930.896854	2930.898942	2930.898704	-2.3776	0.99
33	2931.163691	2931.165613	2931.165542	-0.7124	0.99
34	2931.686226	2931.688007	2931.688078	0.7051	0.99
35	2932.686782	2932.688887	2932.688633	-2.5361	0.99
36	2933.165238	2933.167308	2933.167090	-2.1817	0.99
Kalibrationsfaktor			1.000000631		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000007	cm ⁻¹	
Standardmeßfehler			0.000129483	cm ⁻¹	

Tabelle A.6 OCS Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHCPIX.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2904.405519	2904.407303	2904.407296	-0.0737	0.94
2	2904.913156	2904.914946	2904.914933	-0.1260	0.94
3	2905.417282	2905.419051	2905.419059	0.0839	0.94
4	2905.917864	2905.919618	2905.919641	0.2344	0.94
5	2906.414859	2906.416650	2906.416637	-0.1336	0.94
6	2906.908363	2906.910151	2906.910142	-0.0950	0.93
7	2907.398348	2907.400122	2907.400126	0.0441	0.93
8	2907.884801	2907.886565	2907.886580	0.1499	0.93
9	2908.367718	2908.369482	2908.369497	0.1478	0.93
10	2908.847104	2908.848877	2908.848883	0.0646	0.93
11	2909.795328	2909.797105	2909.797108	0.0275	0.93
12	2910.264139	2910.265943	2910.265919	-0.2403	0.94
13	2911.191302	2911.193074	2911.193083	0.0891	0.94
14	2911.649601	2911.651371	2911.651382	0.1138	0.94
15	2912.104357	2912.106158	2912.106139	-0.1933	0.94
16	2922.697778	2922.699591	2922.699566	-0.2454	0.94
17	2923.414233	2923.416000	2923.416021	0.2148	0.94
18	2924.804500	2924.806301	2924.806290	-0.1145	0.93
19	2926.462362	2926.464142	2926.464153	0.1056	0.93
20	2927.414166	2927.415963	2927.415957	-0.0616	0.93
21	2928.030781	2928.032568	2928.032572	0.0440	0.93
22	2928.333681	2928.335475	2928.335472	-0.0291	0.93
23	2928.632964	2928.634778	2928.634756	-0.2238	0.93
24	2929.794097	2929.795867	2929.795889	0.2226	0.94
25	2930.352881	2930.354674	2930.354673	-0.0054	0.94
Kalibrationsfaktor			1.000000612		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000001 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000014637 cm ⁻¹		

B Kalibrationslinien zu DCP

Tabelle B.7 CO₂ Kalibrationslinien zum Spektrum ZTDCPM.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	647.369214	647.370075	647.370072	-0.0306	0.29
2	650.408703	650.409558	650.409565	0.0697	0.27
3	654.994861	654.995727	654.995729	0.0204	0.22
4	658.070040	658.070920	658.070912	-0.0788	0.23
5	664.262266	664.263152	664.263146	-0.0567	0.62
6	667.385158	667.386040	667.386042	0.0246	0.39
7	668.218154	668.219037	668.219040	0.0257	0.12
8	668.469626	668.470518	668.470512	-0.0610	0.21
9	668.607605	668.608489	668.608491	0.0208	0.27
10	669.070236	669.071119	669.071123	0.0370	0.49
11	669.240609	669.241503	669.241496	-0.0708	0.54
12	669.725283	669.726165	669.726171	0.0557	0.45
13	671.293664	671.294548	671.294554	0.0564	0.33
14	676.018453	676.019349	676.019349	-0.0009	0.16
15	680.772106	680.773015	680.773008	-0.0680	0.14
16	682.362939	682.363841	682.363843	0.0231	0.14
17	685.553805	685.554709	685.554714	0.0454	0.17
18	700.057757	700.058686	700.058685	-0.0124	0.63
Kalibrationsfaktor			1.000001325		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000002 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000004916 cm ⁻¹		

Tabelle B.8 CO Kalibrationslinien zum Spektrum TDCPAS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2094.860106	2094.862332	2094.862271	-0.6064	0.80
2	2099.080637	2099.082735	2099.082807	0.7182	0.78
3	2103.267560	2103.269747	2103.269734	-0.1285	0.77
4	2115.626819	2115.628975	2115.629006	0.3113	0.75
5	2119.678770	2119.680959	2119.680961	0.0201	0.76
6	2123.696614	2123.698818	2123.698809	-0.0863	0.77
7	2127.680213	2127.682406	2127.682413	0.0669	0.79
8	2135.543984	2135.546180	2135.546192	0.1162	0.86
9	2154.593419	2154.595583	2154.595646	0.6311	0.78
10	2158.297505	2158.299712	2158.299736	0.2394	0.74
11	2161.966002	2161.968247	2161.968237	-0.0957	0.71
12	2165.598773	2165.601042	2165.601012	-0.2971	0.69
13	2169.195624	2169.197950	2169.197866	-0.8359	0.68
14	2176.281231	2176.283519	2176.283480	-0.3857	0.68
15	2183.221549	2183.223781	2183.223806	0.2471	0.71
16	2186.636747	2186.639055	2186.639007	-0.4776	0.73
17	2190.015276	2190.017562	2190.017540	-0.2157	0.74
18	2196.661500	2196.663692	2196.663771	0.7870	0.79
Kalibrationsfaktor			1.000001034		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000005 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000044579 cm ⁻¹		

Tabelle B.9 CO Kalibrationslinien zum Spektrum TDCPBS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2094.860120	2094.862332	2094.862288	-0.4417	0.76
2	2099.080498	2099.082735	2099.082671	-0.6410	0.73
3	2103.267532	2103.269747	2103.269709	-0.3796	0.71
4	2111.540803	2111.543014	2111.542989	-0.2530	0.68
5	2115.626819	2115.628975	2115.629009	0.3373	0.68
6	2119.678770	2119.680959	2119.680964	0.0462	0.69
7	2123.696572	2123.698818	2123.698770	-0.4752	0.70
8	2127.680241	2127.682406	2127.682443	0.3701	0.73
9	2131.629429	2131.631575	2131.631635	0.5999	0.77
10	2135.543956	2135.546180	2135.546167	-0.1346	0.83
11	2150.853827	2150.856008	2150.856054	0.4569	0.82
12	2154.593363	2154.595583	2154.595593	0.1036	0.75
13	2158.297477	2158.299712	2158.299711	-0.0110	0.70
14	2161.965975	2161.968247	2161.968212	-0.3461	0.67
15	2165.598773	2165.601042	2165.601015	-0.2705	0.64
16	2176.281258	2176.283519	2176.283511	-0.0819	0.64
17	2183.221521	2183.223781	2183.223781	-0.0031	0.68
18	2186.636857	2186.639055	2186.639121	0.6573	0.70
19	2190.015276	2190.017562	2190.017543	-0.1887	0.72
20	2193.356888	2193.359157	2193.359159	0.0159	0.77
21	2196.661417	2196.663692	2196.663690	-0.0169	0.79
22	2199.928806	2199.931022	2199.931083	0.6079	0.83
Kalibrationsfaktor			1.000001035		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000004 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000037338 cm ⁻¹		

Tabelle B.10 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTDCPGS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	3718.958373	3718.963130	3718.963103	-0.2687	0.50
2	3724.969683	3724.974440	3724.974421	-0.1922	0.67
3	3752.495889	3752.500690	3752.500662	-0.2821	0.49
4	3840.121198	3840.126110	3840.126082	-0.2776	0.78
5	3857.159264	3857.164190	3857.164170	-0.2009	0.55
6	3873.719492	3873.724400	3873.724419	0.1898	0.74
7	3886.072155	3886.077110	3886.077098	-0.1231	0.39
8	3899.211725	3899.216710	3899.216684	-0.2560	0.41
9	3902.244987	3902.249930	3902.249950	0.2026	0.69
10	3925.129405	3925.134350	3925.134397	0.4736	0.79
11	3942.647404	3942.652350	3942.652419	0.6865	0.59
Kalibrationsfaktor			1.000001272		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000003 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000034049 cm ⁻¹		

Tabelle B.11 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTDCPFS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	3724.969726	3724.974440	3724.974477	0.3657	0.61
2	3734.267855	3734.272650	3734.272617	-0.3257	0.53
3	3735.439976	3735.444710	3735.444740	0.2993	0.61
4	3735.487828	3735.492640	3735.492592	-0.4801	0.41
5	3738.395852	3738.400660	3738.400620	-0.4031	0.38
6	3741.301352	3741.306120	3741.306123	0.0340	0.44
7	3752.495847	3752.500690	3752.500633	-0.5732	0.43
8	3753.813835	3753.818620	3753.818622	0.0236	0.76
9	3779.757368	3779.762180	3779.762188	0.0845	0.77
10	3784.578965	3784.583700	3784.583792	0.9159	0.60
11	3797.783165	3797.787930	3797.788008	0.7843	0.72
12	3800.438275	3800.443030	3800.443122	0.9182	0.78
13	3802.960786	3802.965640	3802.965636	-0.0396	0.45
14	3839.924439	3839.929330	3839.929336	0.0618	0.55
15	3853.570822	3853.575720	3853.575737	0.1658	0.48
16	3857.159264	3857.164190	3857.164183	-0.0684	0.51
17	3864.305072	3864.309960	3864.310000	0.4027	0.66
18	3883.261590	3883.266590	3883.266542	-0.4755	0.66
19	3916.323751	3916.328730	3916.328746	0.1561	0.73
20	3917.280794	3917.285870	3917.285790	-0.8017	0.39
21	3917.357580	3917.362630	3917.362576	-0.5407	0.73
22	3942.647276	3942.652350	3942.652304	-0.4582	0.54
Kalibrationsfaktor			1.000001275		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000003	cm ⁻¹	
Standardmeßfehler			0.000048561	cm ⁻¹	

Tabelle B.12 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTDCPDS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	5225.316480	5225.323900	5225.323953	0.5347	0.65
2	5263.968090	5263.975630	5263.975619	-0.1125	0.54
3	5338.747400	5338.755080	5338.755036	-0.4430	0.52
4	5344.517470	5344.525160	5344.525114	-0.4605	0.61
5	5428.718170	5428.726000	5428.725934	-0.6562	0.55
6	5434.912650	5434.920390	5434.920423	0.3324	0.55
7	5440.862570	5440.870340	5440.870352	0.1175	0.67
8	5445.719320	5445.727040	5445.727109	0.6870	0.63
Kalibrationsfaktor			1.000001430		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000003	cm ⁻¹	
Standardmeßfehler			0.000049765	cm ⁻¹	

Tabelle B.13 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTDCPIS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	5230.807631	5230.814590	5230.814430	-1.6045	0.36
2	5441.028563	5441.035730	5441.035635	-0.9523	0.38
3	5445.719846	5445.727040	5445.726924	-1.1613	0.70
4	5469.520485	5469.527230	5469.527594	3.6381	0.65
Kalibrationsfaktor			1.000001300		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000023	cm ⁻¹	
Standardmeßfehler			0.000245393	cm ⁻¹	

C Kalibrationslinien zu HBS

Tabelle C.14 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHBSCS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	1244.136979	1244.138470	1244.138717	2.4685	0.88
2	1260.341979	1260.343840	1260.343740	-1.0031	0.84
3	1287.398443	1287.400390	1287.400241	-1.4852	0.79
4	1288.248459	1288.250250	1288.250258	0.0817	0.80
Kalibrationsfaktor			1.000001397		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000069 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000176184 cm ⁻¹		

Tabelle C.15 H₂O Kalibrationslinien zum Spektrum ZTGHBSFS.1.

#	$\tilde{\nu}_{gem}$	$\tilde{\nu}_{ref}$	$\tilde{\nu}_{ber}$	$\tilde{\nu}_{ber} - \tilde{\nu}_{ref}$	Transmission
1	2317.188373	2317.195190	2317.195413	2.2287	1.01
2	2330.550574	2330.557540	2330.557654	1.1427	0.93
3	2334.149370	2334.156780	2334.156462	-3.1800	0.91
4	2337.651663	2337.658490	2337.658765	2.7494	0.89
5	2339.365791	2339.372690	2339.372898	2.0835	0.92
6	2344.360875	2344.368420	2344.367998	-4.2247	0.98
7	2345.977093	2345.984610	2345.984220	-3.8986	0.99
8	2354.426923	2354.433800	2354.434076	2.7611	0.95
9	2355.882389	2355.889830	2355.889547	-2.8307	0.93
10	2357.314086	2357.321130	2357.321248	1.1788	0.92
11	2358.720260	2358.727680	2358.727427	-2.5345	0.89
12	2360.102299	2360.109430	2360.109469	0.3915	0.90
13	2362.791326	2362.798500	2362.798505	0.0472	0.89
14	2370.261320	2370.268350	2370.268521	1.7142	0.96
15	2372.551578	2372.558550	2372.558787	2.3658	0.99
Kalibrationsfaktor			1.000003038		
Fehler des Kalibrationsfaktors			0.000000028 cm ⁻¹		
Standardmeßfehler			0.000258392 cm ⁻¹		

Anhang I

Linienlisten von H^{12}CP , H^{13}CP

Wie die Tabellen zu lesen sind: Die Linien (FT-IR-Übergänge) sind nach Subbanden geordnet. Jeder Eintrag in diesen Tabellen führt die Quantenzahl J'' des unteren Rotationsvibrationsniveaus, die beobachtete Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} des Übergangs, die experimentelle Unsicherheit in 10^{-6} cm^{-1} und zwei verschiedenen Spalten mit den Abweichungen der gemessenen gegenüber der berechneten Linienpositionen auf. Die Spalte Δ_{eff} enthält die Abweichungen, die aus den Fits des effektiven Hamiltonians nach YAMADA *et al.*, entstanden. Die Spalte Δ_{ps} zeigt die Abweichungen aus den Fits der Reihenentwicklung in $J(J+1)$. Die Abweichungen werden in Einheiten von 10^{-6} cm^{-1} mitgeteilt. Wellenzahlen die mit einem * markiert sind wurden nicht im Fit benutzt. Alle Linien sind mit $1/(\delta\tilde{\nu})^2$ in allen Fits gewichtet.

A Tabellen zu HCP

Tabelle A.1 $\text{H}^{12}\text{CP} (010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				-				675.364062*	-675	-665	
1	-				674.035298	47	-47	-48	676.695962	49	21	31
2	-				674.040441	31	6	5	678.026424	33	28	38
3	670.032738	69	-27	-19	674.048072	25	2	1	679.356064	33	-20	-11
4	668.698029	45	-38	-31	674.058257	22	9	8	680.684979	25	-9	0
5	667.362720	38	-2	5	674.070964	20	-4	-5	682.013078	25	-12	-4
6	666.026741	28	-3	4	674.086229	18	-1	-1	683.340376	22	2	10
7	664.690144	28	-6	0	674.104023	18	-7	-7	684.666805	21	-16	-9
8	663.352940	23	-17	-12	674.124370	17	2	2	685.992409	20	-4	2
9	662.015167	23	-14	-10	674.147239	17	-2	-1	687.317120	19	-13	-8
10	660.676822	21	-16	-12	674.172648	17	2	3	688.640953	19	-10	-7
11	659.337944	20	1	4	674.200581	17	0	1	689.963898	18	13	15
12	657.998512	20	-1	1	674.231044	17	2	3	691.285872	19	-9	-8
13	656.658572	19	8	11	674.264020	17	-7	-5	692.606932	19	0	0
14	655.318098	20	-12	-10	674.299533	17	2	4	693.927022	19	3	0
15	653.977153	20	-14	-13	674.337544	18	-6	-4	695.246112	20	-14	-18
16	652.635771	20	20	20	674.378084	18	3	6	696.564240	20	8	2
17	651.293882	22	5	5	674.421120	18	2	5	697.881335	22	15	8
18	649.951565	22	4	4	674.466646	19	-11	-8	699.197385	23	14	6
19	648.608833	24	16	16	674.514700	19	7	10	700.512376	25	11	2
20	647.265654	25	-5	-6	674.565222	20	1	5	701.826309	27	25	15
21	645.922111	28	7	5	674.618220	21	-14	-10	703.139118	29	9	-1
22	644.578173	30	7	6	674.673734	22	7	11	704.450834	33	14	4
23	643.233876	32	17	15	674.731688	23	-6	-2	705.761404	34	5	-5
24	641.889184	38	-15	-16	674.792112	25	-16	-11	707.070846	40	20	12
25	640.544201	38	3	1	674.855007	27	-15	-11	708.379083	42	1	-4
26	639.198897	47	25	23	674.920383	28	13	18	709.686153	51	6	4
27	637.853215	48	-20	-22	674.988164	32	1	5	710.992010	55	9	11
28	636.507302	61	1	-1	675.058381	34	-15	-11	-	-	-	-
29	635.161050	65	-34	-36	675.131051	39	-7	-4	-	-	-	-
30	633.814589	74	-9	-11	675.206131	43	-12	-9	-	-	-	-
31	632.467882	90	25	23	675.283630	50	-13	-10	-	-	-	-
32	631.120865	40	-8	-11	675.364062*		515	517	-	-	-	-
33	629.773641	30	-21	-23	675.445853	67	5	7	-	-	-	-

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.1 Fortsetzung von $H^{12}CP (010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
34	628.426 234	21	-2	-4	675.530 559	82	23	25	-	-	-	-
35	627.078 606	18	-2	-5	675.617 602	104	1	2	-	-	-	-
36	625.730 788	15	-5	-8	(675.707 034)	-	-	-	-	-	-	-
37	624.382 810	13	8	5	675.798 809	29	-16	-16	-	-	-	-
38	623.034 656	13	6	3	675.892 947	22	-17	-17	-	-	-	-
39	621.686 363	12	15	11	675.989 437	19	-2	-3	-	-	-	-
40	620.337 918	13	7	4	676.088 251	16	11	10	-	-	-	-
41	618.989 339	14	-10	-14	676.189 359	15	4	1	-	-	-	-
42	617.640 690	16	12	9	676.292 782	15	7	5	-	-	-	-
43	616.291 901	20	-6	-10	676.398 488	16	3	0	-	-	-	-
44	614.943 054	23	3	-1	676.506 473	17	-3	-5	-	-	-	-
45	613.594 118	30	-4	-7	676.616 742	20	8	6	-	-	-	-
46	612.245 138	33	7	5	676.729 263	23	16	14	-	-	-	-
47	610.896 055	50	-36	-37	676.844 008	28	6	4	-	-	-	-
48	609.547 061	52	48	48	676.960 959	35	-28	-28	-	-	-	-
49	-	-	-	-	677.080 142	46	-45	-45	-	-	-	-
50	-	-	-	-	677.201 542	53	-49	-46	-	-	-	-
51	-	-	-	-	677.325 271*	-	89	93	-	-	-	-
52	-	-	-	-	677.450 915	103	-34	-27	-	-	-	-
53	-	-	-	-	677.578 797	136	-79	-68	-	-	-	-
54	-	-	-	-	677.709 056	106	107	122	-	-	-	-
55	-	-	-	-	677.841 127	106	-25	-6	-	-	-	-

Tabelle A.2 $H^{12}CP (020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-	-	-	-	660.945 845	15	-45	-42	663.617 598	37	0	16
2	658.285 307	16	12	28	660.943 981	13	21	24	664.956 356	23	-5	8
3	656.958 013	14	13	27	660.941 076	12	20	23	666.297 365	17	15	26
4	655.633 047	13	5	15	660.937 158	12	-12	-8	(667.640 534)	-	-	-
5	654.310 429	12	-1	6	660.932 290	13	2	6	668.985 894	16	15	19
6	652.990 175	12	10	13	660.926 385	13	-8	-4	670.333 341	14	-6	-7
7	651.672 249	12	0	-1	660.919 455	14	-13	-8	671.682 914	16	15	12
8	650.356 686	12	9	4	660.911 476	15	-12	-7	673.034 480	14	-8	-15
9	649.043 440	13	-3	-12	660.902 418	15	-11	-5	674.388 053	16	-16	-25
10	647.732 546	12	10	-2	660.892 255	16	-5	0	675.743 592	14	3	-8
11	646.423 942	13	-1	-16	660.880 939	16	-12	-6	677.100 976	16	-18	-31
12	645.117 648	12	1	-15	660.868 457	16	-8	-1	678.460 376*	-	149	137
13	643.813 629	13	2	-14	660.854 764	16	1	8	679.821 214	15	-11	-23
14	642.511 850	12	-8	-24	660.839 798	15	-6	2	681.183 927	15	2	-7
15	641.212 324	13	9	-5	660.823 523	16	-19	-11	682.548 245	14	-13	-19
16	639.914 959	12	-7	-17	660.805 922	15	-6	1	683.914 157	15	5	2
17	638.619 780	13	4	-3	660.786 908	14	-3	4	685.281 537	13	3	5
18	637.326 694	13	-15	-17	660.766 432	14	-5	2	686.650 313	14	-11	-5
19	636.035 731	13	7	11	660.744 444	13	-3	3	688.020 439	13	-2	7
20	634.746 762	13	-13	-4	660.720 877	13	-3	3	689.391 800	13	-2	11
21	633.459 819	13	2	16	660.695 670	13	-2	3	690.764 315	14	-2	13
22	632.174 793	14	-4	14	660.668 750	12	-6	-3	692.137 900	14	4	19
23	630.891 675	14	12	32	660.640 058	12	-4	-2	693.512 443	15	-3	10
24	629.610 351	15	-6	15	660.609 516	12	-1	-1	694.887 877	15	8	17
25	628.330 817	15	-1	16	660.577 045	13	0	-2	696.264 095	16	29	32
26	627.052 986	16	0	13	660.542 568	13	-1	-4	697.640 930	18	-5	-10
27	625.776 794	16	2	6	660.506 016	14	10	6	699.018 375	18	6	-9
28	624.502 170	18	1	-7	660.467 288	15	13	8	700.396 256	21	-6	-32
29	623.229 058	20	12	-10	660.426 295	16	7	1	701.774 512	23	8	-27
30	621.957 371	23	23	-16	660.382 967	18	8	3	703.152 976	25	-7	-49
31	620.687 017	26	17	-39	660.337 187	21	-10	-15	704.531 586	32	1	-41
32	619.417 949	29	26	-46	660.288 864	22	-47	-50	705.910 173	34	-21	-53
33	618.150 071	37	34	-50	660.238 050	27	42	42	707.288 694	43	2	-6
34	616.883 330	40	70	-19	660.184 402	32	10	13	708.666 932	48	-29	9
35	615.617 548	47	40	-41	660.128 001	39	33	39	710.044 883	57	2	115
36	614.352 812	58	116	61	660.068 631	47	-8	2	711.422 325	70	-6	220
37	613.088 876	79	138	135	660.006 296	59	-12	1	-	-	-	-
38	611.825 629	93	82	167	659.940 851	77	-24	-10	-	-	-	-
39	-	-	-	-	659.872 198	89	-45	-35	-	-	-	-
40	-	-	-	-	659.800 241	129	-72	-72	-	-	-	-
41	-	-	-	-	659.725 057	191	69	49	-	-	-	-
42	-	-	-	-	659.646 245	225	76	22	-	-	-	-

Tabelle A.3 $H^{12}CP(020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				681.125485	15	-9	-4
2	-				-				682.464476	14	-17	-11
3	-				678.468749	14	16	8	683.805836	15	8	14
4	673.141159	28	-15	-14	678.478200	14	3	-5	685.149486	14	-9	-2
5	671.818907	24	-1	0	678.490036	15	11	3	686.495481	15	-14	-7
6	670.499114	17	-13	-13	678.504224	16	9	0	687.843832	14	1	9
7	669.181877	17	12	11	678.520772	18	5	-4	689.194497	14	-11	-3
8	667.867152	15	-8	-9	678.539682	18	4	-5	690.547540	15	2	10
9	666.555060	15	7	7	678.560952	19	5	-3	691.902923	14	-11	-3
10	665.245576	14	-10	-11	678.584570	20	-1	-8	693.260711	15	-1	7
11	663.938830	13	21	20	678.610550	20	3	-4	694.620884	14	-8	-1
12	662.634777	13	7	5	678.638878	20	6	-1	695.983487	14	-12	-5
13	661.333532	13	7	5	678.669551	21	6	1	697.348554	15	-3	2
14	660.035120	13	-10	-12	678.702557	20	-3	-8	698.716101	14	4	7
15	658.739650	12	3	1	678.737915	20	1	-3	700.086147	15	-6	-4
16	657.447147	13	8	6	678.775612	20	7	5	701.458760	15	-1	0
17	656.157667	12	-5	-8	678.815627	19	1	-1	702.833950	15	-9	-10
18	654.871321	13	3	0	678.857977	18	2	2	704.211798	15	7	5
19	653.588148	13	-1	-4	678.902662	18	16	18	705.592307	15	5	2
20	652.308238	13	-4	-7	678.949636	17	2	6	706.975535	16	-5	-10
21	651.031684	14	7	4	678.998928	17	-6	-1	708.361563	16	6	1
22	649.758535	14	-1	-3	679.050534	16	-7	0	709.750407	17	-1	-6
23	648.488907	16	4	2	679.104440	16	-8	0	711.142172	17	24	20
24	647.222867	16	-1	-2	679.160643	16	-8	3	712.536828	18	-10	-13
25	645.960536	18	15	16	679.219128	16	-13	-1	-			
26	644.701955	19	0	2	679.279901	16	-12	0	-			
27	643.447276	22	10	13	679.342960	17	0	13	-			
28	642.196543	25	-9	-5	679.408261	17	-14	-1	-			
29	640.949948	28	34	38	679.475829	18	-20	-9	-			
30	639.707472	32	19	23	679.545652	19	-24	-16	-			
31	638.469162	29	-113	-110	679.617737	21	-11	-6	-			
32	637.235519	43	34	34	679.692051	23	-4	-4	-			
33	636.006228	52	39	33	679.768599	25	9	2	-			
34	634.781512	67	14	1	679.847362	30	19	2	-			
35	633.561620	81	100	76	679.928340	33	35	5	-			
36	632.346429	93	62	24	680.011510	41	43	-2	-			
37	631.136150*		2	-56	680.096892	96	73	9	-			
38	629.931053	152	78	-6	680.184431	106	80	-6	-			
39	628.731063	160	104	-12	680.274109	223	57	-56	-			

Tabelle A.4 H¹²CP (020)^{2e,f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	–				–				681.122242	15	12	21
2	–				678.451871	17	15	0	682.454674	14	–19	–10
3	674.446276	64	–53	–46	678.449209	14	21	7	683.786211	15	0	9
4	673.108536	28	–16	–11	678.445653	14	5	–7	685.116753	14	–11	–3
5	671.769951	24	1	6	678.441258	15	9	–1	686.446331	15	–6	1
6	670.430537	17	–2	2	678.436026	16	16	8	687.774906	14	–5	2
7	669.090347	17	12	15	678.429943	17	–8	–14	689.102459	14	–10	–4
8	667.749346	15	–11	–8	678.423107	18	9	5	690.428997	14	5	10
9	666.407623	14	4	5	678.415475	19	–4	–6	691.754457	14	–6	–2
10	665.065122	14	–17	–17	678.407122	20	–4	–4	693.078853	15	–11	–7
11	663.721937	13	4	4	678.398082	20	8	8	694.402178	14	1	4
12	662.378021	14	3	2	678.388357	20	–6	–5	695.724371	15	–12	–10
13	661.033414	12	5	4	678.378034	20	–1	1	697.045460	15	–4	–3
14	659.688119	13	–4	–6	678.367129	20	–7	–5	698.365388	15	–15	–15
15	658.342174	12	–3	–4	678.355713	19	–1	0	699.684186	15	6	5
16	656.995573	12	–12	–13	678.343831	18	7	8	701.001789	14	11	10
17	655.648368	13	4	3	678.331521	18	1	0	702.318173	16	–4	–5
18	654.300528	12	–2	–3	678.318875	17	12	10	703.633363	15	4	3
19	652.952105	13	7	7	678.305913	17	–1	–6	704.947300	16	–6	–6
20	651.603089	13	5	5	678.292747	16	7	0	706.260001	15	4	4
21	650.253505	13	1	2	678.279421	15	11	2	707.571406	16	–10	–8
22	648.903368	14	–5	–3	678.266007	15	11	1	708.881557	16	15	19
23	647.552713	14	7	10	678.252580	14	7	–4	710.190355	16	–1	5
24	646.201524	16	5	9	678.239228	14	9	–2	711.497819	18	–20	–13
25	644.849813	16	–14	–8	678.226025	14	11	1	712.803961	18	–12	–1
26	643.497647	19	3	9	678.213041	14	–1	–9	–			
27	642.144968	20	–17	–12	678.200397	14	8	3	–			
28	640.791868	22	2	6	678.188137	15	–6	–8	–			
29	639.438267	26	–34	–32	678.176400	15	6	9	–			
30	638.084305	27	1	0	678.165243	16	9	16	–			
31	636.729889	34	–2	–7	678.154746	17	–13	–2	–			
32	635.375101	36	27	15	678.145066	19	2	17	–			
33	634.019927	46	58	37	678.136185	21	–61	–45	–			
34	632.664273	48	–17	–49	678.128397	24	–8	7	–			
35	631.308445	63	95	49	678.121646	28	7	16	–			
36	629.952145	62	81	18	678.116043	32	–6	–10	–			
37	628.595566	87	122	37	678.111834	106	98	72	–			
38	627.238573	543	68	–44	–				–			
39	625.881373	743	113	–30	–				–			
40	624.523828*		105	–75	–				–			
41	623.165894	247	–11	–235	–				–			

Tabelle A.5 H¹²CP (030)^{1e,f} ← (020)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				-				666.973442	350	17	24
1	-				665.645705	155	40	21	668.302075	173	23	31
2	662.970430*		-314	-308	665.653038	96	12	-6	669.627661	134	-190	-181
3	661.630853	250	-132	-125	665.664097	67	23	5	670.950821	93	12	21
4	(660.288500)				665.678836	55	18	2	672.270853	100	-63	-54
5	658.943221	108	-96	-89	665.697285	47	16	1	673.588280	64	115	125
6	657.595442	100	-25	-17	665.719463	40	22	9	674.902554	72	4	13
7	656.244925	84	-58	-50	665.745372	36	22	11	676.214284*		215	224
8	654.891878	73	-23	-14	665.775021	35	5	-4	677.522708	62	-14	-5
9	653.536233	69	-25	-16	665.808459	32	-1	-9	678.828520	65	9	16
10	652.178089	56	-7	2	665.845693	32	-14	-22	680.131415	61	-26	-21
11	650.817423	62	-35	-27	665.886798	32	13	7	681.431546	56	25	28
12	649.454416	62	26	33	665.931716	32	-6	-12	682.728767	56	7	7
13	648.088910	64	-31	-24	665.980567	32	16	10	684.023178	59	6	2
14	646.721181	43	19	25	666.033326	31	20	14	685.314774	56	2	-6
15	645.351086	63	-20	-16	666.090045	34	21	16	686.603596	60	17	6
16	643.978824	73	-6	-3	666.150715	32	-27	-33	687.889589	61	-24	-38
17	642.604418	68	25	27	666.215550	36	47	40	689.172870	66	-28	-45
18	641.227838	78	-18	-17	666.284340	41	-9	-16	690.453474	67	14	-4
19	639.849318	80	34	35	666.357327	43	3	-4	691.731366	66	39	21
20	(638.468742)				666.434473	48	-2	-8	693.006515	79	-17	-33
21	637.086322	93	21	23	666.515838	54	-11	-17	694.279114	91	7	-4
22	635.701949	90	-82	-79	666.601526	58	30	25	695.549064	100	-25	-29
23	634.316080	112	73	78	666.691469	60	2	-1	(696.816517)			
24	632.928288	125	-17	-10	666.785819	77	7	6	698.081502	123	71	91
25	631.539018	171	14	23	666.884574	87	-11	-10	699.343847	156	-29	7
26	630.148304	159	121	129	666.987818	102	-20	-18	700.603824	178	-74	-17
27	628.755898	210	-29	-25	667.095629	114	4	6	701.861585	224	42	120
28	627.362219	201	-102	-106	667.208029	156	29	28	-			
29	625.967378	150	-72	-93	667.325016	187	0	-8	-			
30	624.571486	244	82	34	667.446878*		150	130	-			
31	623.174394	379	120	30	667.573331*		144	103	-			
32	621.776017*		-133	-287	-				-			

Tabelle A.6 H¹²CP (030)^{1e,f} ← (020)^{2f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	645.469238	375	-88	-1	-				-			
3	644.142337	383	44	126	648.116988	520	-130	-160	-			
4	642.818750	244	-170	-98	648.105695	310	40	13	-			
5	641.499290	262	66	124	648.091346	190	24	0	-			
6	640.183142	299	-77	-36	648.074145	167	30	10	-			
7	638.871126	262	203	225	648.054083	194	51	35	658.936973	390	-174	-292
8	637.562320	184	-29	-28	648.031162	150	94	83	660.303288	560	18	-131
9	636.257661	329	150	130	648.005115	165	-103	-110	661.672956	502	127	-50
10	634.956432	198	7	-32	647.976513	141	37	33	663.045953	410	150	-51
11	633.659206	286	102	47	647.944787	132	-50	-51	664.422460*		291	71
12	632.365500	225	-59	-127	647.910293	120	-2	0	665.802228*		323	90
13	631.075942	193	138	63	647.872832	136	-10	-6	667.185134	506	147	-91
14	629.789799	237	-51	-127	647.832440	139	-31	-26	668.571235	555	-154	-390
15	628.507777	197	70	0	647.789221	146	48	52	669.961998*		912	686
16	627.229496	231	111	54	647.742923	142	-17	-14	671.354324*		273	63
17	625.954774	238	-118	-155	647.693778	168	15	16	672.750408	645	152	-35
18	624.684337	245	99	90	647.641597	173	-35	-37	(674.149673)			
19	623.417387	289	-40	-16	647.586620	197	82	77	675.551967*		-303	-432
20	622.154420	402	-45	17	647.528457	194	-12	-20	676.958444*		427	329
21	620.895327	313	-30	72	647.467572	249	158	147	(678.366879)			
22	-				647.403182	250	-181	-194	679.778663	800	-159	-216
23	-				647.336340	255	37	24	681.193695	898	-115	-171
24	-				(647.266223)				(682.611804)			
25	-				647.193215	414	106	105	684.032793	428	30	-103
26	-				647.116933	106	-16	-4	-			

Tabelle A.7 H¹²CP (030)^{1e,f} ← (020)^{2e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	645.462747	273	-102	-269	-	-	-	-	-	-	-	-
3	644.122979	368	125	3	648.156013	447	70	168	-	-	-	-
4	642.779851	287	-171	-245	648.170323	280	-17	66	-	-	-	-
5	641.434510	326	154	129	648.188322	219	14	82	-	-	-	-
6	640.085941	334	90	111	648.209854	149	29	80	-	-	-	-
7	638.734424	321	-76	-15	648.234972	166	105	138	-	-	-	-
8	637.380315	261	24	118	648.263371	156	-35	-20	-	-	-	-
9	636.023307	278	99	216	648.295430	137	20	19	-	-	-	-
10	634.663066	232	-165	-36	648.330786	136	-56	-73	-	-	-	-
11	633.300215	294	-120	12	648.369621	131	-41	-69	-	-	-	-
12	631.934378	274	-114	10	648.411882	137	58	21	-	-	-	-
13	630.565622	243	-47	60	648.457214	124	-65	-108	-	-	-	-
14	629.193703	283	-127	-42	648.505896	123	-78	-121	-	-	-	-
15	627.818936	263	3	60	648.557891	138	40	1	-	-	-	-
16	626.440742	261	-192	-162	(648.612847)	-	-	-	-	-	-	-
17	625.059781	284	-3	4	648.670816	141	-79	-97	-	-	-	-
18	623.675557	379	127	120	648.732081	123	158	154	-	-	-	-
19	622.287684	365	-132	-136	648.795844	155	-13	0	-	-	-	-
20	620.896737	339	-145	-122	648.862609	183	-5	24	-	-	-	-
21	(619.502563)	-	-	-	648.932151	175	40	84	-	-	-	-
22	618.104503*	-	-288	-107	649.004247	225	-9	44	-	-	-	-
23	616.703374	381	-122	212	649.079087	185	132	185	-	-	-	-
24	-	-	-	-	649.155965	268	-145	-102	-	-	-	-
25	-	-	-	-	649.235620	288	4	20	-	-	-	-
26	-	-	-	-	649.317252	241	-112	-144	-	-	-	-
27	-	-	-	-	649.401179	399	-63	-169	-	-	-	-
28	-	-	-	-	649.487245	398	113	-99	-	-	-	-

Tabelle A.8 H¹²CP (030)^{3e,f} ← (020)^{2e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-	-	-	-	-	-	-	-	687.088256	36	43	-24
3	-	-	-	-	683.085637*	-	279	-108	688.424600	34	11	-60
4	-	-	-	-	683.087642	52	130	-235	689.761488	32	57	-18
5	676.416507*	-	239	202	683.090235	41	48	-291	691.098800	33	87	10
6	675.084938	205	95	59	683.093507	36	137	-172	692.436561	31	155	75
7	673.754336*	-	327	294	683.097384*	-	337	60	693.774748*	-	267	185
8	672.424066*	-	303	270	683.101592*	-	391	149	695.113292*	-	387	306
9	671.094076	117	-27	-59	683.106376*	-	563	356	696.452195*	-	554	475
10	669.765171	148	148	117	683.111036*	-	174	2	697.790842*	-	191	114
11	668.436450	161	-65	-95	683.116416	45	93	-45	699.129954	57	58	-14
12	667.108629	157	62	32	683.122203	44	31	-75	700.469353	62	22	-44
13	665.781173	137	6	-24	683.128410	44	32	-46	701.808989	67	78	19
14	664.454382	147	83	53	(683.134913)	-	-	-	703.148612	64	23	-27
15	663.127873	124	-71	-102	(683.141744)	-	-	-	704.488342	80	28	-11
16	661.802105	139	22	-10	(683.148835)	-	-	-	705.828086	74	55	26
17	660.476705	127	14	-20	683.156170	49	20	6	707.167712	93	25	8
18	659.151803	139	59	23	683.163655	53	4	-9	708.507250	92	28	22
19	657.827226	139	12	-26	(683.171297)	-	-	-	709.846526	103	-50	-44
20	656.503005	151	-64	-106	683.179095	55	49	22	711.185658	114	-27	-11
21	655.179336	199	58	11	683.186831	65	-23	-63	712.524447	130	-38	-13
22	653.855769	157	-36	-88	683.194577	75	-98	-152	713.862907	154	0	32
23	652.532934*	-	321	264	683.202498	81	35	-32	715.200830	180	-50	-13
24	651.209909	152	247	185	683.210127	88	-42	-116	716.538347	218	14	54
25	649.886919	212	9	-57	(683.217744)	-	-	-	717.875170	220	-19	21
26	648.563876*	-	-437	-506	683.225098	121	-39	-89	719.211217	327	-154	-117
27	647.241755	349	-71	-138	(683.232298)	-	-	-	720.546775	104	-26	6
28	(645.919400)	-	-	-	(683.239174)	-	-	-	721.881342	568	-55	-29
29	644.597116	364	130	84	(683.245713)	-	-	-	723.215764*	-	688	709
30	-	-	-	-	683.251667	200	-195	188	724.547731*	-	-21	-4
31	-	-	-	-	683.257426*	-	-144	497	-	-	-	-

Tabelle A.9 $H^{12}CP (030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				-				687.088256	36	39	62
3	-				683.085637*		261	512	688.424600	34	-7	25
4	-				683.087642	52	75	309	689.761488	32	3	44
5	676.416507	491	112	91	683.090235	41	-79	134	691.098800	33	-40	11
6	675.084938	205	-160	-182	683.093507	36	-117	71	692.436561	31	-101	-41
7	673.754336	167	-132	-153	683.097384	25	-121	42	693.774748	31	-194	-126
8	672.424066*		-463	-483	683.101592*		-371	-237	695.113292*		-381	-306
9	(671.095306)				683.106376*		-634	-529	696.452195*		-654	-574
10	669.766840	190	11	-7	683.112631	45	-25	51	697.792404	59	-61	22
11	668.439101	159	-23	-40	683.118876	46	-37	11	699.132531	56	14	98
12	667.112219	188	-2	-18	683.125847	42	54	75	700.472877	43	-127	-45
13	665.786106	133	-46	-61	683.133742*		431	428	701.813943	69	17	96
14	664.461010	169	61	46	(683.141482)				703.155232	63	-49	23
15	663.136784	118	138	124	(683.150322)				704.497121	80	47	111
16	661.813204	127	-74	-88	683.159887	49	40	-15	705.839289	75	-17	35
17	660.491191*		310	296	-				707.182054	95	70	110
18	659.169483	136	-10	-25	683.181054	54	24	-42	708.525087	101	-26	-1
19	657.849162	146	7	-6	683.192763	54	38	-27	709.868644	110	-58	-46
20	(656.529906)				683.205210	62	26	-33	711.212723	118	-37	-38
21	655.211516*		-273	-278	-				712.557196	135	-103	-114
22	653.894831	155	-18	-12	-				713.902295	146	-35	-52
23	652.579119	185	-11	10	683.247276	77	-86	-104	715.247814	169	-55	-71
24	651.264535	217	-146	-102	683.263052	72	-46	-48	716.593956	200	24	19
25	(649.951549)				683.279771	81	59	70	-			
26	648.639760	278	-26	97	683.297283	119	53	74	-			
27	647.329317	446	-126	59	683.315828	106	151	175	-			
28	(646.020575)				-				-			
29	644.713029	417	-209	162	683.355524	159	62	52	-			
30	-				683.376835	248	-18	-74	-			
31	-				683.399281*		2	-127	-			

Tabelle A.10 H¹²CP (040)^{0e} ← (030)^{1f}

J''	Q-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
5	653.011 300	309		461
6	–			
7	652.966 723	617		–403
8	652.939 957	617		–516
9	652.910 314	619		–400
10	652.878 847	310		917
11	652.842 583	310		375
12	652.803 221	310		–425
13	652.759 900*	310		–2450

Tabelle A.11 H¹²CP (040)^{2e} ← (030)^{1f}

J''	Q-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
6	670.482 641	674	625	197
7	–			
8	670.438 629	674	447	197
9	670.412 062	674	–211	–380
10	670.383 640	673	–194	–292
11	670.352 092*		–884	–925
12	–			
13	670.284 696	673	178	200
14	670.247 241	673	35	62
15	670.208 007	673	–49	–31
16	670.167 528	674	284	281
17	–			
18	670.081 157	674	–268	–308
19	–			
20	669.991 477	338	6	18

Tabelle A.12 H¹²CP (040)^{2f} ← (030)^{1e}

J''	Q-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	670.565 367	676	–86	90
4	670.579 346	676	82	240
5	670.595 967	676	–567	–429
6	–			
7	670.641 071	676	–391	–299
8	670.669 993*		863	932
9	670.700 326	338	52	100
10	670.734 919	338	19	49
11	670.773 253	677	240	255
12	670.814 302	677	–318	–313
13	670.859 658	678	–69	–69
14	–			
15	–			
16	671.015 946	677	–170	–161
17	671.074 774	676	–515	–498
18	671.138 635	676	643	664
19	671.204 246	673	15	33
20	–			
21	671.347 257	673	–75	–106

Tabelle A.13 $H^{12}CP (040)^{4e} \leftarrow (030)^{3e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	-				-				-			
4	-				-				-			
5	-				-				695.929953	218	74	92
6	-				-				697.266659	217	-97	-91
7	-				687.923799	220	76	12	698.603735	217	-119	-111
8	-				687.926476	220	55	-3	699.941201	220	47	64
9	-				687.929471	220	22	-29	(701.278672)			
10	-				687.932707	220	-98	-142	(702.616291)			
11	-				687.936540	220	55	18	703.954034	222	-56	3
12	-				687.940498	220	10	-19	705.291939	223	-80	-7
13	-				687.945008*		200	178	(706.630058)			
14	-				687.949517	220	74	59	(707.968190)			
15	-				687.954277	220	-112	-121	709.306358	340	-38	100
16	-				687.959787	220	146	142				
17	-				687.965275	220	81	81	(711.982731)			
18	-				687.970917	220	-128	-125	(713.320520)			
19	-				687.977192	220	3	8	(714.659084)			
20	-				687.983651	329	33	36	(715.997728)			
21	-				687.990412	329	83	84	(717.335726)			
22	-				687.997349	329	34	29	(718.673776)			
23	-				688.004492	329	-78	-91	(720.011711)			

Tabelle A.14 $H^{12}CP (040)^{0e} \leftarrow (020)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-			1140	1322.702113	14364	-116	153
3	-			-282	1324.038750	10773	198	430
4	-				1325.375299	11012	-10	178
5	1312.030948	7481	-112	10	1326.712141	5327	-313	-171
6	1310.700300	8559	439	497	1328.050434	8858	499	595
7	1309.369415	5027	143	135	1329.387511	4309	-183	-130
8	-				-			
9	1306.709685	4429	-198	-326	1332.063595	4369	-194	-201
10	1305.381413	4070	369	195	1333.401975	3591	-3	-22
11	1304.052845	3950	108	-98	1334.740040	2633	-112	-132
12	1302.724904	3830	-24	-247	1336.078442	4728	223	214
13	1301.397603	4309	31	-193	1337.415830	3711	-250	-240
14	1300.070956	3771	335	127	-			562
15	1298.745170*		1157	977	-			
16	-				1341.426431*		-874	-833
17	-				1342.762745	5267	-429	-428
18	-				1344.098175	4848	-29	-125
19	-				1345.432311	5267	71	-204
20	-				1346.765063	4788	-51	-617
21	-				1348.097095	6105	448	-558
22	-				1349.428435*		1788	151

Tabelle A.15 H¹²CP (040)^{2e} ← (020)^{2e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	–				1324.021896	14364	–198	–54
4	1313.345516	14304	–11	289	1325.359070	7362	–259	–159
5	1312.013704	6464	–69	224	1326.697193	6105	9	60
6	1310.682776	4309	34	310	1328.035434	5566	–252	–258
7	–				1329.373725*		–1145	–1214
8	1308.022649	3411	–394	–181	–			
9	1306.694030	3411	–462	–298	–			
10	1305.365979*		–918	–816	–			
11	1304.039030*		–1306	–1276	–			
12	–				–			
13	1301.390629	6105	–35	–176	1337.427968	5506	740	238
14	–				1338.773535	7122	709	171
15	–				1340.119795	6165	117	–423
16	1297.426469	5506	149	–241	1341.468408	10773	514	19
17	–				–			
18	1294.792317	8559	709	264	1344.169342	8678	416	233
19	1293.477765	6404	638	241	–			
20	1292.164838	7062	65	–205	1346.875705*		–1320	–738
21	1290.854920	11072	201	160	1348.232734*		–1381	–175
22	1289.546694	14244	–450	–131	–			
23	–				1350.952177*		–3082	39
24	–				1352.315519*		–4177	318
25	–				1353.680507*		–6475	–266

Tabelle A.16 H¹²CP (002)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	–				2547.833586	1064	537	487
2	–				2549.122132	949	264	210
3	–				2550.396054	900	18	–40
4	2539.793568	916	28	19	2551.655520	843	–12	–72
5	2538.402218	835	–456	–456	2552.900362	769	31	–31
6	2536.997353	802	65	76	2554.130637	761	227	164
7	2535.577311	728	–80	–59	2555.345790	712	48	–16
8	2534.142701	745	–293	–261	2556.546431	695	130	66
9	2532.694133	695	30	72	2557.732006	679	–52	–116
10	2531.230887	695	161	213	2558.903124	679	139	75
11	2529.752685	646	–183	–121	2560.058898	679	–152	–217
12	2528.260635	663	100	172	2561.200327	655	103	39
13	2526.753630	695	–99	–18	2562.326413	679	–59	–124
14	2525.232169	614	–284	–195	2563.437820	695	57	–8
15	–				2564.534271	720	209	143
16	2522.146373	720	–122	–22	2565.615380	736	46	–21
17	2520.581762	736	–52	52	2566.681699	712	155	87
18	2519.002639	745	–24	83	2567.733008	736	353	284
19	2517.408948	761	–92	15	2568.768586	761	–43	–115
20	2515.800856	761	–87	18	2569.789374	843	–56	–131
21	2514.178141	818	–227	–126	2570.795041	867	23	–56
22	2512.541079	835	–233	–138	2571.785420	925	65	–19
23	2510.890004	884	236	321	2572.760180	941	–223	–312
24	2509.223807	867	73	147	2573.720039	965	–82	–178
25	2507.543154	867	–48	10	2574.664444	982	–25	–130
26	2505.847988	916	–179	–141	2575.593728	875	321	204
27	2504.138642	916	20	32	2576.507170	1129	275	142
28	2502.414452	925	–110	–128	2577.404936	1105	43	–109
29	2500.675915	826	–64	–120	–			
30	2498.923143	965	277	175	2579.153388*		–866	–1077
31	–				2580.005402	1309	–135	–388
32	–				2580.840854	1317	–312	–620

Tabelle A.17 $H^{12}CP (021)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				2602.942 042	1686	504	104
3	-				2604.256 344	1587	419	68
4	-				2605.566 104	1555	444	150
5	-				2606.870 768	1497	69	-161
6	-				-			
7	-				2609.465 750*		-732	-828
8	2588.183 342	1203	-234	-312	2610.757 286	1440	179	147
9	2586.814 924	1268	81	78	2612.042 785	1497	-14	10
10	-				2613.323 465	1448	-21	48
11	2584.063 298	1178	-311	-185	-			
12	2582.680 644	1154	-392	-218	-			
13	2581.293 670	1154	-97	110	2617.134 819	1424	121	237
14	2579.901 545	1129	-207	15	2618.394 284	1473	-235	-138
15	2578.505 653*		720	935	2619.648 709	1571	-176	-116
16	2577.103 391	1145	140	329	-			
17	2575.696 421	1121	-215	-74	2622.140 554	1694	-266	-321
18	-				2623.377 697*		-463	-584
19	-				2624.610 631*		1045	863
20	2571.446 653	1219	205	115	2625.835 034	1301	62	-162
21	2570.019 632	1088	306	132	2627.054 729	1808	546	315
22	2568.587 902*		1048	803	2628.267 279	1653	197	14
23	2567.148 418*		-515	-800	-			
24	2565.705 722	1162	262	-13	-			
25	2564.257 597*		1272	1083	-			
26	2562.800 997	1203	-417	-415	-			
27	2561.340 520	1178	-89	245	-			

Tabelle A.18 $H^{12}CP (021)^{2e} \leftarrow (011)^{1e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	-				676.887 291	673	-37	-47
4	666.274 517	67627	-413	-366	-			
5	-				679.570 486	673	-82	-14
6	-				680.916 775	673	110	226
7	662.346 847	677	601	775	682.265 106	671	-643	-474
8	661.042 222*		-853	-641	683.616 412*		-1409	-1186
9	659.743 509	679	351	593	684.972 287	660	-602	-327
10	658.446 098	682	-437	-176	686.330 671	659	-291	33
11	657.152 808	679	-440	-175	687.692 255	658	204	569
12	655.862 727	679	-613	-367	689.055 837	656	-334	59
13	654.577 756*		895	1097	690.422 220*		-1120	-713
14	653.294 024	67663	165	291	691.793 251	652	-326	74
15	652.014 526	678	137	150	693.167 142	652	235	605
16	650.738 702	679	196	53	694.542 819	65173	-534	-225
17	649.467 096*		829	478	695.922 159*		-787	-573
18	648.198 286	674	550	-64	697.305 780	649	64	143
19	646.932 880	67313	-94	-1037	698.691 498	652	-199	-302
20	645.673 173*		1124	-219	-			
21	644.417 078*		2049	225	701.473 096*		-344	-979
22	643.162 232	66998	244	-2149	702.869 546	66323	262	-736
23	-				704.269 179	66523	678	-758
24	-				705.670 660*		-478	-2437

Tabelle A.19 H¹²CP (021)^{2f} ← (011)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	670.228174	67193	-82	181	-	-	-	-
2	-	-	-	-	675.540072	673	356	602
3	-	-	-	-	676.867211*	-	853	1063
4	666.241422*	-	1357	1481	-	-	-	-
5	664.909691	67574	-198	-143	679.517449	673	-585	-462
6	663.579213	226	-139	-158	680.843509	673	485	563
7	-	-	-	-	682.168794*	-	1375	1412
8	-	-	-	-	683.491013	667	-185	-178
9	659.586396	341	663	423	684.814040	661	-297	-306
10	658.253479	679	-428	-727	686.136330	659	-482	-491
11	656.922453	678	657	315	687.459106	658	507	517
12	655.588300*	-	-1113	-1480	688.780211	655	537	586
13	654.257384	678	614	240	690.099562	658	-450	-342
14	652.923079*	-	-800	-1161	691.419637	653	50	233
15	651.590840	680	86	-241	692.737860	650	-513	-245
16	-	-	-	-	694.055287*	-	-1057	-702
17	648.923635	673	-203	-428	695.372959	650	-512	-84
18	-	-	-	-	696.690003	652	274	748
19	646.256510	672	406	274	698.004160*	-	-928	-461
20	644.922065	673	113	-14	699.320318*	-	799	1178
21	643.587624	67075	4	-177	700.632837	659	-157	20
22	-	-	-	-	701.945542	662	59	-122
23	640.919154*	-	707	120	-	-	-	-
24	639.583612	67075	-5	-1025	-	-	-	-
25	-	-	-	-	705.878345*	-	1622	-1116
26	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	708.494872*	-	2827	-3561
28	-	-	-	-	709.802053*	-	4097	-4970
29	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	712.413595*	-	7483	-9228
31	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	715.017948*	-	8803	-19542

Tabelle A.20 H¹²CP (011)^{1e,f} ← (001)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-	-	-	-	-	-	-	-	668.547997*	-	-400	-461
1	-	-	-	-	667.226390*	-	-98	-151	669.873009	298	-122	-177
2	-	-	-	-	667.232794	154	-22	-70	671.197528	165	20	-28
3	663.246434	116	188	113	667.242246	111	-58	-99	672.521515	163	7	-34
4	661.919948	212	-44	-119	667.254891	73	-59	-91	673.845137	120	24	-9
5	660.593547	150	64	-11	667.270758	68	10	-11	675.168318	114	15	-10
6	659.266821	142	84	12	667.289662	63	-30	-40	676.491123	98	65	48
7	657.939795	113	27	-42	667.311775	56	-1	1	677.813353	91	-5	-13
8	656.612628	97	37	-28	667.336970	52	-20	-7	679.135161	99	-21	-21
9	655.285202	100	-20	-78	(667.365326)	-	-	-	680.456483	80	-25	-18
10	653.957713	78	40	-12	667.396731	52	-42	-8	681.777280	81	-35	-21
11	652.630156	62	196	152	667.431313	49	-6	35	(683.097581)	-	-	-
12	651.302100	70	6	-30	667.468945	47	-6	39	(684.417284)	-	-	-
13	649.974056	82	-33	-60	667.509646	47	-10	36	685.736389	75	-12	15
14	648.645946	85	-12	-30	667.553410	48	-10	35	687.054870	80	-38	-10
15	647.317661	86	-51	-60	667.600163	46	-62	-24	688.372788	73	5	33
16	645.989420	85	58	58	667.650029	52	-28	1	689.689947	80	-54	-28
17	644.660890	89	-30	-23	667.702958	47	60	76	691.006599	89	61	83
18	643.332330	101	-67	-53	667.758799	53	70	71	692.322321	91	-49	-33
19	642.003777	104	-26	-6	667.817480	54	-50	-69	693.637452	107	-18	-10
20	640.675116	123	-32	-7	667.879294	58	10	-28	694.951796	112	-19	-21
21	639.346408	147	-33	-6	667.944019	66	51	-6	(696.265378)	-	-	-
22	638.017723	132	32	58	668.011548	73	-14	-88	697.578120	140	-13	-42
23	636.688537*	-	-370	-348	668.082049	80	5	-81	698.890175	157	122	76
24	(635.360096)	-	-	-	668.155392	84	0	-89	700.201132	170	19	-45
25	634.031366	219	98	101	668.231693	102	110	28	-	-	-	-
26	632.702479	229	50	38	668.310629	114	36	-22	-	-	-	-
27	631.374072*	-	485	454	668.392343	121	-56	-71	-	-	-	-
28	630.044688	285	-59	-116	668.476934	161	-42	13	-	-	-	-
29	(628.715917)	-	-	424	668.564248	207	-52	105	-	-	-	-
30	628.716429*	-	-	270	668.654228	267	-119	180	-	-	-	-
31	627.387496*	-	-	342	668.747024	338	-67	422	-	-	-	-
32	626.058817*	-	-	159	668.842306	434	-201	534	-	-	-	-
33	624.729915*	-	-	-	668.940257	731	-313	735	-	-	-	-

Tabelle A.21 $H^{12}CP (011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				1275.422581*		-550	-495
3	-				1276.727551	279	51	109
4	1266.099723	252	-89	-26	1278.024719	221	-211	-148
5	1264.740456	221	-124	-55	1279.315614*		219	286
6	1263.374471	228	-90	-14	1280.598809	180	-68	5
7	1262.001649	184	-116	-33	1281.875330	180	-20	58
8	1260.622118	187	-89	2	1283.144610	177	-181	-99
9	1259.235813	187	-81	18	1284.407027	156	-147	-62
10	1257.842840	170	1	107	1285.662544	150	69	157
11	1256.442942	170	-108	4	1286.910666	156	1	90
12	1255.036378	184	-155	-39	1288.151487	143	-232	-144
13	1253.623205	170	-93	25	1289.385573	153	-33	51
14	1252.203198	187	-152	-33	1290.612236	153	-63	15
15	1250.776512	187	-184	-67	-			
16	1249.343316	173	-24	89	1293.044052	167	71	129
17	1247.903175*		-111	-6	1294.248747	167	-161	-116
18	1246.456385	194	-154	-58	1295.446490	201	-27	2
19	1245.003015	214	-83	-1	1296.636621	197	-153	-142
20	1243.542806	238	-162	-97	1297.819744	204	97	89
21	1242.076231	275	82	128	1298.995072	221	-30	-57
22	-				1300.163188	252	84	38
23	-				-			
24	-				1302.476756	340	150	72
25	-				1303.622129	333	94	7

Tabelle A.22 $H^{12}CP (011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	1267.443050	330	-85	-189	1276.742739	326	-44	-114
4	1266.088210	252	91	-3	1278.044631	245	47	-6
5	1264.726390	221	-132	-214	1279.339789	221	152	118
6	1263.358466	228	107	41	1280.628011	197	93	79
7	-				1281.909444	201	48	54
8	1260.602369	187	6	-25	1283.184028	163	-17	8
9	1259.214485	170	-61	-74	1284.451747	167	-86	-43
10	1257.820266	184	74	79	1285.712964	139	235	294
11	1256.419295	170	-8	12	1286.966439	156	-260	-189
12	1255.011915	184	33	67	-			
13	1253.597820	170	-112	-67	1289.453492	143	-235	-149
14	1252.177348	170	-103	-50	1290.687196*		485	570
15	1250.750552	187	113	169	1291.912446	153	-179	-98
16	1249.316842	173	-50	4	1293.131451	167	19	92
17	1247.876781	190	-28	20	1294.342987	167	-102	-41
18	1246.430194	211	10	48	1295.547600	184	42	88
19	1244.976931	214	-79	-55	1296.744710	197	-84	-54
20	1243.517373	238	90	96	1297.934803	252	45	59
21	1242.050893	275	-100	-112	-			
22	1240.578010	374	-124	-155	1300.292682	289	-6	-9
23	-				1301.460461	286	-103	-103
24	-				1302.621156	340	166	186

Tabelle A.23 H¹²CP (020)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				1336.313874	88	-13	51
1	–				1337.649682	56	-1	58
2	1332.315926	52	-22	44	1338.987036	43	21	72
3	1330.986496	43	-10	51	1340.325854	39	-4	38
4	1329.658654	39	-33	22	1341.666126	36	-52	-22
5	1328.332517	36	22	68	1343.007926	36	-19	-1
6	1327.007941	36	7	42	1344.351125	36	9	12
7	1325.685027	36	22	46	1345.695672	36	19	9
8	1324.363697	36	-3	9	1347.041524	36	13	-11
9	1323.044023	36	8	8	1348.388695	36	55	19
10	1321.725947	36	11	-2	1349.737036	36	47	0
11	1320.409453	36	3	-21	1351.086530	36	29	-27
12	1319.094533	36	-5	-39	1352.437133	36	15	-49
13	1317.781166	36	-13	-55	1353.788774	36	-3	-71
14	1316.469335	36	-12	-58	1355.141427	36	13	-55
15	1315.159001	36	-12	-61	1356.494992	36	37	-30
16	1313.850165	36	20	-29	1357.849364	36	32	-30
17	1312.542718	36	11	-35	1359.204495	39	31	-23
18	1311.236655	36	-4	-44	1360.560298	39	24	-18
19	1309.931974	36	13	-17	1361.916701	39	23	-6
20	1308.628536	36	-26	-45	1363.273619	39	30	16
21	1307.326411	36	-7	-11	1364.630917	39	-1	2
22	1306.025457	36	-14	-3	1365.988611	43	41	60
23	1304.725663	39	-5	21	1367.346433	43	-19	18
24	1303.426937	39	-12	30	1368.704632*		170	223
25	1302.129263	39	13	70	1370.062460	46	-39	27
26	1300.832503	43	-5	65	1371.420401	49	-56	21
27	1299.536634	46	-18	62	1372.778255	52	26	109
28	1298.241578	49	-34	51	1374.135752	59	47	134
29	1296.947264	56	-48	37	1375.492671	62	-100	-15
30	1295.653679	62	1	80	1376.849171	72	-143	-63
31	1294.360625	37	-4	64	1378.205200	41	-14	56
32	1293.068067	37	-17	32	1379.560075*		-280	-222
33	1291.775952	37	-7	19	1380.914562	44	-52	-6
34	1290.484020*		-149	-153	1382.267789	48	-82	-46
35	1289.192596	41	-31	-66	1383.619929	51	-71	-38
36	1287.901301	44	57	-11	1384.970778	58	-100	-59
37	1286.609908	51	-21	-118	1386.320233	65	-147	-78
38	1285.318580	58	-12	-132	1387.668250	78	-129	-8
39	1284.027084	71	-57	-184	1389.014676	85	-74	136
40	1282.735527	82	42	-71	–			
41	1281.443655	92	126	59	–			
42	1280.151251	126	69	89	–			
43	1278.858445	150	94	258	–			
44	1277.565086	197	141	520	–			
45	1276.270854	194	-19	665	–			

Tabelle A.24 $H^{12}CP(030)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				1326.594574	170	-242	22	1329.250765*		-438	-437
2	-			-3296	1326.606547	292	-221	-99	1330.581512	398	-81	-84
3	1322.591627	221	22	47	1326.624716	405	23	32	1331.911344	333	-84	-91
4	1321.257935*		-338	-308	1326.648578	340	-13	32	1333.240839	252	149	139
5	1319.924429	252	-79	-43	-				1334.569493	221	137	125
6	1318.590111	218	-210	-168	-			-9	1335.897513	201	109	94
7	1317.255525	224	-201	-154	-			3017	1337.224673	180	-139	-156
8	1315.920726	180	-7	44	-			6384	1338.552242*		688	668
9	1314.585252	180	-104	-48	-				1339.877837	153	228	206
10	1313.249586	167	-17	42	-				1341.202956	153	9	-16
11	1311.913374	163	-109	-47	-				1342.527383	156	-163	-190
12	1310.576780*		-226	-163	-			66924	1343.851440	153	65	35
13	1309.240140	163	-38	25	-				1345.174410	156	0	-31
14	1307.903062	153	54	116	-				1346.496552	156	-66	-100
15	1306.565343	180	-156	-97	-				1347.818080	170	107	71
16	1305.227948*		288	343	-				1349.138598	170	155	118
17	1303.889528	197	37	86	-				1350.458123	187	126	88
18	1302.551099	177	99	141	-				1351.776593	207	-11	-48
19	1301.212148	201	-39	-5	-				1353.094243	228	13	-21
20	1299.872888	214	-167	-144	-				1354.410685	211	-160	-189
21	1298.533599	248	-8	6	-				1355.726355	262	-57	-76
22	1297.193677	245	-163	-160	-				1357.040980	262	82	76
23	1295.853383*		-375	-382	-				1358.354233	299	-33	-21
24	1294.513363	282	5	-10	-				1359.666598	299	114	153
25	1293.172568	384	-71	-93	-				-			
26	1291.831737	282	137	113	-				-			

Tabelle A.25 $H^{12}CP(030)^{1e,f} \leftarrow (010)^{1f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				1326.585070*		-12	-109	1329.267096	946	-267	-29
2	1323.921171	481	-7		1326.577338*		-227	-26	1330.610475	383	-179	-64
3	1322.591627*		164	126	1326.566840*		553	1028	1331.956824*		218	86
4	1321.264704	272	191	102	1326.550833*		-415	158	1333.305323	239	124	143
5	1319.940335	242	-10	-16	1326.531789*		-654	-279	1334.656030	213	-387	-246
6	1318.618661	236	-313	14	1326.510222*		352	226	1336.010407	177	171	97
7	1317.300358	193	-57	-7	1326.483155*		-369	-1105	1337.366755	160	116	9
8	1315.984441	173	-240	36	1326.454489*		1088	144	1338.725490	160	-113	2
9	1314.671620	173	-169	-67	1326.419183*		-312	-107	1340.087060	180	-47	5
10	1313.361806	160	56	32	-				1341.451222	137	95	52
11	1312.054488	160	-88	-25	-				1342.817682	151	40	40
12	1310.750169	147	-112	-35	-				1344.183306*		-3321	-2011
13	1309.448807	147	-67	-13	-				1345.557945	151	-112	-33
14	1308.150208	160	-160	7	-				1346.931031*		-875	-741
15	1306.854720	144	-49	11	-				1348.308617*		470	366
16	1305.562021	160	-67	-10	-				1349.686626	154	-128	1
17	1304.272282	170	-49	18	-				1351.066952*		-743	-836
18	1302.985357	173	-149	-9	-				1352.451018	200	77	-71
19	1301.701596	190	-20	-30	-				1353.836763*		304	88
20	1300.420691	209	25	-7	-				1355.224263	223	45	29
21	1299.142524	213	-134	24	-				1356.614110	71	-70	-35
22	1297.867615	206	22	119	-				1358.006474*		163	194
23	1296.595418	61	-52	0	-				1359.400788*		218	242
24	1295.326599*		311	353	-				1360.797458*		540	555
25	1294.059974	75	-66	-38	-				1362.195304	95	-10	-7
26	1292.796697	85	-26	-16	-				1363.595715	68	3	-9
27	1291.536354	92	28	15	-				1364.998206	119	140	109
28	1290.278813	99	-28	-69	-				-			
29	1289.024320	112	66	-8	-				-			

Tabelle A.26 H¹²CP (001)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				1279.603507	105	66	73
1	1276.945308	105	–87	–82	1280.921514	58	–47	–37
2	1275.605447	61	–55	–51	1282.232376	48	–11	1
3	1274.258396	48	12	15	1283.535902	41	0	16
4	1272.904019	41	–40	–36	1284.832099	41	15	33
5	1271.542552	37	13	18	1286.120938	37	22	43
6	1270.173785	37	–55	–49	1287.402652*		276	300
7	1268.798011	37	35	42	1288.676449	37	5	33
8	1267.414972	37	13	22	1289.943143	34	47	77
9	1266.024836	37	32	43	1291.202313	37	1	33
10	1264.627511	37	–10	4	1292.454108	34	39	73
11	1263.223105	37	–18	–1	1293.698346	37	3	38
12	1261.811599	37	–20	–1	1294.935118	37	7	43
13	1260.393030	37	8	29	1296.164460	37	113	148
14	1258.967340	37	0	22	1297.386056	37	27	61
15	1257.534556	37	–27	–3	1298.600134	37	5	36
16	1256.094783	37	22	47	1299.806635	37	11	40
17	1254.647882	37	1	28	1301.005483	37	–3	22
18	1253.193915	37	–37	–10	1302.196693	37	6	25
19	1251.732978	41	–3	25	1303.380200	37	–4	10
20	1250.264970	41	–6	21	1304.556030	37	25	32
21	1248.789911	44	–32	–5	1305.724079	37	12	12
22	1247.307892	44	5	30	1306.884349	41	–10	–17
23	1245.818777	48	–40	–16	1308.036872	41	18	3
24	1244.322692	51	–44	–22	1309.181521	44	–1	–24
25	1242.819595	58	–57	–36	1310.318332	44	–4	–34
26	1241.309526	61	–42	–23	1311.447737*		472	436
27	1239.792486	71	–3	16	1312.568249	51	–32	–74
28	1238.268437	82	17	35	1313.681347	58	–7	–53
29	1236.737353	95	–11	7	1314.786494	65	39	–9
30	1235.199372	116	44	64	1315.883596	71	42	–6
31	1233.654306	136	–7	15	1316.972428*		–191	–236
32	1232.102135	150	–188	–162	1318.053681	95	59	20
33	1230.543392	177	29	61	1319.126564	116	33	2
34	1228.977411	224	–25	14	1320.191389	136	71	53
35	–				1321.247922	160	–29	–29
36	–				1322.296486	204	86	107
37	–				1323.336495	207	–140	–94

Tabelle A.27 H¹²CP (100)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				3218.215456	56	–30	–38
1	3215.556510	56	–30	–38	3219.535329	32	–75	–82
2	3214.217542	32	–4	–11	3220.848924	26	–5	–13
3	3212.872228	26	1	–5	3222.156047	22	1	–6
4	3211.520593	22	–8	–13	3223.456733	22	–5	–11
5	3210.162686	22	2	–1	3224.750993	20	5	–1
6	3208.798497	20	3	1	3226.038787	20	6	1
7	3207.428058	20	10	10	3227.320108	20	7	3
8	3206.051372	20	7	9	3228.594937	20	6	3
9	3204.668460	20	–1	3	–			
10	3203.279367	20	11	18	3231.125071	20	12	9
11	3201.884075	20	10	18	3232.380328	20	1	–1
12	3200.482609	20	0	10	3233.629055	20	12	10
13	3199.074996	20	–9	3	3234.871195	20	3	1
14	3197.661271	20	–1	13	3236.106781	20	22	19
15	3196.241404	20	–23	–8	3237.335728	20	–1	–6
16	3194.815482	20	–9	7	3238.558090	20	2	–4
17	3193.383476	20	–4	12	3239.773825	20	5	–4
18	3191.945414	20	–2	14	3240.982919	20	7	–4
19	3190.501297	20	–19	–4	3242.185368	20	19	6
20	3189.051182	20	–19	–4	3243.381129	22	12	–4
21	3187.595114	22	26	39	3244.570209	22	7	–13
22	3186.132924	22	–75	–64	3245.752603	22	13	–10
23	3184.664943	22	–9	–2	3246.928282	24	13	–13
24	3183.190966	24	–3	2	3248.097240	24	16	–12
25	3181.711062	24	–6	–5	3249.259461	26	19	–11
26	3180.225260	26	–10	–14	3250.414942	28	32	0
27	3178.733604	28	9	0	3251.563647	32	31	0

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.27 Fortsetzung von $H^{12}CP (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
28	3177.235965	30	-100	-114	3252.705602	220	55	25
29	3175.732745	240	45	26	3253.840753	220	62	36
30	3174.223574	220	54	29	3254.969082	220	47	27
31	3172.708440	220	-109	-138	3256.090602	220	33	23
32	3171.187858	220	52	18	3257.205303	220	24	27
33	3169.661466	220	153	116	3258.313066	240	-90	-68
34	3168.129142	220	48	10	3259.414051	260	-136	-91
35	3166.591220	240	52	13	3260.508314	280	-49	26
36	3165.047603	280	43	7	3261.595593	320	-78	34
37	3163.498311	300	19	-10	-	-	-	-
38	3161.943375	360	-11	-31	-	-	-	-
39	3160.382873	420	7	1	-	-	-	-
40	3158.816724	520	-31	-17	-	-	-	-
41	3157.244975	620	-102	-63	-	-	-	-
42	3155.667732	820	-124	-52	-	-	-	-
43	3154.084906	1000	-210	-97	-	-	-	-
44	3152.496943*		60	224	-	-	-	-

Tabelle A.28 $H^{12}CP (110)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				-			
3	-				3205.539950*		-359	-363
4	-				3206.840728	40	-33	-35
5	3193.553416	37	27	21	3208.134853	33	-12	-14
6	3192.190427	34	35	29	3209.422606	30	-1	-2
7	3190.821233	30	-2	-8	3210.703998	28	28	28
8	3189.445949	28	12	7	3211.978933	26	-4	-4
9	3188.064508	27	-6	-11	3213.247502	25	9	9
10	3186.676989	25	4	0	3214.509619	24	-4	-3
11	3185.283351	25	-17	-20	3215.765306	24	-5	-3
12	3183.883722	25	41	38	3217.014544	24	4	6
13	3182.477915	25	-28	-30	3218.257307	24	11	13
14	3181.066185	25	13	12	3219.493502	25	-62	-60
15	3179.648358	25	-28	-29	3220.723392	26	64	66
16	3178.224583	26	-22	-22	3221.946554	28	-20	-18
17	3176.794849	27	2	2	3223.163279	29	-7	-5
18	3175.359116	28	-15	-14	3224.373456	30	6	8
19	3173.917459	29	-17	-16	-	-	-	-
20	3172.470037	31	135	136	3226.774656*		579	582
21	3171.016409	34	-18	-18	3227.964510	37	0	3
22	-				-			
23	3168.091815	40	-40	-42	3230.325458	45	-88	-84
24	3166.620741	46	-56	-60	3231.496174	35	54	59
25	3165.143856	50	-62	-67	3232.659976	58	-72	-65
26	3163.661373	54	137	129	3233.817276	64	-39	-30
27	3162.172813	65	39	29	3234.967448*		-460	-447
28	3160.678616	72	67	53	-			
29	3159.178602	81	18	0	3237.248946	107	-72	-49
30	3157.672913	93	14	-8	3238.379509	128	0	30
31	3156.161485	109	-28	-56	3239.503280	161	6	45
32	3154.644437	131	-12	-45	3240.620271	161	-29	21
33	3153.121630	164	-96	-135	-			
34	3151.593442	164	76	30	-			
35	3150.059439	219	49	-4	3243.930746	322	-72	27
36	-				3245.020718	322	-46	76
37	3146.974932*		257	188	3246.103963	646	54	202
38	-				3247.180376	646	133	313
39	3143.867787	221	33	-53	-			
40	-				3249.313021*		593	851
41	3140.738713	665	-88	-191	3250.368271	648	13	320

Tabelle A.29 H¹²CP (110)^{1f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				-			
3	-				3205.554 217*		347	352
4	-				3206.857 888	40	47	54
5	3193.537 486	37	-124	-126	3208.155 516	33	1	8
6	3192.171 665	30	50	48	3209.446 901	30	24	31
7	3190.799 532	29	19	16	3210.731 748	25	-163	-155
8	3189.421 330	28	7	4	3212.010 606	26	6	14
9	3188.037 080	26	19	15	3213.282 979	25	50	59
10	3186.646 757	25	10	6	3214.548 877	24	-3	6
11	3185.250 490	24	91	88	3215.808 467	24	28	37
12	3183.848 037	25	3	-1	-			
13	3182.439 685	25	14	10	3218.307 812*		-503	-496
14	3181.025 323	25	-7	-10	-			
15	3179.604 892	21	-136	-139	3220.782 425	26	-9	-2
16	3178.179 164*		380	377	3222.009 782	28	-13	-8
17	3176.746 611	27	-6	-10	3223.231 118*		447	451
18	3175.308 544	28	-3	-6	3224.445 041	30	-6	-3
19	3173.864 767	29	174	171	3225.652 924	33	16	18
20	3172.414 737	32	-36	-39	3226.854 215	35	-24	-23
21	-				3228.048 510*		-515	-515
22	3169.497 714	36	100	96	3229.237 261	42	9	8
23	3168.030 056*		-260	-263	3230.418 913	45	7	5
24	3166.557 185	46	-45	-49	3231.593 958	53	-15	-16
25	3165.078 328	50	-49	-53	3232.761 950*		-487	-488
26	3163.593 745	54	-32	-37	3233.924 251	64	-36	-36
27	-				3235.079 502	80	-5	-3
28	3160.607 352	72	-64	-71	3236.228 558*		474	479
29	3159.105 657	81	-39	-47	3237.369 986	107	-19	-9
30	3157.598 409	93	99	90	3238.505 177	128	-79	-63
31	3156.085 340	109	62	51	3239.633 888	160	64	88
32	-				-			
33	3153.042 406	164	43	29	-			
34	-				3242.979 378	215	79	141
35	-				3244.081 008	323	2	83
36	-				-			
37	-				3246.264 207	647	40	170

B Tabellen zu H¹³CPTabelle B.1 H¹³CP (010)^{1e,f} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				-				670.531 302*		395	401
1	-				669.257 070	53	-19	-27	671.806 011	53	-22	-16
2	666.700 392	130	-27	-22	669.261 453	34	24	17	673.080 253	37	-28	-22
3	665.421 873	63	-65	-60	669.267 932	26	-6	-14	674.353 609	34	-27	-20
4	664.142 666	49	9	13	669.276 622	23	6	-1	675.626 082	26	2	8
5	662.862 586	36	-6	-2	669.287 480	20	18	12	676.897 588	28	-11	-5
6	661.581 765	30	8	12	669.300 485	19	11	5	678.168 159	23	-17	-11
7	660.300 173	27	5	8	669.315 637	18	-14	-20	679.437 784	25	-10	-5
8	659.017 856	24	17	19	669.332 991	18	0	-5	680.706 438	21	-1	5
9	657.734 777	23	-9	-8	669.352 501	17	8	4	681.974 096	22	4	9
10	656.451 027	21	3	4	669.374 174	17	20	16	683.240 718	20	-20	-15
11	655.166 572	21	4	5	669.397 964	17	-7	-11	684.506 351	21	-9	-5
12	653.881 434	21	3	3	669.423 947	17	4	1	685.770 943	20	2	5
13	652.595 631	20	2	1	669.452 072	17	6	4	687.034 465	20	0	3
14	651.309 172	21	-5	-6	669.482 342	17	5	4	688.296 922	20	7	9
15	650.022 087	21	-1	-2	669.514 754	17	2	1	689.558 279	20	5	7
16	648.734 376	22	-1	-3	669.549 313	18	4	4	690.818 516	21	-8	-7
17	647.446 066	22	8	5	669.586 008	18	6	6	692.077 658	21	9	9
18	646.157 146	24	0	-2	669.624 834	18	5	6	693.335 627	23	-5	-5
19	644.867 654	24	0	-3	669.665 790	19	6	7	694.592 469	23	14	13
20	643.577 618	28	22	19	669.708 866	20	2	4	695.848 102	25	2	0
21	642.286 987	28	0	-3	669.754 057	20	-5	-4	697.102 560	27	9	7
22	640.995 807	31	-33	-35	669.801 303	19	-72	-70	698.355 774	29	-16	-19
23	639.704 136	33	-32	-35	669.850 794	22	-2	-1	699.607 818	35	20	16
24	638.412 017	37	30	29	669.902 332	24	11	13	700.858 559	35	0	-4
25	637.119 267	40	-41	-41	669.955 971	26	28	29	702.108 048	44	-7	-11

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.1 Fortsetzung von H¹³CP (010)^{1e,f} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
26	635.826154	45	9	9	670.011667	27	11	11	703.356240	46	-27	-31
27	634.532603	43	91	92	670.069483	31	28	28	704.603178	58	1	-4
28	633.238424	55	2	5	670.129351	33	19	19	705.848741	60	-27	-32
29	631.943872	70	-16	-12	670.191277	37	-3	-5	707.092997	74	-24	-29
30	630.648859	75	-65	-58	670.255290	41	-4	-7	708.335935	85	17	12
31	629.353547	100	5	15	670.321314	46	-50	-55	709.577418	121	-23	-27
32	628.057753	72	-1	11	670.389537	54	52	45	710.817607	119	37	33
33	626.761534	119	-41	-25	670.459658	64	10	1	712.056478	156	190	187
34	625.464974	166	-42	-23	670.531302*		-542	-555	713.293547	182	-29	-31
35	624.167995	162	-96	-73	670.606091	100	24	8	714.529528	243	113	112
36	622.870997	194	186	214	670.682310	111	2	-17	715.763855	295	68	69
37	621.573085	288	-105	-72	670.760586	129	30	6	716.996719	473	47	50
38	620.275137	288	-102	-63	670.840658	106	-147	-175	-	-	-	-
39	618.976807	287	-164	-119	670.923158	184	114	81	-	-	-	-
40	(617.678398)				671.007293	299	28	-10	-	-	-	-
41	(616.379533)				(671.093456)				-	-	-	-
42	615.080358	262	-28	39	671.181698	584	88	37	-	-	-	-

Tabelle B.2 H¹³CP (020)^{0e} ← (010)^{1e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	651.315566	338	-41	0	-	-	-	-	660.263349*		438	265
4	650.046459	338	52	102	655.128989	170	37	-11	661.549505*		-354	-567
5	648.779162	337	-326	-273	655.124877	170	-112	-158	662.839284	340	366	114
6	647.514970	224	118	168	655.120197	137	-4	-48	664.129961	340	-93	-379
7	646.252383	224	-116	-77	655.114524	137	-47	-89	-	-	-	-
8	644.992548	226	120	144	655.107990	114	-88	-127	666.718659	226	254	-81
9	643.734496	224	-135	-133	655.100689	114	-10	-45	668.016086*		550	205
10	642.479228	224	128	104	655.092573	114	166	134	-	-	-	-
11	-	-	-	-	655.083436	98	263	234	670.616049*		573	250
12	-	-	-	-	655.073085	114	121	95	671.918138	170	-44	-331
13	638.726039	169	73	-49	655.061649	114	-97	-120	673.222755	226	116	-112
14	637.479345	169	-1	-159	655.049459	114	-20	-42	-	-	-	-
15	636.234984	228	83	-108	655.036019	114	-105	-125	675.836728	224	161	129
16	634.992498	230	-104	-326	655.021701	114	66	46	677.145917	224	7	118
17	633.752789	232	370	122	655.006360	114	394	374	-	-	-	-
18	632.514498	233	179	-88	654.988865	137	-201	-224	-	-	-	-
19	631.278262	233	-1	-278	654.970820	137	-62	-91	-	-	-	-
20	630.044789*		577	300	654.951305	170	-54	-90	-	-	-	-
21	628.812206	175	83	-179	654.930515	170	77	31	-	-	-	-
22	627.581906	342	-43	-274	654.907911	170	-146	-205	-	-	-	-
23	626.353507	338	-135	-315	654.884000	227	-151	-227	-	-	-	-
24	625.127041	336	-108	-214	654.859339*		686	590	-	-	-	-
25	623.902310	335	-105	-110	654.831546	227	52	-66	-	-	-	-
26	622.679310	668	-72	54	654.802862	341	263	118	-	-	-	-
27	-	-	-	-	654.772431*		537	364	-	-	-	-
28	-	-	-	-	654.739644	340	343	141	-	-	-	-
29	-	-	-	-	654.705234*		495	263	-	-	-	-

Tabelle B.3 H¹³CP (020)^{2e} ← (010)^{1f}

J''	Q-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
6	673.759 162	749	124	-69
7	673.752 277*		163	-15
8	673.744 492	313	234	71
9	673.735 556	374	62	-84
10	673.725 961	312	113	-15
11	673.715 398	254	51	-60
12	673.704 218	285	193	100
13	673.692 085	274	170	95
14	673.679 084	271	28	-29
15	673.665 434	288	-53	-93
16	673.651 184	370	-68	-92
17	673.636 495	297	98	87
18	673.620 937	434	-34	-33
19	673.605 083	420	57	67
20	-			
21	673.571 740	412	-62	-44
22	673.554 603	671	-37	-23
23	673.537 162	338	-33	-28
24	673.519 546	106	13	3

Tabelle B.4 H¹³CP (020)^{2e,f} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				676.338 698*		630	668
2	-				-				677.620 070	226	36	83
3	-				-				-			
4	-				673.800 094	694	-38	-46	680.189 938	169	58	117
5	-				673.810 360	587	210	188	681.477 592	168	-163	-99
6	-				673.822 299	553	131	94	682.767 098*		-499	-431
7	664.892 110*		774	742	673.836 151	551	-34	-86	684.059 451	167	41	110
8	663.630 554*		583	550	673.852 183	435	-17	-80	685.353 146	166	-55	16
9	662.370 890	227	79	46	673.870 252	376	41	-29	-			
10	661.114 006	340	111	81	673.890 223	287	7	-64	-			
11	659.859 027	227	-237	-259	673.912 254	307	42	-21	689.246 203	164	-334	-269
12	658.606 782	341	-177	-188	673.936 393	296	197	152	-			
13	657.357 161	228	134	139	673.962 115	301	-51	-64	691.852 100	164	-115	-62
14	656.109 571	341	55	81	673.990 127	260	8	45	693.158 116	163	-35	12
15	654.864 865	227	388	440	674.019 925	195	-126	-21	694.466 249	164	66	105
16	653.621 988	341	23	109	-				695.776 360	164	19	50
17	652.382 373	227	337	464	-				697.088 495	218	-159	-136
18	651.145 235*		485	662	-				698.403 271	218	114	130
19	649.909 836	338	-332	-97	-				699.719 967	218	82	90
20	648.678 018	337	-338	-35	-				701.038 844	221	-33	-33
21	-				-				702.360 226	222	51	45
22	-				-				703.684 664*		841	829
23	-				-				705.009 870	335	2	-14
24	-				-				706.338 208	335	-150	-171
25	-				-				707.669 377	672	32	5
26	-				-				709.002 545*		-338	-371
27	-				-				710.338 728*		-301	-343
28	-				-				711.677 907*		67	11
29	-				-				713.019 197*		-182	-256
30	-				-				714.363 724*		18	-86
31	-				-				715.710 390*		-497	-644

Tabelle B.5 H¹³CP (020)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
4	1319.293003*		143	158	-			
5	1318.021760	170	53	65	-			
6	1316.751940	148	-49	-33	-			
7	1315.483716	112	10	31	-			
8	1314.216718	104	-137	-106	-			
9	1312.951329	90	-100	-59	-			
10	1311.687574	93	156	208	-			
11	1310.424679	92	-131	-68	-			
12	-				-			
13	-				-			
14	1306.645137	92	-84	6	-			
15	1305.388399*		370	465	-			
16	1304.131998	100	-127	-29	-			
17	-				-			
18	1301.623885	111	-169	-75	-			
19	1300.371842	128	29	117	-			
20	-			-1321	-			
21	-				-			
22	1296.621653	141	-100	-47	-			
23	1295.373871	167	75	113	-			
24	1294.126698	165	-82	-61	-			
25	1292.881025*		374	378	-			
26	1291.635521*		175	164	-			
27	1290.390968*		164	140	-			

Tabelle B.6 H¹³CP (100)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				3205.909312	1284	-351	-354
1	-				3207.174983	642	-24	-28
2	-				3208.434566	320	-18	-23
3	-				3209.688155	256	-221	-228
4	3199.496899	256	-60	-57	3210.936582	212	211	204
5	3198.197222	214	-111	-106	3212.178504	182	-48	-56
6	3196.892121	182	73	79	3213.414870	182	-35	-44
7	3195.581066	182	-55	-48	3214.645284	160	-130	-140
8	3194.264526	160	-42	-35	3215.870057	160	-9	-19
9	3192.942393	160	-13	-6	-			
10	3191.614779	128	127	135	-			
11	3190.281252	142	-70	-62	3219.509083	142	351	341
12	-				-			
13	-				3221.904885	142	-74	-83
14	3186.248038	142	-8	0	3223.094131	142	-35	-42
15	3184.892590	142	8	15	3224.277370	142	-46	-52
16	3183.531641	142	13	19	3225.454713	160	17	13
17	3182.165150	142	-50	-46	3226.625989	160	-4	-6
18	3180.793327	160	9	12	-			-1208
19	3179.416062	160	65	66	3228.950541	182	-42	-37
20	3178.033195	184	-62	-63	3230.103884	212	35	43
21	3176.645101	184	-14	-18	-			-1998
22	3175.251600	216	11	4	-			
23	-			-2530	3233.527376	256	-5	18
24	3172.448374	216	-84	-98	-			
25	3171.038896	324	6	-12	-			
26	3169.624027	324	15	-8	3236.896040	320	-204	-161
27	3168.203218*		-624	-652	3238.006990	428	-2	50
28	3166.778667	434	267	234	3239.111635	428	19	80
29	3165.347659	434	-44	-83	3240.210163	644	59	129
30	3163.911893	434	121	75	3241.302408	644	-37	43
31	3162.470969	652	344	291	-			
32	3161.024406	654	124	64	-			
33	3159.572529	654	-233	-301	-			
34	3158.116300	1314	216	139	-			

Anhang J

Linienlisten von $D^{12}CP$, $D^{13}CP$

A Tabellen zu DCP

Tabelle A.1 $D^{12}CP (010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-	-	-	-	-	-	-	-	525.786 235	133	7	15
1	-	-	-	-	-	-	-	-	526.920 632	164	-47	-39
2	522.387 021	127	-1	8	524.663 491	1521	-32	39	528.055 826	2947	24	32
3	521.255 371	164	-3	7	-	-	-	-	529.191 583	3048	-2	6
4	520.124 427	254	-28	-18	524.688 955*	-	-376	-307	530.328 020	254	5	12
5	518.994 255	270	-21	-10	524.708 036	1124	274	341	531.465 006	3116	-76	-68
6	517.864 841	3148	-7	4	524.729 641	832	-236	-170	532.602 764	3058	-9	-1
7	516.736 173	530	-9	3	524.755 680	1012	7	71	533.741 071	3005	-4	5
8	515.608 289	3143	0	13	524.785 054	774	-94	-32	534.879 979	2973	3	12
9	514.481 164	3085	-14	-1	524.818 652*	-	352	412	536.019 516	2957	52	62
10	513.354 902	3069	41	55	524.855 297	1028	170	228	537.159 536	2941	11	21
11	512.229 347	3143	-1	14	524.895 461	721	-164	-109	538.300 131	2915	-17	-6
12	511.104 680	260	31	46	524.939 796	604	4	57	539.441 250	2899	-68	-57
13	509.980 733	329	-42	-26	524.987 532	610	-91	-42	540.583 036	2889	12	24
14	508.857 715	3588	-19	-3	525.039 256	742	140	187	-	-	-	-
15	507.735 501	3615	-36	-20	525.094 316	652	51	94	542.867 942	2873	-45	-32
16	506.614 150	3577	-44	-27	525.153 129	625	61	101	544.011 205	2841	-13	0
17	505.493 773	3503	58	76	525.215 682	694	164	201	545.154 927	2809	-4	10
18	504.374 050	3429	-58	-40	525.281 688	1558	76	109	546.299 119	2777	7	22
19	503.255 393	3366	10	28	525.351 383	710	39	69	547.443 730	2761	-17	-1
20	502.137 560	3339	11	28	525.424 660	901	-49	-22	548.588 811	2756	-11	6
21	501.020 564	3339	-51	-35	525.501 744	821	44	67	549.734 285	2751	-39	-21
22	499.904 588	3360	-3	13	525.582 306	1007	-7	14	550.880 191	2740	-46	-28
23	498.789 430	3387	-55	-40	525.666 216	991	-324	-307	552.026 488	2724	-61	-42
24	497.675 279	376	-27	-12	525.754 560	1230	185	199	553.173 192	2708	-52	-32
25	496.562 030	3440	-33	-19	525.845 781	1548	-30	-19	554.320 274	2692	-34	-14
26	495.449 716	323	-47	-34	-	-	-	-	555.467 697	233	-29	-9
27	494.338 415	239	-1	10	526.039 352	832	-105	-101	556.615 446	509	-38	-17
28	493.228 011	281	-18	-8	526.152 623*	-	10970	10972	557.763 536	249	-30	-10
29	492.118 594	212	-17	-9	526.262 978*	-	15559	15558	558.911 926	159	-33	-12
30	491.010 144	185	-25	-20	526.356 566	233	-182	-185	560.060 617	207	-29	-8
31	489.902 709	185	-3	0	526.469 614	297	-18	-23	561.209 596	133	-16	4
32	488.796 241	180	-7	-6	526.586 063	201	3	-4	562.358 811	122	-32	-12
33	487.690 780	170	-3	-5	526.706 044	191	19	10	563.508 286	117	-37	-17
34	486.586 352	164	26	22	-	-	-	-	564.658 024	111	-11	8
35	485.482 905	164	22	14	526.956 519	175	-8	-19	565.807 970	106	5	23
36	484.380 492	159	29	18	527.087 027	154	-17	-29	566.958 100	101	3	20
37	483.279 111	159	39	25	527.221 053	133	-5	-18	568.108 387	101	-27	-11
38	482.178 757	159	40	23	527.358 571	122	11	-2	569.258 857	101	-45	-30
39	481.079 424	164	18	-2	527.499 620	122	82	68	570.409 536	101	-6	7
40	479.981 123	164	-22	-45	527.643 978	117	-3	-17	571.560 346	106	25	38
41	478.883 895	175	-45	-71	527.791 933	122	54	40	572.711 221	111	1	12
42	477.787 870	185	71	42	527.943 262	122	42	29	573.862 201	117	-23	-13
43	476.692 754	212	26	-6	528.098 043	122	51	39	575.013 324	127	8	16
44	475.598 750	154	17	-17	528.256 199	127	15	4	576.164 461	101	-18	-11
45	474.505 857	148	37	1	528.417 715	143	-67	-77	577.315 689	95	-8	-3
46	473.414 030	143	34	-4	528.582 776	164	0	-9	578.466 944	90	-8	-4
47	472.323 308	148	42	3	528.751 107	201	-45	-52	579.618 212	85	-16	-13
48	471.233 672	154	35	-5	528.922 890	244	-6	-12	580.769 518	80	11	12
49	470.145 161	170	47	7	529.097 916	291	-81	-85	581.920 760	85	-13	-12
50	469.057 761	196	59	19	529.276 553	297	112	110	583.072 001	90	-6	-6
51	467.971 473	239	64	27	529.458 092	398	-121	-122	584.223 190	95	-3	-3

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.1 Fortsetzung von D¹²CP (010)^{1e,f} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
52	466.886283	265	45	10	529.643307	122	6	7	585.374327	111	14	15
53	465.802231	302	36	5	529.831686	143	-3	-1	586.525359	133	10	11
54	464.719291	345	5	-21	530.023388	170	24	27	587.676261	154	-23	-20
55	463.637548	398	32	13	530.218280	217	-31	-28	588.827123	180	24	29
56	462.556988	403	99	89	530.416481	286	-35	-31	589.977762	228	-15	-6
57	461.477337	456	-73	-74	530.617939	254	-23	-20	591.128115	270	-185	-172
58	460.399072	461	-13	-1	530.822640	302	4	7	592.278715	360	66	84
59	459.321828	435	-90	-64	531.030519	366	-2	-1	593.428910	413	104	128
60	458.245505*		-409	-365	531.241629	387	27	26	594.578700	541	-53	-21
61	-				-				-			
62	-				531.673147	1288	-139	-149	596.877979	726	36	89
63	-				531.893921	721	63	47	598.027088	1044	-60	5
64	-				532.117154*		-406	-429	599.175976	731	-93	-13
65	-				532.344455	514	79	46	-			
66	-				532.574201	2242	-88	-132	-			
67	-				532.805961*		-1321	-1378	-			

Tabelle A.2 D¹²CP (020)^{0e} ← (010)^{1e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				515.128094	567	-45	-17
2	-				512.851467	180	-172	-192	516.273110	297	-24	3
3	-				512.854004	159	79	60	517.421801	212	-27	-2
4	508.336951	191	27	43	512.856882	159	-70	-89	518.574220	180	29	51
5	507.218294	191	26	37	512.860753	154	48	30	519.730196	164	7	24
6	506.103397	175	12	17	512.865160	148	0	-18	520.889781	154	-3	9
7	504.992260	164	-4	-5	-				522.052950	143	16	23
8	503.884923	159	32	25	512.876107	154	32	17	523.219597	127	5	8
9	502.781286	148	39	27	512.882463	159	-7	-20	524.389724	122	19	16
10	501.681285	143	-21	-38	512.889446	154	7	-4	525.563225	117	7	-1
11	500.585071	138	30	9	512.896940	154	-2	-9	526.740073	117	1	-10
12	499.492453	133	34	10	512.904918	159	-11	-16	527.920191	122	-9	-23
13	498.403405	133	2	-24	512.913340	154	-12	-13	529.103540	127	5	-11
14	497.317928	127	-23	-50	512.922142	154	-11	-10	530.289988	127	-15	-32
15	496.236021	127	3	-23	512.931284	154	9	13	531.479536	127	10	-8
16	495.157527	127	-26	-50	512.940661	154	8	15	532.672052	122	29	11
17	494.082486	133	-16	-37	512.950208	154	-12	-4	533.867407	117	-2	-17
18	493.010800	133	-7	-23	512.959938	148	33	41	535.065612	117	19	6
19	491.942410	148	5	-5	512.969642	148	10	16	536.266499	111	16	7
20	490.877223	154	-6	-10	512.979307	148	-16	-13	537.469975	111	-5	-9
21	489.815222	164	13	15	512.988867	148	-28	-30	538.675975	111	-8	-8
22	488.756306	175	35	44	512.998284	148	22	15	539.884395	117	7	12
23	487.700399	180	62	78	513.007373	148	40	25	541.095077	111	-9	0
24	486.647362	180	38	60	513.016031	148	13	-8	542.307956	122	-11	2
25	485.597137	180	-12	15	513.024192	154	-27	-52	543.522902	122	-13	2
26	484.549679	170	-43	-13	513.031856	154	18	-8	544.739770	127	-45	-27
27	483.504999	175	47	77	513.038800	154	27	6	545.958561	138	16	35
28	482.462785	175	38	67	513.044921	164	0	-4	547.178960	148	-25	-6
29	481.423003	159	-5	20	513.050192	175	16	44	548.401020	164	11	28
30	480.385660	159	23	41	513.054494	191	64	147	549.624532	175	39	54
31	479.350534	159	1	9	513.057254	170	-320	-151	550.849300	122	-9	3
32	478.317619	164	26	22	513.059608	154	111		552.075310	117	-19	-9
33	477.286723	170	9	-8	-				553.302405	106	-18	-12
34	476.257810	170	21	-10	-				554.530429	101	-34	-29
35	475.230740	164	26	-19	-				555.759316	95	-2	1
36	474.205397	154	16	-43	-				556.988857	95	-3	1
37	473.181708	148	24	-46	-				558.218961	101	0	8
38	472.159588	154	70	-7	-				559.449483	101	-10	4
39	471.138789	164	12	-66	-				560.680318	111	-12	8
40	470.119357	175	1	-72	-				561.911337	117	-12	15
41	469.101220	223	66	5	-				563.142409	127	-19	13
42	468.084083	244	14	-26	-				564.373440	143	-9	23
43	467.068026	260	23	11	-				565.604263	159	-32	-13
44	466.052896	276	35	59	-				-			
45	465.038611	297	62	125	-				568.065045	217	27	-45
46	464.024985	318	7	108	-				569.294678	249	-2	-180
47	463.012158	350	97	228	-				570.523696	291	-44	-389
48	461.999690	408	-28	116	-				571.752099	281	-2	-601
49	460.987732	445	-137	-14	-				572.980659*		988	20
50	459.976729*		287	341	-				574.206251	408	-112	-1600
51	458.965255	503	-111	-202	-				575.431999	493	-94	-2300

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.2 Fortsetzung von $D^{12}CP (020)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
52	457.954717	514	139	-201	-	-	-	-	576.656937	668	153	-3019
53	456.944047	461	29	-702	-	-	-	-	577.880436	737	73	-4380
54	-	-	-	-	-	-	-	-	579.102875	800	115	-6011
55	-	-	-	-	-	-	-	-	580.323915	1012	1	-8278

Tabelle A.3 $D^{12}CP (020)^{2e,f} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-	-	-	-	-	-	-	-	529.425514	117	-4	-7
3	522.612112	588	-92	-95	526.006290	138	-18	-35	530.573630	111	-5	-6
4	521.489237	286	-70	-70	526.008801	127	42	28	531.725355	111	16	18
5	520.370103	217	29	32	526.011822	127	-31	-42	532.880612	111	-26	-21
6	519.254565	180	32	40	526.015654	127	45	38	534.039556	106	13	22
7	518.142689	170	-24	-12	526.020009	127	-43	-46	535.202058	106	-11	1
8	517.034658	164	8	24	-	-	-	-	536.368195	106	-41	-26
9	515.930185	133	-197	-176	526.031100	127	-14	-8	537.538073	106	8	25
10	514.829949	143	-1	24	-	-	-	-	538.711548	106	-37	-17
11	513.733401	138	-1	28	526.045316	133	8	21	539.888802	101	-22	-1
12	512.640737	138	-48	-17	526.053699	127	18	33	541.069796	101	-20	1
13	511.552140	154	-15	19	526.062959	133	-9	9	542.254584	101	-17	3
14	510.467559	159	-8	27	526.073212	133	-7	13	543.443229	106	11	29
15	509.387078	170	-6	29	526.084446	133	-44	-24	544.635732	106	19	34
16	508.310742	175	-26	7	526.096857	127	17	38	545.832120	106	-15	-4
17	507.238670	185	-20	12	526.110328	127	-4	17	547.032536	106	0	7
18	506.170940	175	21	50	526.125028	127	-3	17	548.237032	106	62	63
19	505.107539	170	8	32	526.141624*	-	616	634	549.445491	111	-6	-11
20	504.048591	159	-15	5	526.158299	122	-38	-22	550.658187	111	9	-2
21	502.994233	159	10	23	526.177080	122	-14	1	551.875068	117	-12	-28
22	501.944473	159	3	11	526.197390	122	32	44	553.096291	122	23	1
23	500.899420	170	-14	-11	526.219192	117	-22	-12	-	-	-	-
24	499.859220	196	15	12	526.242706	117	-41	-33	555.551803	122	8	-21
25	498.823898	212	20	12	526.268013	117	-34	-26	556.786314	122	33	1
26	497.793467	154	-82	-95	526.295163	117	-40	-34	558.025298	133	-55	-87
27	496.768320	164	2	-13	526.324315	117	4	11	559.269042	138	-48	-78
28	495.748286	159	1	-15	-	-	-	-	560.517585	148	10	-16
29	494.733575	148	22	6	526.388725	122	-41	-32	561.770890	106	1	-21
30	493.724240	138	14	-1	526.424285	133	-25	-15	563.029111	106	-7	-22
31	492.720430	127	18	5	526.462212	138	13	24	564.292342	101	-4	-12
32	491.722243	127	25	16	526.502519	143	-15	-3	565.560647	101	-13	-12
33	490.729772	133	21	16	526.545455	154	38	49	566.834262	101	118	127
34	489.743134	154	14	13	526.590994	164	42	52	568.112860	101	-24	-8
35	488.762427	170	-7	-5	526.639240	180	0	6	569.396950	101	-15	6
36	487.787808	180	6	10	526.690428	191	44	44	570.686442	101	-29	-5
37	486.819322	175	-9	-6	526.744481	223	-4	-12	571.981479	106	-5	17
38	485.857114	180	-15	-16	526.801724	249	82	63	573.282074	117	-13	6
39	484.901314	212	14	4	526.861963	281	8	-24	574.588346	133	-10	1
40	483.952073	260	123	100	526.925575	291	55	11	575.900385	143	15	17
41	483.009215	291	35	-6	-	-	-	-	577.218191	164	-9	-18
42	482.073091	350	1	-60	527.062858	413	79	21	578.541909	185	-8	-26
43	481.143677	366	-98	-183	527.136646	138	-7	-56	579.871538	207	-51	-69
44	480.221377	382	48	-59	527.214135	143	-3	-23	581.207209	233	-68	-72
45	479.305892	509	49	-73	527.295351	175	36	76	582.549014	302	-27	9
46	478.397337	578	-64	-188	527.380307	185	46	192	583.896874	345	-61	54
47	477.496231	578	146	43	-	-	-	-	585.250881	445	-126	123
48	476.602285*	-	312	267	-	-	-	-	586.611310	530	6	470
49	475.715218	726	81	149	-	-	-	-	587.977767	572	-97	689
50	474.835567	769	-78	181	-	-	-	-	589.350646	816	-76	1177
51	-	-	-	-	-	-	-	-	590.729894	880	-12	1895
52	-	-	-	-	-	-	-	-	592.115616	1177	174	2978

Tabelle A.4 D¹²CP (020)^{2e,f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				-				529.416595	111	75	64
3	522.594299	631	52	38	526.024862*		621	642	530.555634	111	14	4
4	521.459353	276	-12	-27	526.039444*		825	845	531.695262	117	-12	-21
5	520.325100	196	-33	-48	526.056576	127	-13	5	532.835478	117	7	-1
6	519.191606	164	45	30	526.078129	122	-22	-5	533.976192	111	-6	-13
7	518.058648	154	-12	-27	526.103305	122	3	18	535.117455	111	12	7
8	516.926396	148	-47	-61	526.131999	127	-41	-29	536.259227	106	35	31
9	515.794942	143	24	10	526.164341	122	-23	-13	537.401405	106	-29	-32
10	514.664129	138	30	17	526.200241	122	-30	-23	538.544159	106	3	2
11	513.534009	133	15	3	526.239790	122	33	37	539.687397	101	53	53
12	512.404582	133	-33	-45	526.282844	122	23	24	540.830974	101	-11	-10
13	511.275953	138	-20	-30	526.329442	117	-17	-19	541.975088	101	21	23
14	510.148044	148	-33	-43	526.379662	117	-5	-10	543.119594	101	17	21
15	509.020977	154	38	30	526.433466	122	25	17	544.264492	101	-8	-3
16	507.894578	154	10	4	526.490788	117	10	-1	545.409783	101	-40	-34
17	506.768957	164	-17	-22	526.551694	117	22	8	546.555545	101	12	20
18	505.644147	164	-21	-24	526.616117	117	-3	-20	547.701581	101	-35	-26
19	504.520154	154	-5	-6	526.684137	117	21	1	548.848036	101	-23	-13
20	503.396894	159	-62	-63	526.755676	117	20	-2	549.994857	101	11	22
21	502.274529	170	-42	-41	526.829829*		-904	-929	551.141939	101	-27	-15
22	501.153001	180	-11	-8	526.909371	117	29	2	552.289362	106	-40	-27
23	500.032317	180	29	34	526.991555	117	78	48	553.437151	106	10	23
24	498.912418	191	9	15	527.077166	117	34	3	554.585136	111	-34	-19
25	497.793467	154	83	90	527.166281	117	-19	-52	555.733421	111	-51	-36
26	496.675209	223	-14	-5	527.259032	117	57	24	556.882034	117	0	16
27	495.557925	164	-8	2	527.355158	122	9	-25	558.030895	127	53	70
28	494.441551	164	26	37	527.454827	127	12	-22	559.179861	138	-18	-1
29	493.326026	164	19	31	527.558080	122	115	81	560.329114	148	-18	-1
30	492.211404	159	18	29	527.664616	143	24	-10	561.478629	148	43	61
31	491.097638	159	-35	-24	527.774683	148	-5	-37	562.628197	106	-27	-10
32	489.984860	159	-15	-4	527.888241	159	-2	-33	563.778013	101	-20	-3
33	488.872997	159	-4	6	528.005292	170	42	13	564.927959	101	-38	-21
34	487.762063	159	4	12	528.125690	191	-10	-36	566.078076	95	-25	-7
35	486.652070	159	13	19	528.249659	185	76	53	567.228297	95	-31	-14
36	485.543006	164	4	7	528.376911	228	22	1	568.378649	95	-14	2
37	484.434891	170	-12	-14	528.507615	111	5	-12	569.529080	101	-12	4
38	483.327782	175	14	8	528.641707	111	-28	-42	570.679576	106	-21	-6
39	482.221621	191	17	5	528.779264	122	9	0	571.830137	111	-25	-11
40	481.116415	207	-3	-22	528.920170	127	12	7	-			
41	480.012256	233	37	10	529.064514	133	81	80	574.131378	127	-34	-22
42	478.909038	239	26	-11	529.212050	138	-21	-18	575.282057	138	-6	4
43	477.806833	281	26	-22	529.363222	133	163	170	576.432683	164	-27	-18
44	476.705688	307	80	19	529.517389	159	2	13	577.583336	185	-1	7
45	475.605420	382	-4	-79	529.675008	180	-34	-19	578.734015	175	88	94
46	-				529.836002	212	-10	7	579.884485	239	23	27
47	473.408066	535	-61	-170	530.000252	254	-34	-15	581.034916	270	-11	-9
48	472.311126	525	100	-31	530.167798	355	-53	-32	582.185268	323	-36	-36
49	471.214996	583	29	-124	530.338522	286	-171	-150	583.335568	445	-9	-11
50	-				530.512737	567	-64	-44	584.485737	498	10	5
51	-				530.690131	435	-30	-13	585.635723	668	-16	-23
52	-				530.870716	477	-43	-30	586.785695	641	101	91
53	-				531.054623	578	41	47	587.935197	800	-78	-91
54	-				531.241629	387	14	11	589.085079	1044	314	298
55	-				-				590.234097	1251	52	32
56	-				-				591.383115	986	16	-7
57	-				-				592.534121*	2214	2187	

Tabelle A.5 $D^{12}CP(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{0e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				503.826077*		443	463
2	499.277544	244	28	41	-				504.961585*		602	621
3	498.138884	239	24	34	501.548920	254	-27	-16	506.095576	477	-43	-25
4	496.999498	228	-55	-50	501.546304	228	-3	6	507.229509	424	-2	15
5	495.859608	212	21	21	501.542976	201	-20	-12	508.362964*		343	357
6	494.718908	207	-39	-43	501.538948	191	-55	-49	509.494836	376	-72	-60
7	493.577665	207	54	46	501.534351	191	31	35	510.626264	376	-60	-51
8	492.435591	196	39	27	501.528930	175	-4	-2	511.756828	403	13	20
9	491.292759	201	21	6	501.522816	175	-16	-17	-			
10	490.149110	201	-21	-37	501.516067	170	66	63	514.014714	366	-64	-60
11	489.004695	212	8	-9	501.508397	170	-25	-30	515.142166	297	50	54
12	487.859378	228	22	5	501.500105	170	25	19	516.268298	254	41	46
13	486.713048	228	-37	-51	501.490983	170	30	22	517.393095	239	-26	-19
14	485.565789	239	-22	-33	501.481044	164	22	14	518.516545	244	-76	-66
15	484.417484	249	14	7	501.470280	170	17	7	519.638674	276	10	23
16	483.268021	249	30	28	501.458628	170	-27	-36	520.759168	302	15	32
17	482.117302	260	5	8	501.446184	170	13	4	521.878028	270	42	63
18	480.965316	276	9	18	501.432726	175	-59	-67	522.995070	260	15	40
19	479.811923	286	-12	2	501.418477	175	7	-1	524.110176	244	-72	-43
20	478.657111	276	21	40	501.403228	180	31	24	-			
21	477.500651	302	-24	-3	501.386972	185	35	30	526.334490	201	-41	-10
22	476.342609	334	18	39	501.369669	191	10	6	527.443266	281	-107	-78
23	475.182749	366	17	35	501.351314	196	-15	-18	528.549806	329	-38	-14
24	474.020954	382	-37	-24	501.331906	207	-11	-13	529.653861	313	52	69
25	472.857223	350	-32	-26	501.311419	207	32	29	530.755104	334	-27	-19
26	471.691288	424	-119	-123	501.289748	228	43	39	531.853731	371	64	59
27	470.523352	477	24	9	501.266822	239	-14	-20	532.949299	435	25	7
28	469.353023	546	128	101	501.242699	254	-45	-53	-			
29	468.179921	599	-63	-99	501.217418	276	28	14	535.131134	604	29	-12
30	467.004491	509	25	-14	501.190804	313	65	45	536.217011	806	-16	-62
31	465.826014	588	-199	-231	501.162699	323	-52	-80	537.299434	1261	19	-21
32	464.645203	604	110	100	501.133391	360	2	-36	-			
33	463.461129	578	156	192	501.102644	403	30	-19	-			
34	462.273588	578	-133	-20	501.070595	466	209	147	-			
35	-				501.036755	339	90	12	-			
36	-				501.001490	413	77	-16	-			
37	-				500.964360	509	-229	-337	-			
38	-				500.926224	493	71	-52	-			
39	-				500.886499*		432	297	-			
40	-				500.844570	472	281	136	-			
41	-				500.800110*		-670	-819	-			
42	-				-				-			
43	-				500.709046*		633	501	-			
44	-				500.659467	456	-9	-114	-			
45	-				500.607539*		-1114	-1175	-			
46	-				500.555324*		-582	-575	-			
47	-				500.501147	530	-49	52	-			
48	-				500.443878*		-609	-380	-			

Tabelle A.6 D¹²CP (030)^{1e,f} ← (020)^{2e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				–				515.842.966	207	39	30
1	–				–				516.978.814	180	14	5
2	512.430.320	254	–41	–45	514.721.883	133	6	–14	518.113.838	143	10	1
3	511.291.229	207	–14	–16	514.737.538	122	–2	–20	–			
4	510.151.300	164	–60	–59	514.758.463	117	29	14	520.381.285	117	–32	–41
5	509.010.744	175	8	11	514.784.580	117	13	1	521.513.785	117	16	8
6	507.869.429	164	33	39	514.815.955	122	6	–2	522.645.370	122	13	7
7	506.727.375	159	5	14	514.852.587	122	–6	–11	523.776.078	127	–5	–10
8	505.584.673	148	–14	–3	514.894.503	127	–11	–12	524.905.937	133	–13	–17
9	504.441.357	143	–25	–13	514.941.742	133	15	17	526.037.901*		2936	2933
10	503.297.479	138	–13	2	514.994.251	138	–1	5	527.166.268*		3129	3128
11	502.153.065	133	12	27	515.052.109	143	1	9	528.290.464	111	–18	–19
12	501.008.120	133	12	27	515.115.330	148	11	22	529.416.582*		–427	–428
13	499.862.699	133	–2	13	515.183.912	154	5	17	530.542.739	111	2	1
14	498.716.891	133	14	28	515.257.896	159	–2	9	531.667.745	117	58	57
15	497.570.679	133	–7	5	515.337.307	159	–14	–3	532.791.889	117	9	7
16	496.424.165	133	–13	–5	515.422.185	148	–19	–10	533.915.352	117	11	8
17	495.277.403	127	–6	–1	515.512.609	143	31	38	535.038.096	111	–2	–7
18	494.130.451	127	17	18	515.609.205*		729	734	536.160.172	111	–10	–16
19	492.983.329	133	18	14	515.709.921	133	–8	–7	537.281.622	111	–2	–10
20	491.836.109	133	5	–3	515.816.979	122	6	3	538.402.482	111	21	12
21	490.688.890	133	16	3	515.930.198	307	555	548	539.522.820	111	91	81
22	489.541.676	138	–11	–29	516.047.981	122	5	–5	540.642.477	117	7	–3
23	488.394.659	143	46	24	516.172.015	127	7	–6	541.761.729	117	4	–5
24	487.247.740	148	19	–6	516.301.778	133	1	–14	542.880.392	117	–147	–155
25	486.101.102	154	20	–9	516.437.308	133	–12	–28	543.998.964	117	5	1
26	484.954.791	164	19	–11	516.578.671	127	–4	–19	545.117.052	127	19	18
27	483.808.892	175	26	–5	516.725.919	127	41	27	546.234.800	127	–12	–7
28	482.663.484	185	44	13	516.878.961	133	–5	–16	547.352.326	138	–22	–11
29	481.518.586	201	12	–17	517.037.954	133	–21	–27	548.469.668	148	–27	–8
30	480.374.361	212	15	–13	517.202.950	143	11	11	549.586.893	159	–13	12
31	479.230.862	228	24	–2	517.373.896	154	7	12	550.704.026	170	–14	20
32	478.088.088	249	–42	–66	517.550.884	159	27	39	551.821.120	175	–30	10
33	476.946.309	276	5	–17	517.733.862	170	–9	10	552.938.280	185	–16	29
34	475.805.458	291	17	–4	517.922.948	196	–7	17	554.055.505	201	–29	19
35	474.665.634	323	11	–11	518.118.128	212	–4	25	555.172.965	217	44	91
36	473.526.968	360	38	13	518.319.403	233	–16	14	556.290.464	239	–51	–8
37	472.389.491	382	49	18	–				557.408.304	254	–67	–34
38	471.253.283	424	45	6	–				558.526.509	297	–35	–19
39	470.119.357*		961	913	518.960.003	313	–60	–39	559.645.107	329	17	12
40	468.985.098	535	107	48	519.185.773	313	–113	–98	560.764.202	398	143	110
41	467.853.141	625	44	–23	–				561.883.572	450	69	5
42	466.722.870	572	85	15	519.655.898	583	–12	–3	563.003.452	530	–17	–114
43	465.594.117	620	–6	–68	519.899.991	562	–87	–70	564.123.985	753	–17	–145
44	464.467.430	753	253	216	–				565.245.212	641	66	–84
45	463.341.946	668	–63	–46	520.406.578	456	–14	85	566.367.341*		401	247
46	462.218.470	652	–208	–96	–				567.489.366	880	–55	–183
47	–				–				568.612.816*		196	138
48	–				–				569.736.449	1034	–118	–39
49	–				–				570.860.998	1553	–288	17

Tabelle A.7 $D^{12}CP(030)^{1e,f} \leftarrow (020)^{2f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	499.283599	244	40	33	501.569080	323	48	56	-	-	-	-
3	498.156958	233	-38	-44	501.585101	249	-56	-46	-	-	-	-
4	497.035816	217	-29	-34	501.606706	239	79	89	507.320344	387	206	201
5	495.920102	207	-10	-14	501.633393	207	-25	-14	508.489620	355	72	68
6	494.809841	191	41	38	501.665493	185	-7	6	509.664115	302	-112	-114
7	493.704897	185	-14	-16	501.702910	175	76	89	510.844096	265	-50	-51
8	492.605465	185	21	21	501.745356	164	-23	-7	512.029249	249	-30	-29
9	491.511382	185	-15	-12	501.793085	154	2	19	513.219594	228	1	4
10	490.422799	185	36	40	501.845875	148	-17	2	514.415171	207	115	119
11	489.339467	180	-69	-63	501.903557	138	-185	-165	515.615574	154	-59	-52
12	488.261719	185	13	21	501.966555	143	-12	10	516.821273	254	-12	-4
13	487.189248	201	-15	-5	502.034281	154	-9	14	518.031995	239	21	31
14	486.122224	207	33	45	502.106813	159	-19	5	519.247908	117	251	263
15	485.060477	228	2	15	502.184139	164	33	59	520.468281	196	-8	5
16	484.004112	233	16	30	502.265937	164	-80	-54	521.693794	212	-30	-15
17	482.953089	249	55	70	502.352462	164	-5	22	522.924212	223	0	16
18	481.907213	265	-52	-36	502.443324	159	-25	1	524.159442	207	40	57
19	480.866764	265	0	16	502.538547	164	-6	19	525.399328	175	-11	7
20	479.831449	270	-53	-38	502.637961	175	2	25	526.643922	196	-45	-27
21	478.801430	265	-19	-5	502.741450	180	5	25	527.893211	239	-15	3
22	477.776570	270	-3	10	502.848835	175	-44	-28	529.147091	270	37	55
23	476.756818	297	-18	-8	502.960105	170	-23	-10	530.405299	360	-87	-70
24	475.742186	334	-14	-8	503.075063	175	15	23	531.667745*	-	-410	-394
25	474.732602	329	-23	-21	503.193526	185	33	36	532.935253	307	-37	-23
26	473.728092	376	25	22	503.315311	212	2	-1	534.206657	286	-61	-50
27	472.728473	419	-5	-15	503.440327	217	-13	-21	535.482391	323	28	36
28	471.733720	382	-90	-107	503.568454	212	32	20	536.762165	323	20	24
29	470.743969	366	-40	-66	503.699427	239	42	25	538.045942	329	-41	-40
30	469.759155	398	135	100	503.833028	265	-31	-51	539.333838	488	48	44
31	468.778834	472	50	3	503.969238	281	-26	-47	540.625501	551	22	15
32	467.803227	503	-12	-71	504.107803	260	-17	-37	541.920944	445	-12	-24
33	466.832381	519	60	-13	504.248492	276	-48	-64	543.220140	424	12	-4
34	465.866197	557	237	149	504.391300	339	65	55	544.522919	594	24	5
35	464.904225	615	139	36	504.535704	408	-7	-8	-	-	-	-
36	463.946476	551	-148	-267	504.681782	334	9	19	-	-	-	-
37	462.993142*	-	-352	-487	504.829109	382	-112	-89	-	-	-	-
38	462.044705	657	91	-60	504.977953	429	98	134	-	-	-	-
39	-	-	-	-	505.127503	440	34	79	-	-	-	-
40	-	-	-	-	505.278047	456	188	236	-	-	-	-
41	-	-	-	-	505.428551	450	-267	-228	-	-	-	-
42	-	-	-	-	505.580273	572	135	147	-	-	-	-
43	-	-	-	-	505.731523	488	-87	-132	-	-	-	-
44	-	-	-	-	505.883394	450	371	226	-	-	-	-
45	-	-	-	-	506.034023	620	-146	-449	-	-	-	-

Tabelle A.8 D¹²CP (030)^{3e,f} ← (020)^{2e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				529.710189*		1061	1008
2	-				-				530.852446	111	-7	-55
3	-				527.440415	127	-1	89	531.997736	117	0	-45
4	-				527.448393	111	-32	55	533.145002	117	42	1
5	521.761788	228	83	13	527.458358	117	-87	-5	534.294177	117	74	37
6	520.634532	175	135	65	527.470286	122	-199	-123	535.445288	117	146	114
7	519.509317	164	224	155	527.484306	127	-247	-176	536.598334	117	286	257
8	518.386220*		434	368	527.499633*		-1025	-961	537.753224*		431	406
9	517.265085*		623	561	527.518244*		-566	-509	538.910115*		771	749
10	516.145126	170	17	-40	527.539012	117	-11	39	540.067726	106	61	42
11	515.027745	170	36	-14	527.561337	122	28	70	541.227769	106	49	33
12	513.912233	175	-10	-53	527.585662	117	-22	14	542.389460	106	-6	-19
13	512.798749	175	60	27	527.612159	117	-3	26	543.552838	106	-22	-33
14	511.687030	185	10	-14	-				544.717838	106	-18	-26
15	510.577168	180	-41	-56	527.671508	122	9	25	545.884381	106	-23	-28
16	509.469209	185	-18	-22	527.704374	122	-21	-11	547.052467	106	15	12
17	508.362964	180	-74	-67	527.739463	122	-7	-2	548.221940	106	-5	-5
18	507.258568	185	-38	-22	-				549.392824	106	-1	2
19	506.155887	180	-7	17	527.816258	122	18	15	550.565030	106	-1	4
20	505.054833	180	-27	6	527.857965	122	-16	-21	551.738492	106	-9	0
21	503.955447	175	-12	27	527.901986	122	-5	-12	552.913130	111	-37	-26
22	502.857624	170	-20	21	-				554.088946	111	-15	-3
23	501.761364	170	-4	39	527.996935	117	18	11	555.265781	117	-31	-17
24	500.666575	170	-4	38	528.047901	117	16	9	556.443624	117	-23	-8
25	499.573257	170	34	72	-				557.622369	127	-21	-4
26	498.481267	180	23	53	528.156934	122	-30	-34	558.801938	127	-24	-6
27	497.390636	196	50	70	528.215564*		433	431	559.982265	143	-18	0
28	496.301157	201	-33	-24	-				561.163286	154	14	32
29	495.212979	212	-14	-20	528.338840	133	-20	-18	562.344843	159	-2	17
30	494.125939	228	3	-16	528.404480	138	1	3	563.526884	170	-33	-13
31	493.039919	265	-35	-67	528.472631	148	-10	-8	564.709382	191	-19	2
32	491.954984	286	1	-43	528.543384	159	8	10	565.892195	212	-15	8
33	490.871031	291	72	21	528.616740	175	29	28	567.075203	233	-54	-28
34	489.787901	355	83	33	528.692660	196	-17	-22	568.258434	254	-18	11
35	488.705432	424	-61	-101	528.771247	223	-57	-68	569.441678	291	-30	3
36	487.623839	466	-83	-100	528.852764	260	144	124	570.624896	371	-39	-1
37	486.543128	498	89	110	528.936753	286	97	67	571.808022	350	-24	18
38	485.462732	557	-49	29	529.023488	350	49	6	572.990939	398	-14	31
39	-				529.113022	419	23	-35	574.173451	461	-120	-76
40	483.303639	604	-259	7	-				575.355884	503	69	105
41	-				529.300643	466	81	-12	576.537519	519	-82	-65
42	-				529.398730	456	110	-2	-			
43	-				529.499629	461	63	-67	-			

Tabelle A.9 $D^{12}CP(030)^{3e,f} \leftarrow (020)^{2f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-	-	-	-	-	-	-	-	530.852446	111	-11	50
3	-	-	-	-	527.440415	127	19	-24	531.997736	117	-21	40
4	522.890993	387	-91	-40	527.448393	111	30	-13	533.145002	117	-20	40
5	521.761788	228	-60	-12	527.458358	117	56	14	534.294177	117	-70	-12
6	520.634532	175	-152	-107	527.470286	122	87	47	535.445288	117	-142	-85
7	519.509317	164	-293	-252	527.484306	127	268	230	536.598334	117	-233	-178
8	518.386220*	-	-428	-391	527.499633	2878	-167	-203	537.753224*	-	-435	-382
9	517.265085*	-	-732	-699	527.518244*	-	781	747	538.910115*	-	-590	-540
10	516.147140	164	-3	26	527.537024	117	20	-12	540.069661	106	-49	-2
11	515.030596	170	-52	-28	527.558067	673	-329	-358	541.230659	106	-18	27
12	513.916353	180	-7	13	527.581621	117	11	-15	542.393606	106	-4	37
13	512.804372	180	66	81	527.606627	117	12	-10	543.558514	106	-5	33
14	511.694510	185	-6	5	527.633398	122	21	3	544.725423	106	13	47
15	-	-	-	-	527.661896	122	37	23	545.894307	106	12	42
16	509.481843	185	-6	-3	527.692028	122	5	-5	-	-	-	-
17	508.379037	185	-3	-4	527.723821	122	-7	-14	-	-	-	-
18	507.278546	175	-81	-85	527.757236	122	3	-1	549.413017	106	-25	-6
19	506.180624	180	-24	-31	527.791946	3037	-246	-247	550.590036	106	-4	11
20	505.085155	180	13	3	527.828644	122	-15	-14	551.769095	106	-15	-4
21	503.992112	170	-38	-52	527.866571	122	-17	-13	552.950273	111	-1	7
22	502.901770	159	55	39	527.905910	122	-17	-13	554.133556	117	2	7
23	501.813912	159	29	11	527.946701	122	73	77	555.318971	117	-5	-4
24	500.728690	164	-10	-30	527.988643	122	5	8	556.506583	122	15	14
25	499.646227	170	12	-9	528.031893	117	-12	-11	557.696353	127	-5	-9
26	498.566517	180	37	16	528.076359	122	-18	-20	558.888372	133	-7	-14
27	497.489587	196	41	19	528.122028	122	27	23	560.082641	138	-24	-32
28	496.415520	212	49	28	528.168718	127	-6	-14	561.279212	148	-40	-50
29	495.344298	244	-13	-33	528.215564*	-	-928	-940	562.478150	154	-29	-40
30	494.276123	270	-3	-21	528.265236	133	-19	-34	563.679468	170	-19	-31
31	493.210976	281	-4	-20	528.314985	143	23	6	564.883232	185	11	0
32	492.148935	313	-1	-14	528.365585	154	22	3	566.089389	191	-37	-47
33	491.090190	318	127	118	-	-	-	-	567.298188	212	35	28
34	490.034570	355	140	134	528.469283	185	23	6	568.509419	244	-33	-37
35	488.982103	403	-8	-8	528.522289	201	20	8	569.723332	281	-48	-47
36	487.933238	387	57	63	528.576015	223	17	11	570.939964	307	-28	-22
37	486.887734	429	16	29	528.630420	270	9	9	572.159396	376	45	58
38	-	-	-	-	528.685441	318	-35	-29	573.381574	398	55	76
39	484.807380	482	-142	-112	528.741219	334	52	62	574.606577	450	14	43
40	483.772823	588	-137	-98	528.797391	392	-70	-64	575.834522	498	-31	7
41	482.742438	641	230	278	-	-	-	-	577.065607	562	45	92
42	481.715224	694	-136	-79	-	-	-	-	578.299542	620	-124	-68
43	480.692222	631	-289	-224	-	-	-	-	579.536852	954	-92	-30
44	479.673777	726	15	87	-	-	-	-	580.777666	933	188	253
45	-	-	-	-	-	-	-	-	582.021306	821	-49	14
46	-	-	-	-	-	-	-	-	583.268868	1086	205	260
47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-	-	-	-	585.773855	1166	-88	-86
49	-	-	-	-	-	-	-	-	587.032221	1193	112	62

Tabelle A.10 D¹²CP (040)^{0e} ← (030)^{1e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	500.390911	387	92	90	-	-	-	-	508.384915	567	178	172
4	499.269991	382	-151	-162	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	510.715837	578	27	4
6	497.044984	339	287	257	503.769389	334	131	95	511.888880	503	-10	-39
7	495.939844	339	-6	-42	503.763667	297	0	-39	513.066827	403	-47	-80
8	494.840176	307	-1	-44	503.757115	286	68	29	514.249535	387	-117	-153
9	493.745584	313	-27	-72	503.749307	276	0	-35	515.437186	429	83	47
10	492.656045	302	-24	-67	503.740251	270	-92	-187122	516.629310	376	213	181
11	491.571549	313	93	55	503.730023	265	-18	-39	517.825436	445	-52	-78
12	490.491689	313	21	-7	503.718214	244	-64	-73	519.026087	376	-36	-52
13	489.416596	313	8	-6	503.704985	260	68	73	520.230858	403	24	17
14	488.345969	345	-117	-115	503.689769	254	-44	-25	521.439513	366	67	70
15	487.280096	355	71	93	503.672793	249	-18	15	522.651765	503	-6	6
16	486.218192	371	-60	-20	503.653757	260	12	56	523.867613	684	2	18
17	485.160506	387	-102	-45	503.632414	260	-27	23	-	-	-	-
18	484.106848	408	-74	-4	503.608611	265	-107	-56	526.308987	398	-17	-6
19	483.057035	403	23	99	503.582389	270	3	49	-	-	-	-
20	482.010721	456	30	105	503.553251	276	3	-	528.761831	466	-40	-59
21	480.967742	456	-18	47	503.521033	286	-69	-50	529.992091	440	62	25
22	479.927947	509	-69	-22	503.485767	307	27	29	531.224300	387	-47	-99
23	478.891323	461	77	98	503.446977	366	25	14	532.458667	445	86	30
24	477.857113	493	-122	-130	503.404427	350	-98	-107	533.694643	657	161	127
25	476.825688	562	-75	-106	503.358319	403	75	95	534.931730	933	-68	-39
26	475.796493	562	-112	-151	-	-	-	-	536.170203	943	-78	81
27	474.769750	610	212	198	-	-	-	-	-	-	-	-
28	473.744250	578	-85	-21	-	-	-	-	-	-	-	-
29	472.721130	710	357	581	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	469.653660*	-4079	-2490	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A.11 D¹²CP (040)^{2e,f} ← (030)^{1f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-	-	-	-	-	-	-	-	518.840311	503	-134	-113
2	-	-	-	-	516.554712	636	-268	-254	-	-	-	-
3	513.126516	594	-270	-250	-	-	-	-	521.119344	546	-162	-146
4	-	-	-	-	516.548800	429	-58	-50	522.257115*	-496	-482	-
5	510.835111	503	-102	-86	516.544066*	-550	-546	-	523.394807	371	60	71
6	509.687878	466	-297	-284	516.539646	376	-25	-24	524.530956	286	54	62
7	508.540547	456	226	234	516.534048	339	-52	-56	-	-	-	-
8	507.391915	286	248	251	516.527993	339	-4	-12	-	-	-	-
9	506.242020	482	-208	-210	516.521768	313	303	290	527.933283	376	-68	-71
10	505.091936	482	-84	-92	516.514614	297	-9	-27	-	-	-	-
11	503.941146	461	89	75	516.507630	286	28	5	530.196649	546	136	124
12	502.789342	403	-15	-35	516.500581	286	36	7	531.326559	482	42	25
13	501.636976	435	42	15	516.493610	254	3	-35	532.455424	398	-31	-53
14	500.483865	429	59	26	516.486966	281	8	-44	533.583373	408	57	29
15	499.329877	392	-112	-151	516.480963	223	186	112	534.710066	408	-23	-57
16	498.175483	376	-19	-63	516.475157	281	-100	-208	535.835883	435	118	79
17	497.020384	323	22	-25	516.470605	276	5	-157	536.960367	376	34	-12
18	495.864487	360	-100	-148	516.467401	239	381	136	538.083830	419	45	-8
19	494.708426	350	230	183	516.464629	265	-112	-481	539.206090	398	-22	-82
20	493.551391	360	182	139	-	-	-	-	540.327408	387	101	34
21	492.393604	419	-43	-78	-	-	-	-	541.447432	413	69	-4
22	491.235562	413	31	11	-	-	-	-	542.566409	482	136	57
23	490.076944	477	62	62	-	-	-	-	543.684105	472	73	-12
24	488.917509	519	-214	-186	-	-	-	-	544.800741	636	106	16
25	487.757989	535	-88	-23	-	-	-	-	545.916253	684	173	80
26	486.597926	572	-45	68	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	548.143287	864	-196	-289
28	-	-	-	-	-	-	-	-	549.255568	784	127	39
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	551.475932	477	58	-7
31	-	-	-	-	-	-	-	-	552.584369	869	12	-31
32	-	-	-	-	-	-	-	-	553.691785	790	95	81
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-	555.903060	1076	118	196
35	-	-	-	-	-	-	-	-	557.006670	1193	-211	-67
36	-	-	-	-	-	-	-	-	558.109234*	-477	-252	-

Tabelle A.12 $D^{12}CP (040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-	-	-	-	516.572 629*	-	-454	-440	519.998 588	567	-39	8
3	513.162 835	572	-194	-171	516.588 558	525	63	75	521.155 832	562	-100	-44
4	-	-	-	-	516.608 934	472	-110	-100	522.318 321	525	-126	-63
5	510.925 756	466	-218	-191	516.634 803	450	76	83	523.486 159	509	-65	4
6	509.815 332	488	-82	-52	516.665 616	424	71	75	-	-	-	-
7	508.710 166	535	-97	-65	516.701 476	398	-18	-18	-	-	-	-
8	507.610 766	493	155	188	-	-	-	-	527.021 858	488	48	119
9	-	-	-	-	516.788 748	350	-33	-41	528.211 405	424	21	86
10	505.428 551	450	324	354	516.840 145	376	32	19	-	-	-	-
11	504.345 860	493	123	148	516.896 526	382	-41	-60	530.607 764	413	9	53
12	503.269 158	366	-71	-53	516.958 059	382	-81	-105	531.814 771	424	-42	-11
13	502.198 695	562	-159	-151	517.024 837	323	10	-19	533.027 965	419	-14	2
14	-	-	-	-	517.096 715	334	90	56	534.247 370	403	-43	-39
15	500.077 254	445	84	72	517.173 510	318	-18	-58	535.473 249	429	-34	-40
16	499.026 016	382	-203	-225	517.255 668	313	137	92	536.705 824	408	55	43
17	497.982 121	360	1	-28	517.342 730	313	102	51	-	-	-	-
18	496.944 935	360	-145	-177	517.434 945	302	132	76	539.191 272	419	-86	-88
19	495.915 348	371	34	4	517.532 051	302	-28	-88	540.444 930	472	66	80
20	494.893 444	302	399	375	517.634 402	329	-15	-80	541.705 597	620	-197	-160
21	493.878 197	382	-310	-323	517.741 932	366	112	44	542.974 412	1002	46	108
22	492.872 079	419	141	142	517.854 405	276	128	56	544.250 669	578	-136	-50
23	491.873 435	450	-149	-136	517.971 730	477	-49	-125	545.535 034	572	-303	-207
24	-	-	-	-	518.094 365	461	50	-28	546.828 188	652	-6	75
25	-	-	-	-	518.221 957	440	83	4	548.129 528	774	-78	-56
26	-	-	-	-	-	-	-	-	549.440 155	450	353	246
27	-	-	-	-	-	-	-	-	550.759 086	1579	75	-260
28	-	-	-	-	518.634 628	456	78	2	552.087 865	2629	408	-296
29	-	-	-	-	518.782 125	503	66	-5	553.426 296*	-	939	-323
30	-	-	-	-	518.934 644	641	126	63	-	-	-	-
31	-	-	-	-	519.091 924	647	18	-34	-	-	-	-

Tabelle A.13 $D^{12}CP (040)^{4e} \leftarrow (030)^{3e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	-	-	-	-	528.941 330	1643	-106	-76	533.506 329	175	-5	-20
4	-	-	-	-	528.949 059	610	66	95	534.654 994	185	-41	-59
5	523.252 280	509	-116	-101	528.958 410	398	-28	0	535.805 555	191	-14	-34
6	522.122 500	731	-136	-119	528.969 789	254	22	47	536.957 934	185	9	-12
7	520.995 009	1049	184	205	528.982 958	276	-23	-1	538.112 131	185	42	22
8	519.868 930	625	-40	-16	528.998 038	239	-37	-21	539.268 015	180	-34	-51
9	518.745 048	413	-34	-5	529.015 039	233	-9	0	540.425 796	191	4	-7
10	517.623 155	419	-13	21	529.033 898	217	1	1	541.585 329	191	25	21
11	516.503 210	382	-26	15	529.054 614	217	-3	-15	542.746 588	185	15	22
12	515.385 252	419	-42	7	529.077 187	201	-18	-44	543.909 535	191	-49	-30
13	514.269 453	345	103	161	-	-	-	-	545.074 338	191	14	49
14	513.155 367	334	-45	23	529.128 023	207	55	-3	546.240 790	196	10	63
15	512.043 452	291	-36	43	529.156 193	196	62	-15	547.408 928	207	-9	63
16	510.933 473	307	-112	-21	-	-	-	-	548.578 793	170	12	104
17	509.825 664	345	-47	56	529.218 132	191	141	26	549.750 254	196	-46	67
18	508.719 687	334	-187	-72	529.251 808	201	135	2	550.923 375	233	-103	29
19	507.615 926	355	-155	-30	529.287 381	212	201	52	552.098 118	254	-184	-36
20	506.514 186	360	-155	-22	529.326 381*	-	1878	1718	553.274 535	260	-225	-63
21	505.414 152*	-	-509	-370	529.363 222	133	-409	-576	554.452 469	286	-367	-197
22	504.316 630*	-	-422	-279	529.405 204*	-	651	482	555.632 091	313	-428	-256
23	503.220 703*	-	-817	-674	529.448 022*	-	762	599	556.812 968*	-	-828	-661
24	-	-	-	-	529.493 181*	-	1444	1296	557.995 348*	-	-1306	-1154
25	501.036 755	339	27	160	529.538 105	350	133	9	-	-	-	-
26	499.947 668	578	181	305	529.585 919	382	-30	-122	560.367 094	583	26	118
27	498.860 177	588	-187	-73	529.635 630	392	-23	-74	561.554 693	599	92	139
28	497.774 608*	-	-763	-656	529.687 001	398	-66	-68	562.743 822	583	151	144
29	496.692 335	477	-183	-78	529.740 282	503	110	161	563.934 468	662	199	130
30	495.611 729	488	-90	25	529.794 936	551	-14	91	565.126 618	769	232	99
31	494.533 367	482	79	222	529.851 238	562	-140	14	566.320 050	790	36	-160
32	-	-	-	-	529.909 345	668	-90	99	567.515 209	827	62	-187
33	492.383 043	488	256	551	529.969 152	678	56	255	568.711 688	774	-91	-374
34	491.310 356*	-	-493	-47	530.030 084	769	-253	-81	569.910 233	896	328	43
35	490.241 266	482	122	793	530.092 990	1018	-139	-51	571.109 642	1086	121	-117
36	489.172 660*	-	-1030	-36	530.157 388	1018	-58	-130	572.310 659	1012	32	-89
37	-	-	-	-	530.223 040	3069	-215	-552	573.513 298	1071	78	167

Tabelle A.14 D¹²CP (040)^{4f} ← (030)^{3e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	–				528.941 330	1643	–106	–157	533.506 329	175	–5	27
4	–				528.949 059	610	66	22	534.654 994	185	–41	–10
5	523.252 280	509	–116	–81	528.958 410	398	–28	–64	535.805 555	191	–14	14
6	522.122 500	731	–136	–103	528.969 789	254	21	–5	536.957 934	185	9	34
7	520.995 009	1049	185	213	528.982 958	276	–24	–39	538.112 131	185	43	62
8	519.868 930	625	–38	–16	528.998 038	239	–40	–43	539.268 015	180	–31	–20
9	518.745 048	413	–29	–17	529.015 039	233	–14	–5	540.425 796	191	9	11
10	517.623 155	419	–3	–3	529.033 898	217	–8	14	541.585 329	191	34	22
11	516.503 210	382	–9	–24	529.054 614	217	–20	17	542.746 588	185	32	4
12	515.385 252	419	–14	–48	529.077 187	201	–46	5	543.909 535	191	–21	–69
13	514.269 453	345	147	92	–				545.074 338	191	58	–13
14	513.155 367	334	23	–57	529.128 023	207	–12	67	546.240 790	196	79	–19
15	512.043 452	291	66	–41	529.156 193	196	–39	54	547.408 928	207	94	–32
16	510.933 473	307	37	–99	–				548.578 793	170	162	5
17	509.825 664	345	166	1	529.218 132	191	–69	49	549.750 254	196	169	–19
18	508.719 687	334	112	–83	529.251 808	201	–160	–30	550.923 375	233	198	–22
19	507.615 926	355	256	33	529.287 381	212	–203	–65	552.098 118	254	230	–21
20	506.514 186	360	401	155	–				553.274 535	260	336	58
21	505.414 152	392	232	–33	529.363 222*		–1135	–983	554.452 469	286	382	81
22	504.316 630*		555	279	529.405 204	223	–304	–148	555.632 091	313	558	241
23	503.220 703*		454	175	529.448 022*		–477	–320	556.812 968	366	455	131
24	–				529.493 181	318	–147	8	557.995 348	488	346	24
25	–				529.540 080	345	87	237	–			
26	499.945 013	578	153	–55	529.588 496	366	4	144	560.364 452	525	41	–237
27	498.857 169	562	91	–63	529.638 834	408	8	135	561.551 345	572	70	–167
28	–				529.690 898	424	–95	14	562.739 598	625	55	–125
29	–				529.744 846	509	–148	–62	563.929 250	662	68	–44
30	–				529.800 965	599	136	192	565.119 988	716	–174	–205
31	–				529.858 510	636	10	29	566.312 543	790	95	150
32	–				529.917 859	721	–150	–175	567.506 054	821	48	191
33	–				529.979 327	710	–31	–110	568.700 702	912	–95	127
34	–				530.042 573	853	23	–121	569.896 449	928	–334	–51
35	–				530.107 389	1240	–202	–423	571.094 197	1039	274	584
36	–				530.173 958*		–526	–839	572.291 683*		–490	–206
37	–				–				573.491 157	1092	–331	–149
38	–				–				574.691 926	1182	105	80

Tabelle A.15 $D^{12}CP(040)^{2e} \leftarrow (030)^{3e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	487.271713	509	153	841	490.699078*		1987	1740	495.263252*		-1210	-353
4	-				490.707016	461	-106	-197	496.415520*		-810	35
5	485.010217	498	-307	250	490.719689	461	-43	156	-			
6	483.883609	572	-322	161	490.734167*		-805	-116	-			
7	-				-				-			
8	-				490.773500	488	-76	50	501.049062*		-1024	-286
9	-				490.796955	498	-130	78	-			
10	479.404986	668	-219	-43	490.823478	440	-33	-98	-			
11	478.292855	684	5	114	490.853120	477	172	-243	504.554269*		-599	54
12	477.183647	731	22	73	490.885672	445	171		-			
13	476.077938	731	292	298	490.920931	493	-351	103	506.906887	445	117	737
14	-				490.960401	541	-13	38	508.087058*		-615	-1
15	473.875765	806	-169	-207	491.003076	382	52	317	509.272034	519	-13	601
16	472.780505	821	27	-6	491.049340	429	89		510.459150*		-879	-262
17	471.688698	694	-123	-132	-			138	-			
18	470.601776*		655	688	491.153345	477	209	-537	-			
19	469.517201	684	-343	-255	491.210929	461	-172	106	514.047018	2565	-76	504
20	468.438393	827	131	281	491.273404	429	109	154	515.251200	917	190	703
21	-				491.343078*		3197	47	516.458979	700	-333	57
22	466.293092	694	-210	44	491.411222	424	192	-2187	-			
23	465.227559*		-437	-174	491.486952	403	43	-112	518.889524	917	-226	-374
24	464.167525	710	-200	11	491.568142*		451		-			
25	463.112364	652	-317	-253	491.653994*		451	8	521.340236*		468	-885
26	462.062825	652	-234	-452	491.744437	498	-198	-309	-			
27	461.020317*		1267	579	491.840791	472	-338	-113	-			
28	-				-			818	-			
29	-				492.050737	610	-212	-998	-			
30	-				492.167801*		3233		-			
31	-				492.284812*		637	249	-			
32	-				492.410828*		940		-			
33	-				492.541833	456	17		-			
34	-				492.680005	488	-45		-			
35	-				492.824840	488	172		-			
36	-				492.977045*		1317		-			

Tabelle A.16 D¹²CP (040)^{2f} ← (030)^{3e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	487.271713	509	166	371	490.699078*		2052	1740	-			
4	-				490.707016	461	89	-197	496.415520	212	-355	-141
5	485.010217	498	-112	60	490.719689*		411	156	-			
6	483.883609	572	134	286	490.734167	461	105	-116	-			
7	-				-				499.884631	572	-229	-51
8	481.636970	631	-277	-169	490.771041	514	192	50	-			
9	480.518568*		719	802	490.792980	376	177	78	502.209301	689	330	483
10	479.401003	763	95	153	490.817050	482	-40	-98	503.375131*		790	931
11	478.286198	631	-205	-173	490.843455	514	-225	-243	504.541714	625	-145	-14
12	477.174198	700	-115	-107	-				-			
13	-				490.903668	488	50	103	-			
14	474.958143*		882	843	490.936841	493	-44	38	508.057023	440	251	371
15	473.852264	758	28	-33	490.972505	519	213	317	-			
16	472.749549	647	53	-28	-				-			
17	471.649091	784	91	-9	491.049340	429	11	138	511.588668	631	-303	-160
18	470.550672	731	-31	-150	491.090190*		-664	-537	512.770421*		520	681
19	469.454484	678	-73	-210	491.134296	498	-13	106	513.952736	1113	263	445
20	468.360761	832	252	95	491.179685	339	52	154	-			
21	467.268718	737	213	35	491.226734	477	-32	47	-			
22	466.178435	652	-48	-251	491.273404*		-2237	-2187	517.508916	170	-309	-44
23	-				491.326063	429	-129	-112	518.698294*		762	1057
24	464.004917*		784	514	-				-			
25	462.920479*		814	495	491.432095	445	59	8	-			
26	461.836865	604	-38	-421	491.486952	403	-231	-309	522.268938	965	-357	8
27	460.756737*		969	505	491.543692	482	-18	-113	523.461768	795	-54	317
28	459.676432	588	255	-313	491.602453*		913	818	-			
29	-				491.659664*		-926	-998	-			
30	-				-				-			
31	-				491.782188	503	172	249	-			

Tabelle A.17 D¹²CP (011)^{1e,f} ← (001)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	524.296894*		-592	-604	-				527.681474	408	1	-13
2	523.170907	594	118	108	-				528.810691	398	-36	-51
3	522.044881	567	122	113	525.447194	180	-21	-46	529.940615	323	23	7
4	520.919495	562	86	78	525.462129	164	-1	-19	531.071062	254	6	-9
5	519.794462*		-286	-293	525.480818	148	47	38	532.202137	233	32	16
6	518.670790	329	1	-5	-				533.333708	228	-20	-36
7	517.547523	276	-19	-23	525.529247	138	22	30	534.465934	217	21	5
8	516.424975	276	-43	-46	525.559053	133	19	35	535.598644	207	-3	-18
9	515.303225	270	-2	-3	525.592507	122	-54	-31	536.731928	185	10	-5
10	514.182247	281	67	67	525.629741	127	-62	-35	537.865697	185	-16	-30
11	-				-				538.999989	175	-30	-43
12	511.942435	239	76	79	525.715430	133	11	34	540.134804	185	-20	-31
13	510.823550	212	-55	-51	525.763741	122	-46	-31	541.270313	170	199	189
14	509.705566	223	-70	-65	525.815871	143	16	14	542.405808	201	-68	-77
15	508.588479	233	18	24	525.871636	148	17	-9	543.542114	212	17	10
16	507.472045	233	-45	-39	525.931182	148	108	47	544.678747	217	-17	-22
17	506.356540	228	7	13	525.994285	175	69	-38	545.815877	212	14	12
18	505.241859	233	60	66	-				546.953373	207	-7	-7
19	504.127904	228	6	12	-				548.091301	212	-1	1
20	503.014831	228	-8	-2	-				549.229595	212	-20	-15
21	-				-				550.368294	223	-11	-3
22	500.791596*		313	316	-				551.507372	223	14	25
23	499.680832	260	28	29	-				552.646726	233	-33	-18
24	498.571127	260	-76	-77	-				553.786445	244	-50	-31
25	497.462521	291	32	29	-				554.926544	260	-7	16
26	496.354641	281	-28	-35	-				556.066865	291	-46	-20
27	495.247630	318	-122	-134	-				557.207487	291	-76	-44
28	494.140927*		-821	-837	-				558.348514	360	24	60
29	493.036865	355	202	180	-				559.489659	371	-18	22
30	491.932555	371	49	21	-				560.631092	435	-19	27
31	490.829409	408	124	88	-				-			
32	489.727192	445	185	141	-				562.914585	546	-69	-13
33	488.625661	477	-20	-73	-				564.056737	594	4	66
34	487.525268	498	-45	-109	-				565.198837	673	-159	-92
35	486.425908	535	-4	-79	-				566.341721	710	292	366
36	485.327378	594	-106	-195	-				567.483847	716	-166	-87
37	484.230176	599	139	36	-				568.626731	700	-4	82

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.17 Fortsetzung von $D^{12}CP (011)^{1e,f} \leftarrow (001)^{0e}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
38	483.134080*		502	384	-				569.769276	859	-302	-209
39	482.038395	710	281	146	-				570.912500	986	-26	74
40	-				-				572.055502	1134	-60	47
41	-				-				573.198674	975	4	118

Tabelle A.18 $D^{12}CP (001)^{0e} \leftarrow (010)^{1e,f}$

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				706.742122	226	215		-			
2	704.477305	299	-71	-72	706.723100	183	4	-6	710.114074	385	-16	-14
3	703.330830	183	13	11	706.694844	159	-36	-46	711.222144	289	8	10
4	702.177974	212	95	92	706.657277	130	17	8	712.323767	275	44	45
5	-				706.610221	116	-16	-25	713.418876	222	34	36
6	699.852905	164	-12	-17	706.553841	101	28	20	714.507329	183	-151	-150
7	698.680875	140	-42	-48	706.488011	101	22	15	715.589661	183	34	34
8	697.502595	135	8	1	706.412759	96	-9	-15	716.665284	178	11	10
9	696.317938	135	-2	-9	706.328182	92	31	26	717.734407	173	1	-2
10	695.127031	140	44	36	706.234136	87	-5	-9	-			
11	-				706.130739	87	-2	-4	-			-432
12	692.726238	145	20	12	706.017965	87	11	10	720.902632	178	0	-7
13	691.516472	140	44	38	705.895788	87	4	5	721.945664	241	49	41
14	690.300434	120	51	46	-				722.982052	294	16	7
15	689.078092	130	-6	-9	705.622524*		-784		724.011927	284	43	33
16	687.849591	135	5	6	705.473000	87	-11		725.035210	313	60	49
17	686.614832	145	-28	-23	705.313334	87	-12	-3	726.051903	443	79	67
18	685.373860	130	-73	-63	705.144303	92	-17	-4	727.062029	511	132	119
19	684.126807	140	-13	3	704.965903	92	-33	-18	728.065251	612	-110	-122
20	682.873523	125	-10	13	704.778000	63	-201		729.062012	713	-192	-204
21	681.614085	149	-2	30	704.581087	106	-32	-12	730.052443	525	24	13
22	680.348297	106	-199	-156	704.374673	111	-25	-2	-			
23	679.076788	120	15	70	704.158934	116	-8	18	-			-385
24	677.798916	145	-17	51	703.934190	63	331	359	732.983337	795	133	131
25	676.515042	207	52	135	703.699461	125	5	36	733.946682	824	-135	-132
26	-				703.455904	125	165	199	734.903698	655	-59	-51
27	673.928819	125	-35	86	703.203043	111	328	363	735.854149	670	132	147
28	672.626595	202	-94	49	702.940352	169	-41	-4	736.797498	636	-91	-67
29	671.318271	87	-209	-42	702.668723	169	-57	-18	-			-318
30	-				702.387808	173	-76	-37	738.664487	660	-146	-102
31	-				702.097667	231	-47	-8	739.587918	622	-172	-115
32	-				701.798259	236	-19	19	740.504562	925	-265	-193
33	-				701.489592	251	7	43	-			
34	-				701.171476	275	-168	-136	-			
35	-				700.844447	323	-19	9	743.214511	747	-128	1
36	-				-				744.104436	805	17	170
37	-				700.162402	390	-31	-19	744.987128	1007	-313	-134
38	-				699.807203	332	-395	-395	745.863660	891	-38	169
39	-				699.443437	520	-129	-143	746.733025	3103	-159	79
40	-				699.070549	655	202	171	-			
41	-				698.687997	381	45	-6	748.451812	2067	-1	
42	-				698.296858	381	466		749.300879	1417	-64	
43	-				-				750.142506*		-768	

Tabelle A.19 D¹²CP (011)^{1e,f} ← (020)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	718.191584*		2299	-274	-				721.574516*		1244	63
2	-				-				-			
3	715.888565*		2850	135	-				723.781344	1036	-204	-167
4	714.721891*		2174	-277	-				724.870660*		-704	-129
5	713.546233*		1952	23	-				725.951553	2939	-85	889
6	-				719.191471	689	-318	-46	-			
7	711.165306	217	68	10	719.147279*		359	632	-			
8	709.960379*		-1332	-43	719.095541	626	-186	81	-			
9	708.746008*		-2900	-15	719.037958	434	-284	-35	730.178334*		735	7
10	-				718.974149	530	-355	-136	731.213113*		2699	52
11	-				718.904455	501	-101	76	732.240399*		6581	1047
12	-				718.828522	530	78	202	733.258883*		11035	1394
13	-				718.746273	670	54	115	-			
14	-				718.657811	665	-124	-133	735.270021*		22065	-720
15	-				718.563439	703	-213	-290	736.266729*		32599	-6
16	-				-				-			
17	-				718.359339*		1997	1824	-			
18	-				718.245558	636	104	-68	-			
19	-				718.127971	660	131	16	-			
20	-				718.004892	670	311	337	-			
21	-				717.875430	332	-328	-50	-			

Tabelle A.20 D¹²CP (110)^{1e} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	2408.143662	564	-329	-225	2413.775640	396	-94	-1
3	2406.995476	420	33	133	2414.880068	276	267	352
4	2405.839535	348	12	107	2415.976409	288	-4	73
5	2404.676339	252	98	186	2417.065549	252	-6	60
6	2403.505110*		-497	-417	2418.147211	228	-5	50
7	2402.327567	240	-64	6	2419.221396	216	15	57
8	2401.142269	228	-54	5	2420.287881	204	-156	-126
9	2399.949716	216	23	69	2421.347166	204	-3	13
10	2398.750127	180	376	410	2422.398751	192	-13	-11
11	2397.542507	204	2	22	2423.442804	192	-3	-14
12	2396.327908	204	-57	-50	2424.479212	192	-71	-95
13	2395.106164	204	25	19	2425.508143	180	-34	-69
14	2393.876997	204	-37	-56	2426.529485	192	12	-34
15	2392.640574	204	-86	-117	2427.543128	192	-28	-82
16	2391.397061	204	37	-5	2428.549183	204	-26	-87
17	2390.146126	204	-6	-58	2429.547594	204	-23	-88
18	2388.887990	216	-3	-62	2430.538305	204	-56	-123
19	2387.622598	228	-14	-79	2431.521428	216	2	-64
20	2386.350005	228	8	-60	2432.496796	228	3	-60
21	2385.070100	240	-53	-122	2433.464465	228	19	-37
22	2383.783106	264	21	-47	2434.424380	240	15	-31
23	-				2435.376540	252	7	-26
24	2381.187349	288	47	-10	2436.321055	264	125	108
25	2379.878586	276	-9	-57	2437.257540	288	3	6
26	2378.563066	276	381	346	2438.186325	300	-9	15
27	2377.239570	360	-4	-24	2439.107244	324	-58	-9
28	2375.909205	264	-61	-64	2440.020354	348	-65	10
29	2374.571860	336	96	112	2440.925654	372	-12	91
30	-				2441.822922	396	-97	34
31	2371.875071	468	-118	-61	2442.712435	432	-23	135
32	2370.516181	396	62	139	2443.593861	468	-99	85
33	-				2444.467422	492	-80	128
34	-				2445.332951	552	-109	117
35	-				2446.190227	588	-385	-146
36	-				-			
37	-				2447.881350	672	-244	-7
38	2362.210761	636	-28	96	2448.714919	732	-55	162
39	2360.800911*		-498	-396	-			
40	2359.384995	672	158	225	2450.357187	828	-193	-67
41	2357.960771	744	-298	-284	2451.165442*		-910	-862
42	2356.530372	768	272	211	2451.966830	912	-303	-358
43	2355.092189	372	262	103	2452.760518*		826	634
44	2353.646446	708	-99	-384	2453.544291	1020	289	-74
45	2352.194693*		747	302	2454.320808*		777	202
46	2350.733857	1392	-268	-911	2455.087632	1092	-116	-951

Tabelle A.21 $D^{12}CP (110)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				2412.669440*		-877	-803
2	2408.138456*		414	495	2413.784835	396	-94	-25
3	2406.986558	420	-19	61	-			
4	2405.827793	336	18	95	2415.991918	276	-2	53
5	2404.661660	300	12	84	2417.084603	240	331	377
6	2403.488216	264	9	76	2418.169091	240	-88	-50
7	2402.307460	240	-2	58	2419.246654	216	28	55
8	2401.119393	228	-30	21	2420.316574	204	-26	-9
9	2399.924070	216	-32	11	2421.379514*		427	433
10	2398.721435	216	-71	-38	2422.434035	192	-38	-43
11	2397.511599	204	-48	-24	2423.481522	192	-21	-36
12	2396.294508	204	-24	-11	2424.521475	192	-8	-33
13	2395.070160	204	-12	-9	2425.553674	192	-204	-238
14	2393.838611	204	36	29	2426.578672	192	-40	-83
15	2392.599751	204	2	-16	2427.595971	192	1	-50
16	2391.353690	204	-13	-40	2428.605681	204	45	-12
17	-				2429.607748	204	53	-8
18	-				2430.602115	204	-14	-78
19	2387.572303	216	-17	-68	2431.588949	216	27	-38
20	2386.297495	228	26	-31	2432.568084	228	27	-37
21	2385.015319	204	-115	-177	2433.539519	228	1	-59
22	2383.726276	252	53	-12	2434.503311	240	26	-30
23	2382.429920	240	80	12	2435.459404	252	61	14
24	2381.126309	288	17	-52	2436.407741	276	70	32
25	-				2437.348269	288	17	-10
26	2378.497816	336	92	25	2438.280765	288	-301	-316
27	2377.172769	360	56	-10	2439.206116	324	21	19
28	-				2440.123325	348	6	19
29	2374.501238	372	-22	-84	2441.032779	372	61	89
30	-				2441.934312	396	41	83
31	2371.801569	444	310	250	2442.827979	432	21	77
32	2370.440573	300	12	-49	2443.713837	468	79	146
33	-				2444.591829	504	181	256
34	-				2445.461235	396	-372	-294
35	-				2446.323607	564	-5	70
36	-				2447.177726	624	86	150
37	-				2448.023038*		-631	-586
38	-				2448.861814	720	141	154
39	-				2449.692669*		1040	1008
40	-				-			
41	-				2451.327958*		663	489
42	-				2452.132613	948	-341	-618
43	-				2452.930621	996	160	-246

Tabelle A.22 D¹²CP (012)^{1e} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	–				2464.572782	1368	–385	–336
2	2460.058692*		–1056	–1029	2465.674219	1224	–240	–183
3	2458.904524	936	136	161	2466.764578	1224	–327	–261
4	2457.737893	816	–356	–333	2467.844689	1128	196	270
5	–				2468.913113	1092	–102	–18
6	2455.373723	756	36	57	2469.971124	1056	62	156
7	2454.175408	696	117	139	2471.017890	996	–133	–30
8	2452.965960	660	–209	–186	2472.053967	984	–124	–11
9	2451.746321	624	–15	10	2473.079075	936	–182	–61
10	2450.515326*		–479	–452	2474.093494	936	–20	110
11	2449.274693	576	100	129	2475.096668	936	–185	–48
12	2448.023038	456	324	356	2476.089374	924	106	249
13	2446.759972	540	–212	–178	2477.070613	924	–139	8
14	2445.487103	516	84	120	2478.041273	936	–26	124
15	2444.203099	516	–136	–99	2479.000745	936	–158	–7
16	2442.909237	480	388	425	2479.949526	996	–32	117
17	2441.603964	468	85	122	2480.887118	1008	–141	4
18	2440.288222	504	–119	–84	2481.813964	1044	–37	101
19	2438.962233	504	–21	11	2482.729733	1068	–48	81
20	–				2483.634478	1164	–116	0
21	2436.278571	528	64	85	2484.528257	1188	–180	–79
22	2434.920733	540	–153	–139	2485.411178	1272	–129	–46
23	2433.552702	552	–89	–84	2486.283133	1344	–68	–7
24	2432.174258	564	15	8	2487.144342	1428	224	261
25	2430.785401	588	138	119	2487.993808	1428	–247	–238
26	2429.387128*		1255	1223	2488.833027	1644	14	–5
27	2427.976115	612	22	–25	2489.661223	1728	233	183
28	2426.555907	612	–38	–101	2490.477732	1860	–254	–336
29	–				2491.283993	1920	–8	–124
30	–				2492.079565*		528	379
31	–				2492.863116	2100	21	–159
32	–				2493.636088	2232	–89	–299
33	–				2494.398702	2160	416	179
34	–				2495.149685	2388	260	2
35	–				2495.889478	2304	–119	–392
36	–				2496.620132*		1324	1044
37	–				2497.337270	2484	208	–67
38	–				2498.045048*		684	425
39	–				2498.740418	2568	–304	–530
40	–				2499.427147*		1004	830

Tabelle A.23 $D^{12}CP (012)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-				2465.684854	1224	386	367
3	2458.895274*		-653	-699	2466.778481	1224	-112	-122
4	2457.727922*		609	563	2467.861971	1092	-62	-63
5	2456.548164	780	58	13	2468.934660	1068	-119	-110
6	2455.358379	756	59	16	2469.996770	1044	-51	-31
7	2454.157905	708	-63	-103	2471.048134	1008	-16	15
8	2452.946463*		-602	-638	2472.088807	960	49	92
9	2451.725439	624	-186	-217	2473.118624	936	-12	42
10	2450.493668	600	4	-21	2474.137806	948	28	93
11	2449.250986	576	-210	-230	2475.146021	924	-155	-79
12	2447.998112	564	-126	-140	2476.143712	936	-112	-25
13	2446.734881	540	75	68	2477.130601	924	-114	-17
14	2445.461235	396	319	317	2478.106800	936	-43	63
15	2444.176623	516	37	40	2479.072198	936	-4	108
16	2442.881929	516	95	104	2480.026629	984	-160	-41
17	2441.576601	504	-76	-63	2480.970480	1020	-118	5
18	-				2481.903420	1044	-205	-79
19	2438.935313	516	90	108	2482.825779	1068	-88	38
20	2437.599187	456	222	241	2483.737283	1128	-37	88
21	2436.252371	528	-8	11	2484.637874	1224	-109	13
22	2434.895253	540	-233	-215	2485.527498	1296	-354	-238
23	2433.528275	540	-30	-16	2486.406709	1344	-216	-109
24	2432.151161	552	302	312	2487.275174	1344	-29	69
25	2430.762857	576	-311	-309	2488.132505	1488	-178	-92
26	-				2488.979479	1524	112	185
27	2427.957060	612	-85	-100	2489.815042	1764	-211	-154
28	-				2490.640358	1716	14	56
29	2425.110274	648	-144	-181	2491.454706	1764	67	92
30	2423.671898	672	47	-2	2492.258919*		777	785
31	2422.223496	696	316	255	2493.050502	2100	-352	-360
32	2420.764460	744	28	-44	2493.832890	2160	111	89
33	2419.296561*		930	847	2494.604422*		502	468
34	2417.818857*		2052	1960	2495.363934	2232	-348	-390
35	-				2496.114252	2484	384	338
36	-				2496.852549	2484	-137	-179
37	-				2497.581099	2580	360	329
38	-				2498.297739	2580	-297	-307
39	-				2499.006126*		1543	1566

Tabelle A.24 D¹²CP (002)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				2463.695402	1380	34	31
1	2461.439742	1320	105	100	2464.807640	804	39	91
2	2460.296264	732	102	41	2465.909298	576	-101	8
3	2459.142262	528	-34	16	2467.000820	456	68	68
4	2457.978068	432	16	67	2468.081651	384	1	3
5	2456.803405	360	-38	69	2469.152070	336	-16	-13
6	2455.618440	324	-43	10	2470.212074	312	24	-26
7	2454.423227	288	41	-14	2471.261555	288	20	-28
8	2453.217324*		-241	-241	2472.300567	276	33	-14
9	2452.001617	252	-21	-19	2473.328999	264	-43	-31
10	2450.775441	240	21	26	2474.347073	252	23	-19
11	2449.538908	240	-18	-12	2475.354568	252	12	-27
12	2448.292182	228	7	-40	2476.351594	252	41	4
13	2447.035209	228	26	-19	2477.338040	252	2	-33
14	2445.767989	228	20	-22	2478.314018	252	11	-22
15	2444.490467	228	-85	-15	2479.279416	252	-41	-17
16	2443.202919	228	-31	-14	2480.234345	264	-41	-16
17	2441.905234	228	50	-42	2481.178806	264	14	-16
18	2440.597191	228	-84	-62	2482.112687	276	13	-16
19	2439.279289	240	45	13	2483.035988	288	-44	-17
20	2437.951085	252	-26	-2	2483.948876	312	10	-18
21	2436.613020	252	119	89	2484.851185	324	8	-22
22	2435.264598	276	-38	44	2485.742969	348	2	-27
23	2433.906317	288	-22	4	2486.624229	372	-8	16
24	2432.538009	300	-27	-1	2487.495020	408	29	-5
25	2431.159732	324	-19	6	2488.355232	444	-1	17
26	2429.771539	348	29	52	2489.205031	480	64	23
27	2428.373321	384	-20	2	2490.044194	540	-4	62
28	2426.965354	396	84	49	2490.872944	600	12	17
29	2425.546309*		-1016	-999	2491.691170	660	-7	-7
30	2424.119510	492	-25	42	2492.498983	756	44	37
31	2422.681854	552	-76	-14	2493.296271	840	44	-25
32	2421.234505	612	-36	21	2494.082980	996	-71	-37
33	2419.777517	684	119	5	2494.859331	1164	-90	-64
34	2418.310338	636	-196	-40	2495.625324	1320	-24	-61
35	2416.834186	864	204	75	2496.380793	1524	-50	-40
36	2415.347731	996	-45	40	2497.126180	1764	260	-14
37	2413.852026	1140	76	42	2497.860933	2100	341	3
38	2412.346351	1344	-189	-11	2498.584940	2568	65	108
39	2410.831370	1572	-214	12	2499.298534	2784	-250	63
40	2409.307139	1692	21	-38	2500.002711	3348	375	74
41	2407.773380	1944	199	133	2500.696198	4776	649	12
42	2406.229486	2268	-328	-290	2501.378385	4452	-58	-30
43	2404.676452*		-605		2502.051045	5136	8	37
44	-			-91	2502.714067	6684	714	-137
45	2401.543907	3648	366	-106	2503.366067	8352	653	-78
46	-				2504.005770*		-1472	470
47	2398.373030	1224	47	26	2504.638106*		-758	-458
48	2396.774133	1380	206	193	2505.260635	2028	330	383
49	2395.165597	1608	-153	-152	2505.871258	2088	-336	-248
50	2393.548477	1572	-24	-4	2506.472964	2232	206	338
51	2391.921940	2004	-290	-244	2507.063314	2304	-514	-329
52	2390.287260	2196	271	350	-			

Tabelle A.25 $D^{12}CP (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				2420.552317	372	23	267
1	-			301	2421.669817	228	50	236
2	2417.153179	228	91	227	2422.779452	168	29	159
3	2416.004550	168	88	168	2423.881276	156	28	157
4	2414.848110	144	34	117	2424.975291	132	62	79
5	2413.683972	132	33	60	2426.061384	132	31	47
6	2412.512079	132	17	45	2427.139612	132	7	-33
7	2411.332486	132	33	7	2428.209975	120	4	-93
8	2410.145084	120	-37	-63	2429.272417	120	-18	-117
9	2408.950093	120	19	-62	2430.326938	120	-44	-145
10	2407.747292	120	-28	-110	2431.373594	120	-3	-104
11	2406.536847	120	-20	-102	2432.412218	120	-44	-92
12	2405.318703	120	-18	-45	2433.442921	120	-40	-144
13	2404.092859	120	-30	-168	2434.465648	120	-28	-133
14	2402.859317	120	-60	-32	2435.480344	120	-45	-96
15	2401.618185	120	-5	-144	2436.487063	120	-18	-71
16	2400.369300	120	-32	-117	2437.485695	120	-40	-149
17	2399.112770	120	-39	-126	2438.476351	120	22	-89
18	2397.848597	120	-27	-116	2439.458809	132	-35	-92
19	2396.577001	120	221	240	2440.433236	132	-24	-82
20	2395.297263	120	-18	-58	2441.399520	132	-35	-40
21	2394.010157	120	29	-68	2442.357718	132	11	-52
22	2392.715353	132	29	-73	2443.307717	132	22	-42
23	2391.412850	132	-19	-14	2444.249464	144	-30	14
24	2390.102591	132	-173	-228	2445.183068	144	-15	-28
25	2388.785021	144	13	7	2446.108474	156	39	23
26	2387.459642	144	40	27	2447.025516	156	-12	25
27	2386.126784	144	241	220	2447.934361	168	26	60
28	2384.785895	156	64	91	2448.834841	192	12	43
29	2383.437473	168	12	83	2449.726958	204	-27	55
30	2382.081407	192	-25	36	2450.610821	228	46	69
31	-				2451.486155	252	-15	113
32	2379.346399	228	22	57	2452.353180	276	39	105
33	2377.967235	252	-105	-29	2453.212117*		458	741
34	2376.580649	288	25	29	2454.061639	360	-54	109
35	2375.186197	336	-23	18	2454.903184	420	-27	72
36	2373.784102	360	-19	2	2455.736199	480	17	52
37	2372.374252	420	-66	43	2456.560629	528	57	80
38	2370.956868	516	65	39	2457.376307	636	-40	81
39	2369.531564	612	0	-55	2458.183344	768	-128	32
40	2368.098503	192	-87	-117	2458.981907	876	-5	26
41	-				2459.771662	1068	32	42
42	-				2460.552555	1224	-32	65
43	-				2461.324807	1500	62	-36
44	-				2462.088141	1872	76	-109
45	-				2462.842499	588	-5	-59
46	-				-			
47	-				2464.324523	792	-51	-198
48	-				2465.052241	924	124	-79
49	-				2465.770543	1056	-61	-330
50	-				2466.480038	1188	48	-294
51	-				2467.180781*		556	129
52	-				2467.872274*		1013	491
53	-				2468.553242	1608	196	-435
54	-				2469.225958	1920	429	-325
55	-				2469.890476*		1820	929
56	-				2470.544414*		2042	996

Tabelle A.26 D¹²CP (200)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				4790.171553	578	321	309
1	4787.919731	578	-122	-129	4791.275419*		659	644
2	4786.772163	318	137	133	4792.363463	217	-35	-53
3	4785.609444	217	-12	-14	4793.437382	170	-50	-70
4	4784.432315	175	163	163	4794.496554	143	6	-17
5	4783.240103	143	-21	-20	4795.540845	127	14	-12
6	4782.033413	127	32	35	4796.570272	111	6	-23
7	4780.811876	117	-55	-52	4797.584750	106	-87	-118
8	4779.575844	111	62	67	4798.584549	101	22	-12
9	4778.324948	101	8	13	4799.569281	95	-37	-73
10	4777.059423	101	11	16	4800.539234	90	41	3
11	4775.779269	95	66	71	4801.494103	90	-30	-70
12	4774.484250	95	-68	-63	4802.434024	90	-94	-134
13	4773.174821	95	61	65	4803.359164	90	37	-4
14	4771.850511	95	-23	-19	4804.269188	90	48	7
15	4770.511572	95	-69	-66	4805.164096	90	-38	-77
16	4769.158105	101	22	24	4806.044054	95	-32	-70
17	4767.789891	101	29	31	4806.908897	95	-76	-110
18	4766.406947	106	-28	-28	4807.758723	101	-46	-76
19	4765.009492	111	68	67	4808.593500	101	51	26
20	4763.597274	117	68	66	4809.413026	106	40	21
21	4762.170392	122	75	72	4810.217335	117	-17	-28
22	4760.728681	127	-74	-78	4811.006543	122	25	22
23	4759.272541	138	27	22	4811.781089*		634	642
24	4757.801588	148	1	-6	4812.538989	143	-141	-122
25	4756.316040	164	71	64	4813.282477	159	-34	-3
26	4754.815778	180	129	119	4814.010547	175	-18	26
27	4753.300938	185	319	307	4814.723332	180	76	134
28	4751.770713	233	-155	-170	4815.420512	217	-35	36
29	4750.226345	270	-38	-57	4816.102375	228	-24	60
30	4748.667047	313	-102	-128	4816.768599	265	-175	-79
31	4747.093153	350	0	-33	4817.419505	318	-124	-18
32	4745.504377	424	1	-44	4818.054823	345	-98	15
33	4743.900788	488	-12	-73	4818.674588	382	-16	98
34	4742.282637	647	233	151	4819.278345	493	-287	-177
35	4740.649142	800	-23	-133	4819.867035	583	80	178
36	4739.001364	996	304	157	4820.437498*		-2023	-1948
37	4737.338376	1362	314	120	4820.996511	869	234	273
38	4735.660078	2040	-64	-318	4821.537464	869	298	285
39	4733.967689	4187	420	90	4822.062258	1155	129	43
40	4732.259485	4213	76	-350	4822.571162	1161	58	-127
41	4730.538099*		1573	1028	4823.064663	1749	635	322
42	4728.799015	437590	433	-259	4823.541030	1749	199	-279
43	4727.045815	4378	280	-592	4824.001826	3493	381	-303
44	4725.279045*		1705	614	4824.446800*		1006	64
45	4723.493729	4526	-220	-1577	4824.876690*		2889	1630
46	4721.697306*		1995	319	4825.286907*		1523	-122
47	4719.881134	2369	-236	-2295	4825.682579*		2121	9
48	4718.054696*		2627	113	–			
49	4716.205861*		-1482	-4538	–			

Tabelle A.27 $D^{12}CP (102)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				4833.390677	1744	-165	-169
1	4831.144993*		512	512	4834.484286	1161	-51	-56
2	4829.991657	1166	21	22	4835.558155	875	128	123
3	4828.818614	875	-418	-415	4836.611677	578	-225	-231
4	4827.626620	694	-60	-55	4837.645761	493	-191	-197
5	4826.414718	498	124	133	4838.660156	435	-13	-18
6	4825.182823	493	38	49	4839.654439	387	-104	-108
7	4823.931203	435	-66	-52	4840.629150	313	85	81
8	4822.660062	387	4	21	4841.583650	318	-79	-81
9	4821.369281	345	112	132	4842.518526	318	-1	-1
10	4820.058709	350	94	118	4843.433527	286	75	77
11	4818.728396	313	-16	11	4844.328518	291	21	25
12	4817.378594	318	18	47	4845.203635	291	-22	-16
13	4816.009136	313	12	44	4846.058943	286	17	25
14	4814.620088	313	15	50	4846.894191	286	-109	-98
15	4813.211384	313	-56	-20	4847.709900	291	126	139
16	-				4848.505347	291	2	17
17	4810.335409	345	-93	-54	4849.281019	286	8	25
18	4808.868290	345	55	94	4850.036783	313	16	34
19	4807.381447	345	-15	22	4850.772638	318	24	43
20	4805.875283	382	79	114	4851.488634	350	84	104
21	4804.349463	387	-20	12	4852.184571	387	-4	16
22	4802.804305	429	-14	13	4852.860665	382	-24	-5
23	4801.239727	498	-9	12	4853.516834	435	-60	-43
24	4799.655660	493	-98	-85	4854.153212	435	20	35
25	4798.053180*		772	776	4854.769513	498	-73	-62
26	4796.429548	578	-163	-171	4855.366123	493	42	49
27	4794.787553	694	-141	-163	4855.941698*		-982	-981
28	4793.126541	869	158	120	4856.499348	694	-44	-48
29	4791.445922	869	115	59	4857.036283	700	61	51
30	-				4857.552989	875	-190	-206
31	4788.026993	1161	18	-79	4858.050189	869	-84	-105
32	-				4858.527632	1161	118	92
33	4784.531388	1749	-55	-198	-			
34	4782.755312	1754	315	149	4859.422405	1161	-86	-110
35	4780.959007	3514	-469	-658	4859.840323	1744	68	51
36	4779.145886*		967	757	4860.238349	1749	124	120
37	4777.311664	3540	302	74	4860.616803	1749	384	402
38	4775.459045	3530	200	-42	4860.974860	1749	1	53
39	4773.587544	355190	133	-115	4861.313445	1744	-122	-21
40	4771.698134*		1031	786	4861.632677	3482	110	278
41	4769.789337*		1372	1142	-			
42	4767.861321*		1276	1077	-			
43	4765.913665	360130	271	124	4862.470834*		-766	-244
44	4763.947630*		-432	-504	-			

Tabelle A.28 D¹²CP (004)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				4917.224057*		-3084	-3138
2	4912.734807	3434	-355	-429	4918.297085*		-2665	-2713
3	4911.559814*		-2023	-2100	4919.353600*		1416	1374
4	4910.368443	3440	39	-42	4920.383918	3413	-516	-552
5	4909.154203	3429	-673	-757	4921.396177	1707	-315	-344
6	4907.921366	3429	99	11	4922.388359	1712	10	-13
7	4906.666972	3445	-620	-710	4923.359522	1707	-476	-494
8	4905.394520	1712	656	563	4924.311448	1701	16	3
9	4904.100443	1722	342	247	-			
10	4902.785650	1717	-667	-765	4926.153995	1707	364	358
11	4901.453100	1722	570	470	4927.044446	1701	60	57
12	4900.099230	1722	474	371	4927.914820	1701	-84	-86
13	4898.726022*		1009	902	4928.766026*		843	841
14	4897.331156	1728	-164	-275	-			
15	4895.917693	1717	-3	-118	4930.404842	1696	-165	-172
16	4894.483985	1728	-176	-295	4931.194236	1701	-312	-323
17	4893.030268	1722	-466	-591	4931.963519	1707	-321	-338
18	4891.557246	1733	-191	-322	4932.713666	1701	784	759
19	4890.065056	1722	765	627	4933.442190	1696	515	483
20	4888.551275	1733	-44	-188	4934.150334	1701	116	74
21	4887.018662	1728	119	-32	4934.838401	1707	-113	-164
22	-				4935.505920	1701	-644	-705
23	4883.893944	1728	269	106	4936.154034	1696	-337	-407
24	4882.301587	3477	-46	-213	4936.781567	1696	-371	-450
25	4880.689758	3461	-127	-297	4937.390402*		1131	1047
26	4879.059181	3482	723	552	4937.976806	3408	432	346
27	4877.407434	3466	55	-113	4938.542326*		-926	-1010
28	-				4939.089483	3397	-429	-506
29	4874.046701	3471	322	175	4939.616631	3397	269	207
30	-				4940.124745*		2135	2098
31	4870.607140	3482	24	-73	4940.608914	3403	249	248
32	4868.857429	3482	-783	-840	-			
33	-				-			
34	4865.302619	3477	600	665	-			

Tabelle A.29 $D^{12}CP (120)^{0e} \leftarrow (020)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				2403.299 557	25	-40	-150
2	-				2404.415 339*		-332	-422
3	2397.612 133	27	93	-70	2405.524 364	54	-195	-265
4	2396.452 924*		-279	-442	2406.626 244	77	-1	-48
5	-				2407.720 923	104	212	190
6	2394.114 178	85	-146	-302	2408.807 792	128	-146	-142
7	2392.934 419	119	108	-39	2409.887 848	160	-61	-30
8	2391.747 405	157	137	2	2410.960 648	196	44	103
9	-				2412.026 137	233	133	219
10	2389.352 382	250	236	136	2413.083 981	270	-109	4
11	2388.143 931	301	-161	-240	2414.134 404*		-438	-299
12	2386.929 055	366	-5	-60	2415.178 068	354	-171	-8
13	2385.707 311	437	250	221	-			
14	2384.478 089	510	-18	-20	-			
15	-				-			
16	2381.999 427	682	49	103	2419.277 673	541	-190	39
17	-				-			
18	2379.492 959	882	3	110	-			
19	-				-			
20	2376.958 741	1110	-177	-28	-			
21	-				2424.233 999	788	-340	-150
22	2374.397 436	1374	107	272	2425.203 053	841	53	212
23	2373.105 955	1511	-268	-108	2426.163 798	885	-263	-145
24	-				2427.118 063*		565	632
25	2370.503 275	1819	-143	-34	2428.063 410	981	123	129
26	-				2429.000 946*		-459	-524
27	-				2429.932 335*		510	363
28	-				2430.854 418	1101	-106	-346
29	-				2431.769 798	1141	320	-21
30	-				-			
31	-				-			
32	-				-			
33	-				2435.352 112	1257	772	-56
34	-				2436.227 778	1272	582	-377
35	-				2437.096 631*		1473	381

Tabelle A.30 $D^{12}CP (120)^{2e} \leftarrow (020)^{2e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	2397.312083	1572	-312	-435	2405.224426	1068	372	531
4	-	-	-	-	2406.325807	936	18	209
5	2394.988071	1200	48	-169	2407.420209	816	-166	53
6	-	-	-	-	2408.507854	792	50	295
7	-	-	-	-	2409.587688	720	-381	-114
8	-	-	-	-	2410.661097	696	-64	222
9	2390.254691	936	208	-200	2411.726364*	-	-710	-408
10	2389.053995	900	517	63	2412.785317	624	-482	-168
11	2387.845987	912	547	49	-	-	-	-
12	2386.631000	888	623	83	-	-	-	-
13	2385.408923*	-	625	47	2415.917529*	-	-1243	-910
14	-	-	-	-	2416.947346*	-	-1324	-990
15	2382.943943*	-	822	180	2417.969685*	-	-1656	-1325
16	2381.701150*	-	1110	444	-	-	-	-
17	2380.451212*	-	1238	555	-	-	-	-
18	2379.194571*	-	1639	946	2420.995604	672	-317	-10
19	2377.929124	480	201	-492	2421.989639	684	29	322
20	-	-	-	-	-	-	-	-
21	2375.380947*	-	910	252	2423.954666	672	-520	-259
22	-	-	-	-	2424.926932	672	-124	117
23	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	2426.848977	684	55	250
25	-	-	-	-	2427.798644	684	-257	-89
26	-	-	-	-	2428.741110*	-	-455	-317
27	2367.566313*	-	-784	-905	2429.675988*	-	-919	-815
28	2366.240933	852	140	200	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-
30	2363.567464	888	-116	417	2432.439135	696	233	200
31	-	-	-	-	2433.343881*	-	-978	-1073
32	2360.865468*	-	-1500	-320	2434.243752	720	308	140
33	-	-	-	-	2435.133542*	-	-1105	-1360
34	-	-	-	-	2436.018624	744	167	-192

Tabelle A.31 $D^{12}CP (120)^{2f} \leftarrow (020)^{2f}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	2397.312083	71	-328	-219	2405.224426	99	415	91
4	-	-	-	-	2406.325807	106	106	-252
5	2394.988071	92	-31	247	2407.420209	118	-10	-393
6	-	-	-	-	2408.507854	135	301	-99
7	-	-	-	-	2409.587688	147	0	-410
8	-	-	-	-	2410.661097	169	485	73
9	2390.254691	162	-247	378	2411.726364*	-	52	-353
10	2389.053995	190	-101	605	2412.785317	206	544	152
11	2387.845987	218	-268	515	-	-	-	-
12	2386.631000	250	-423	429	-	-	-	-
13	2385.408923*	-	-689	224	2415.917529*	-	940	631
14	-	-	-	-	2416.947346*	-	1388	1118
15	2382.943943*	-	-1147	-146	-	-	-	-
16	2381.701150*	-	-1247	-223	-	-	-	-
17	2380.451212*	-	-1551	-520	2419.991100*	-	947	819
18	2379.194571*	-	-1625	-606	-	-	-	-
19	-	-	-	-	2421.982715	370	-158	-183
20	2376.660851*	-	-1446	-519	2422.968219	390	54	80
21	-	-	-	-	2423.946025	405	-33	43
22	2374.100267	824	-504	226	2424.916685	421	150	271
23	-	-	-	-	2425.878871*	-	-710	-549
24	-	-	-	-	2426.835462	447	281	476
25	-	-	-	-	2427.783356	454	40	260
26	2368.895349	1197	256	186	2428.723441	454	-531	-297
27	2367.576837	1302	332	-40	2429.656879	463	-253	-17
28	2366.251624*	-	560	-161	-	-	-	-
29	-	-	-	-	2431.500657	465	-237	-43
30	-	-	-	-	-	-	-	-
31	2362.233748	1770	53	-2033	-	-	-	-

Tabelle A.32 D¹²CP (210)^{1e} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				4771.375792	3567	397	344
2	4766.865389*		-3343	-3420	4772.469418*		2867	2830
3	4765.703444*		-3171	-3244	4773.545019*		1540	1522
4	-				4774.606276	1770	111	115
5	-				4775.654250	1760	-346	-317
6	4762.135317	1823	-42	-79	4776.688721	1177	-37	18
7	4760.916318	1813	-354	-372	4777.708294	1177	-344	-260
8	4759.684137	1829	271	273	4778.714214	1166	-5	106
9	4758.436806	1224	-144	-120	4779.705403	1171	-85	54
10	4757.175905	1219	-29	19	4780.682266	1171	-164	1
11	4755.900930	1235	105	177	4781.644837	1166	-190	-3
12	4754.611561	1230	-69	25	4782.593098	1166	-166	39
13	-				4783.526999	875	-124	92
14	4751.990719	1245	-295	-164	-			
15	4750.659313	1256	-293	-150	4785.351469	1166	-172	39
16	4749.314203	1903	64	212	4786.242055	1166	-208	-18
17	4747.954598	1903	-19	123	4787.118079	1166	-357	-203
18	4746.581138	1935	91	217	4787.979996	1161	-142	-45
19	4745.193267	1924	-164	-70	4788.827670	1166	318	338
20	4743.791626	1966	-148	-102	4789.660211	1166	157	71
21	4742.375909	3917	-169	-193	4790.478257	1161	33	-188
22	4740.946674	4002	328	209	-			
23	4739.502474	3991	-104	-347	4792.071370	1749	492	-111
24	4738.045359	4070	582	183	4792.846051	1749	737	-125
25	4736.574011*		1071	474	4793.606372*		1249	75
26	4735.087773	415100	704	-133	4794.352097*		1818	272
27	4733.588386*		1226	96	4795.083227*		2471	485
28	4732.075269*		2058	577	4795.798870*		2344	-159
29	-				4796.500238*		2679	-427
30	4729.005545*		2367	-23	4797.187262*		3436	-370
31	4727.450416*		3333	367	4797.860178*		4883	269
32	4725.880280*		3354	-283	4798.517709*		5775	234
33	4724.297550*		4850	437	4799.160847*		7140	536
34	4722.699173*		4779	-529	4799.788262*		7682	-133
35	4721.088782*		6784	450	-			
36	4719.462308*		6809	-697	4800.999206*		9730	-1015

Tabelle A.33 D¹²CP (210)^{1f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
4	4764.519757*		1110	1063	4774.621729	1770	-85	-59
5	4763.326402*		984	914	4775.673906	1760	391	410
6	4762.118956*		855	761	4776.711152	1765	156	165
7	4760.896628	1813	-77	-197	4777.734088	1177	-157	-159
8	4759.661740	1829	499	352	4778.743488	1166	241	227
9	4758.412004	1834	284	110	4779.737772	1171	-217	-245
10	4757.148244	1224	91	-108	4780.718486	880	27	-13
11	4755.870747	1235	198	-24	4781.684688	875	46	-5
12	4754.579411	1230	492	251	4782.636800	875	277	216
13	4753.273294	1251	23	-234	4783.574031	875	-59	-126
14	4751.953962	1245	347	79	4784.497305	869	-21	-93
15	4750.620201	1256	240	-33	4785.406387	1166	170	98
16	4749.272569	1903	252	-19	4786.300722	1166	-26	-94
17	4747.910745	1903	53	-207	4787.180799	1161	-104	-163
18	4746.534729	1935	-364	-606	4788.046751	1161	85	40
19	4745.145664	1924	135	-79	4788.898007	1166	-13	-39
20	4743.742156	1966	150	-27	-			
21	4742.324557	3917	25	-105	4790.557438	1161	4	31
22	4740.893018	4002	-96	-167	-			
23	4739.448077	3986	321	318	4792.158774	1749	-229	-131
24	4737.988457	4076	-8	68	4792.938012	1744	-36	101
25	4736.515066	407760	-179	-16	4793.701964	1738	-611	-433
26	4735.028711	415730	610	870	4794.452465	1738	-98	120
27	4733.527306	417190	269	634	4795.187059*		-931	-678
28	4732.011406	425010	-648	-174	4795.908756	3498	-79	204
29	4730.482719	4277	-436	150	4796.615016	3482	-58	244
30	4728.939941	4362	-401	298	4797.306328	3477	-355	-48
31	4727.382685*		-930	-121	4797.983920	3493	282	574
32	-				4798.645570	3498	-342	-91
33	4724.228550	2258	135	1137	4799.290994*		-2485	-2306

... Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.33 Fortsetzung von D¹²CP (210)^{1f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
34	4722.630022	2321	84	1159	4799.924093*		-2218	-2150
35	4721.016116*		-1423	-299	-			
36	4719.389230*		-1982	-841	-			

Tabelle A.34 D¹²CP (014)^{1e} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
5	-				4832.541086	3514	-428	-94
6	-				4833.535117	3493	-462	-136
7	-				4834.509559	3487	-81	225
8	-				4835.463386	3514	-300	-24
9	-				-			
10	4813.926052	3503	652	-123	4837.311901	3482	214	403
11	-				4838.205177	3503	-443	-308
12	-				4839.079604	3509	111	187
13	4809.870039*		1088	92	4839.933046	3487	-249	-235
14	4808.477763	349320	519	-520	4840.768109*		1094	1045
15	4807.067058*		1280	220	-			
16	4805.635653*		1088	32	4842.373917	3503	-250	-417
17	4804.183483	349580	-135	-1157	4843.148279*		700	487
18	-				4843.901184	3493	317	68
19	-				4844.634247	3509	224	-42
20	-				-			
21	-				-			
22	-				4846.712438	3482	-166	-330
23	4795.064108	3493	-146	-18	-			
24	4793.474778*		-763	-225	4847.997670	3514	168	264
25	-				4848.610726*		1045	1350
26	-				-			
27	-				4849.772503*		-966	-36

Tabelle A.35 D¹²CP (014)^{1f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
5	-				4832.564088*		-935	-879
6	-				-			
7	4817.788475*		263	1544	4834.543659	3487	551	501
8	4816.513029*		-1149	111	-			
9	-				-			
10	4813.905740*		-1700	-629	4837.361875	3482	-225	-312
11	-				4838.262651	3509	432	363
12	4811.222851	3498	292	917	-			
13	4809.851492	348340	643	929	4840.003450	3487	367	377
14	4808.459468	349380	-174	-321	4840.843507	3493	-301	-234
15	4807.049570	349060	615	-64	4841.665118	3514	402	534
16	4805.619562*		763	-561	4842.465290	3503	-508	-306
17	4804.171124*		1934	-157	4843.246696	3482	-349	-74
18	4802.702928*		2786	-205	-			
19	-				4844.749968	3514	-37	381
20	-				4845.472068	3503	365	846
21	-				4846.172628*		-908	-374
22	-				4846.854558*		-940	-368
23	-				4847.516108*		-1476	-883
24	-				-			
25	-				-			
26	-				-			
27	-				4849.966850	3487	-217	206
28	-				-			
29	-				4851.072297	3509	-149	-12
30	-				4851.595510	3503	222	154

B Tabellen zu D¹³CPTabelle B.1 D¹³CP (010)^{1e,f} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-	-	-	-	-	-	-	-	519.438 367	212	65	59
1	-	-	-	-	518.345 219	173	8	-2	520.535 216	149	15	9
2	-	-	-	-	518.351 850	130	-14	-24	521.632 588	130	16	11
3	-	-	-	-	518.361 855	120	11	2	522.730 391	130	-12	-17
4	-	-	-	-	518.375 129	116	-20	-28	523.828 679	135	-4	-8
5	-	-	-	-	518.391 739	111	-39	-46	524.927 437	125	36	33
6	511.774 131	169	23	17	518.411 735	116	5	-2	-	-	-	-
7	510.681 350	159	-15	-20	518.435 002	116	-1	-7	527.126 118	111	15	13
8	509.589 183	149	-4	-9	518.461 603	116	6	2	528.226 079	106	14	13
9	508.497 565	140	-22	-25	518.491 539	120	31	28	529.326 381	106	-38	-37
10	507.406 562	140	-10	-12	518.524 784	125	49	48	530.427 127	111	-24	-23
11	506.316 141	130	-12	-13	518.561 272	125	-2	-2	531.528 239	111	-13	-12
12	505.226 322	130	-18	-18	518.601 135	125	11	12	532.629 705	111	-4	-2
13	504.137 157	125	15	17	518.644 267	125	-14	-11	533.731 510	106	1	4
14	503.048 560	120	-9	-6	518.690 734	125	-7	-4	534.833 643	106	3	5
15	501.960 605	116	-25	-20	518.740 510	130	8	12	535.936 076	106	-14	-12
16	500.873 336	120	2	8	518.793 556	125	-4	2	537.038 849	106	1	3
17	499.786 681	120	-10	-2	518.849 923	120	13	19	538.141 911	106	12	14
18	498.700 720	125	10	20	518.909 665	125	116	124	539.245 259	101	28	28
19	497.615 393	130	-6	5	518.972 453	116	-18	-10	540.348 843	101	10	10
20	496.530 753	135	-14	-2	519.038 682	111	10	18	541.452 702	101	11	10
21	-	-	-	-	519.108 167	111	19	27	542.556 796	101	5	2
22	494.363 558	145	-19	-6	519.180 895	106	3	11	543.661 126	106	4	0
23	493.281 082	149	46	60	519.256 762	106	-137	-130	544.765 665	106	-5	-11
24	492.199 175	159	-34	-20	519.336 186	106	22	28	545.870 452	111	31	23
25	491.118 106	169	2	16	519.418 645	106	-36	-31	546.975 357	116	-6	-16
26	490.037 716	169	-14	0	519.504 465	116	22	26	548.080 472	116	-11	-21
27	488.958 097	173	3	16	519.593 358	120	-85	-84	549.185 769	116	3	-9
28	487.879 205	178	1	12	519.685 782	125	106	105	550.291 211	120	11	-1
29	486.801 071	178	1	11	519.781 109	125	-26	-28	551.396 796	130	26	13
30	485.723 644	188	-53	-45	519.879 850	130	39	35	552.502 472	135	9	-4
31	484.647 060	202	-35	-30	519.981 652	130	-46	-53	553.608 241	145	-24	-36
32	483.571 280	212	9	12	520.086 814	145	26	17	554.714 166	154	3	-6
33	482.496 161	236	-71	-72	520.195 063	149	-10	-21	555.820 130	173	-12	-18
34	-	-	-	-	520.306 529	149	-16	-29	556.926 134	202	-54	-55
35	480.348 623	304	83	75	520.421 226	154	30	16	-	-	-	-
36	479.275 929	342	27	15	520.539 074	173	57	42	559.138 390	265	-37	-23
37	478.204 165	424	87	70	520.660 009	217	10	-6	560.244 642	145	52	77
38	477.132 956	487	-120	-143	520.784 187	289	54	38	561.350 711	337	-53	-14
39	476.063 283*		379	352	520.911 452	313	41	27	562.456 806	410	-129	-73
40	474.993 552	549	-15	-46	521.041 855	337	33	22	563.562 980	482	-107	-30
41	473.925 096	540	24	-13	521.175 398	381	41	35	564.669 088	487	-118	-17
42	-	-	-	-	521.311 987	467	-19	-18	565.775 196	785	-82	49
43	471.790 166*		-472	-517	521.451 728	410	-30	-21	566.881 135	703	-152	12
44	470.724 672	597	-40	-88	521.594 530	361	-75	-53	-	-	-	-
45	469.659 695	554	40	-10	521.740 458	410	-75	-40	569.093 090	776	29	279
46	468.595 594	737	120	69	521.889 550	684	16	69	570.198 112*		-684	-380
47	-	-	-	-	-	-	-	-	571.304 600	593	190	555
48	-	-	-	-	522.196 667	588	-41	60	572.409 740	988	-147	287
49	-	-	-	-	522.354 404*		-454	-322	-	-	-	-
50	-	-	-	-	522.514 221*		-1814		-	-	-	-
51	-	-	-	-	522.680 537	1763	310		-	-	-	-

Tabelle B.3 D¹³CP (020)^{2e} ← (010)^{1e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				-				521.963978	593	-161	-25
2	-				-				523.070400	385	152	279
3	-				-				524.179530	332	-51	64
4	515.395179	670	-299	-163	519.765612	443	-73	-35	-			
5	514.311787	525	-364	-237	519.767730	414	-44	-5	526.407937	323	-7	79
6	513.232385	434	234	350	519.770398	304	76	116	527.526941	357	-50	19
7	512.155324	395	-183	-79	519.773289	342	-63	-24	528.649305	390	5	56
8	511.082499	448	247	338	519.776741	308	-149	-112	529.775005	381	116	148
9	510.012082	607	-340	-263	-				530.903791	347	11	25
10	508.946202	583	145	207	519.785595	299	-23	6	532.035886	347	-113	-117
11	507.883148	463	-53	-4	519.790787	284	-91	-70	533.171564	337	-11	-30
12	506.823677	390	-223	-186	519.796712	270	-79	-67	534.310420	347	-119	-153
13	505.767710*		-496	-470	519.803342	279	-59	-59	535.452847	328	-82	-128
14	504.716145	318	-27	-10	-				-			
15	503.667817	337	-41	-28	519.818879	289	-32	-63	537.748228	299	81	23
16	502.623274	352	-49	-37	519.828100	289	179	131	538.901118	381	54	-6
17	-				519.837895	279	50	-17	540.057590	241	4	-52
18	500.545875	347	19	40	519.849208*		461	374	541.217829	448	64	14
19	499.512953	332	-111	-78	519.860704	284	11	-95	542.381757	501	98	59
20	498.484157	313	-174	-125	519.873808	294	54	-70	-			
21	-				519.887985	275	-17	-157	-			
22	496.439493	400	134	225	519.903535	304	20	-131	-			
23	495.423062	429	-223	-108	519.920393	318	22	-136	547.075707	607	98	105
24	494.411686	443	85	222	-				548.259043	588	20	26
25	493.404391	400	-6	149	519.958425	342	-22	-174	-			
26	492.401575	366	-189	-25	-				550.638570*		302	258
27	491.403925	381	127	286	520.002956	395	38	-78	551.834251	901	0	-108
28	490.410872	410	277	411	520.027844	458	66	-19	553.034562	1446	-16	-227
29	489.422102	443	-153	-73	-				554.239503	1879	172	-193
30	488.438615	463	-263	-276	520.083283	506	66	69	-			
31	487.460301	501	-264	-422	520.114095	347	107	163	-			
32	486.487696	631	275	-93	520.146987	472	64	176	557.881083	1792	120	-1170
33	-				520.182011	650	-111	56	-			
34	-				520.219598	593	-85	130	-			
35	483.599921	564	-118	-1703	520.259565	597	-140	108	-			
36	-				520.301978*		-309	-52	-			
37	481.704284*		1407	-1722	520.346941*		-587	-354	-			
38	-				-				-			
39	-				520.446427	400	53	78	-			

Tabelle B.4 D¹³CP (020)^{2f} ← (010)^{1e,f}

J''	P-Zweig				Q-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	–				–				521.961376	641	74	49
2	517.563112*		–402	–407	–				523.061586	438	–141	–171
3	–				519.781109	125	89	38	524.162358	332	–164	–197
4	515.366720*		–404	–397	519.794462*		500	452	525.263654	222	–20	–57
5	514.269453	313	–139	–126	519.810483*		344	300	526.365354	125	182	141
6	513.172526	419	9	28	–				–			
7	512.075729	366	–181	–156	519.852138	323	–52	–85	528.569162	385	1	–45
8	510.979757	395	–24	8	–				–			
9	509.884006	453	–133	–96	519.907040	308	–120	–140	530.774316	323	–79	–129
10	508.788975	520	–22	21	519.939160*		–324	–339	531.877377	318	–72	–125
11	507.694134	467	–229	–181	519.974943	279	–89	–99	532.980948	251	169	115
12	506.600175	328	–73	–20	520.013811	275	10	5	534.084336	347	–37	–92
13	505.506550	328	–113	–55	520.055675	255	–113	–114	535.188195	357	–24	–80
14	504.413710	448	94	155	520.100952	255	–39	–36	536.292328	352	24	–32
15	503.321484*		366	430	520.149511	231	106	111	–			
16	502.229245	385	66	132	520.201092	255	64	70	538.501092	405	–51	–107
17	501.137765	400	–43	24	520.255864	260	9	14	539.605853	400	–19	–75
18	500.046991	410	–25	43	520.313918	255	35	38	540.710850	453	59	4
19	498.956734	371	–77	–10	520.375085	217	–23	–23	541.815978	549	91	36
20	497.867228	342	25	90	520.439496	241	–29	–33	542.921210	665	63	9
21	496.778102	342	–99	–39	520.507176	251	47	36	544.026559	376	–1	–54
22	495.689709	361	–106	–52	520.577995	279	78	62	545.132197	463	85	34
23	494.601838	357	–216	–169	520.651861	347	–21	–44	–			
24	493.515177	395	250	288	520.729114	443	95	64	547.343642	655	62	14
25	492.428398	361	–44	–19	520.809323	554	0	–38	548.449541	805	70	25
26	491.343078*		468	479	–				549.555584	1074	134	93
27	490.257620	381	181	176	520.979406	622	–3	–49	–			
28	489.172660	414	–277	–302	521.069123	443	–56	–101	–			
29	488.089340	429	226	180	521.162097	491	6	–35	552.873830	602	55	26
30	487.005661*		–316	–387	–				553.980069	626	100	76
31	485.923545	525	9	–91	521.357133	742	–184	–195	555.086204	660	21	3
32	484.841998	607	199	68	–				556.192312	679	–93	–103
33	483.760784	607	9	–156	521.564986	448	–44	12	557.298655	679	34	33
34	482.681231*		760	557	521.673471	424	–80	30	558.404908	766	92	101
35	–				521.785133	597	–39	142	559.510885	1017	–92	–72
36	–				521.899646	1065	–239	33	560.616706*	–385	–351	
37	–				522.017220*		–461	–74	–			
38	–				522.137972*		–581	–52	–			

Tabelle B.5 D¹³CP (002)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	2420.624 212*		-752	-824	-			
3	2419.512 749	828	48	-25				
4	2418.392 480	792	194	119	2428.182 167*		532	471
5	2417.263 736	780	2	-74	2429.228 158	624	-157	-218
6	2416.126 904	792	-156	-233	2430.266 671	600	-95	-154
7	2414.982 485	780	206	127	2431.296 986	600	1	-56
8	-				2432.319 270	516	303	247
9	2412.669 440*		972	892	2433.332 636	588	-78	-131
10	2411.499 209	756	-265	-345	2434.337 971	576	-251	-303
11	2410.322 884*		436	356	2435.335 495	564	1	-49
12	2409.137 863*		452	373	-			
13	2407.944 313	816	-71	-149	2437.305 674	576	338	295
14	2406.743 450	816	58	-18	-			
15	2405.534 279	840	-178	-252	2439.242 120	564	-143	-177
16	2404.317 742	816	136	66	2440.198 379	588	-17	-46
17	-				-			
18	2401.860 516	948	259	197	2442.085 915	612	-118	-135
19	2400.619 772	996	-44	-100	2443.017 691	636	137	127
20	2399.371 330	1020	-239	-288	2443.941 325*		436	433
21	2398.115 354	1080	-191	-233	2444.855 598*		-451	-446
22	2396.851 624	1140	-152	-187	-			
23	2395.580 249	1200	-46	-72	2446.661 987	720	96	118
24	2394.301 453	1272	320	301	2447.552 719	756	120	150
25	2393.014 514	1140	188	178	2448.435 142	768	-42	-5
26	2391.720 097	1440	189	186	2449.309 423	828	-239	-195
27	2390.417 981	1536	66	70	2450.175 783	840	-266	-216
28	-				2451.034 500	876	137	192
29	-				-			
30	2386.467 045	1836	184	200	2452.726 785	900	-59	-4
31	2385.134 796	1944	-151	-137	2453.561 240	996	189	239
32	2383.795 403	2292	-249	-241	2454.387 941*		677	718
33	-				2455.204 782*		-721	-696
34	2381.095 567*		481	462	2456.016 860*		1067	1069
35	-				-			
36	-				2457.613 708*		1090	1019
37	-				2458.399 198	1092	-5	-129
38	-				-			
39	-				2459.948 521*		-328	-604

Tabelle B.6 D¹³CP (100)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				2389.556 440*		-1172	-1183
1	-				-			
2	2386.270 243	2280	393	414	2391.705 142*		576	534
3	2385.156 122	2208	104	131	2392.764 537	1644	-3	-62
4	2384.032 861	1956	-386	-356	2393.815 347	816	-147	-223
5	-				2394.857 516	1344	103	10
6	2381.760 916	1548	-3	26	2395.890 158	1320	-123	-232
7	-				2396.914 602*		520	397
8	2379.452 856	1212	-68	-48	2397.928 966	1152	167	33
9	2378.286 004*		439	451	2398.934 300	1116	-114	-255
10	2377.109 291	1212	-14	-11	-			
11	2375.924 105	540	-44	-49	2400.918 271	996	7	-132
12	-				-			
13	2373.527 310	444	156	134	-			
14	2372.315 258	708	-61	-89	2403.825 432	972	148	74
15	-				2404.775 820	960	-50	-80
16	2369.865 067	852	89	57	2405.717 234	888	27	55
17	2368.626 373	864	-97	-124	2406.649 121	948	-151	-49
18	-				2407.572 090	876	50	244
19	2366.122 453	804	-319	-317	2408.484 978*		-507	-201
20	-				2409.389 612	948	32	472
21	2363.582 391*		-1085	-1017	2410.283 723*		-577	23
22	2362.300 493	504	26	144	2411.168 584*		-1032	-246
23	2361.007 821*		-724	-542	2412.044 416*		-1083	-81
24	2359.707 727	600	24	286	-			

Anhang K

Linienlisten von HBS

A Tabellen zu $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$

Tabelle A.1 $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S} (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				1173.635 856	35	-44	-46
1	1171.096 539	35	-49	-49	1174.895 274	27	2	0
2	1169.816 681	27	-1	0	1176.147 757	25	-7	-10
3	1168.529 950	25	-17	-15	1177.393 361	25	3	-1
4	1167.236 439	25	-20	-18	1178.632 040	25	3	-2
5	1165.936 167	25	-10	-7	1179.863 820	25	37	32
6	1164.629 115	27	-21	-17	1181.088 601	27	24	18
7	1163.315 348	27	-6	-2	1182.306 430	27	28	21
8	1161.994 848	27	-1	4	1183.517 248	27	8	1
9	1160.667 667	27	30	36	1184.721 080	27	8	0
10	1159.333 685	27	-49	-43	1185.917 901	27	21	13
11	1157.993 142	29	-16	-9	1187.107 674	29	28	20
12	1156.645 937	29	11	19	1188.290 348	29	-2	-12
13	1155.292 066	29	13	21	1189.465 995	29	19	10
14	1153.931 548	29	-9	0	1190.634 527	29	24	14
15	1152.564 462	27	9	18	1191.795 933	29	19	9
16	1151.190 726	29	-33	-23	1192.950 206	27	17	7
17	1149.810 472	27	-18	-8	1194.097 320	27	10	0
18	1148.423 655	27	-8	3	1195.237 259	27	2	-8
19	1147.030 312	27	19	29	1196.370 036	27	23	13
20	1145.630 375	27	-23	-12	1197.495 577	25	20	10
21	1144.223 987	27	-6	5	1198.613 882	25	11	2
22	1142.811 092	27	-1	10	1199.724 928	25	-7	-16
23	1141.391 712	27	-3	8	1200.828 739	25	8	0
24	1139.965 854	27	-21	-10	1201.925 247	25	9	1
25	1138.533 594	25	6	16	1203.014 441	25	2	-5
26	1137.094 843	27	-27	-17	1204.096 312	25	0	-7
27	1135.649 752	27	15	25	1205.170 857	25	17	12
28	1134.198 205	27	1	10	1206.237 992	27	-9	-14
29	1132.740 296	27	10	18	1207.297 774	27	-4	-7
30	1131.275 944	27	-56	-49	1208.350 105	29	-44	-47
31	1129.805 295	29	-66	-60	1209.395 067	31	-30	-31
32	1128.328 344	31	-39	-35	1210.432 587	33	-12	-12
33	1126.845 056	31	-27	-24	1211.462 683	35	44	46
34	1125.355 556	33	80	81	1212.485 230	40	36	39
35	1123.859 622	38	45	45	1213.500 203	42	-43	-39
36	1122.357 433	40	33	30	1214.507 788	48	13	19
37	1120.848 994	42	31	26	1215.507 677	50	-84	-76
38	1119.334 284	48	5	-2	1216.500 266	56	83	91
39	1117.813 356	50	-7	-17	1217.485 016	62	-8	3
40	1116.286 275	58	44	30	1218.462 339	67	78	90
41	1114.752 888	62	-11	-28	1219.431 890	75	14	27
42	1113.213 402	65	22	1	1220.393 855	79	7	21
43	1111.667 700	71	9	-16	1221.348 192	83	33	50
44	1110.115 350*		-495	-525	1222.294 704	96	-82	-65
45	1108.558 157*		298	263	1223.233 515*		-197	-178
46	1106.993 706	81	-41	-82	1224.165 652*		736	756
47	1105.423 320*		-205	-251	1225.087 514*		-863	-843
48	-				1226.004 235*		158	179
49	-				1226.912 390*		395	417
50	-				1227.812 048	108	-63	-42

Tabelle A.2 H¹¹B³²S (002)^{0e} ← (001)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
3	-				1167.761733	121	211	
4	-				1168.993417	110	178	74
5	-			-198	1170.218187	110	187	5
6	1155.065096*		-537	617	1171.435387*		-402	-17
7	1153.758802*		243	57	1172.646774	121	186	-630
8	1152.444397	98	-344	1341	1173.849901*		-480	-61
9	1151.125121*		924	456	1175.047554	102	403	-740
10	1149.796979*		33	148	1176.237062	110	181	138
11	1148.462739	90	-266	777	1177.419770	110	215	-83
12	1147.122781*		387	73	1178.594953*		-203	-41
13	1145.774855	81	-275	59	1179.763783	110	116	-443
14	1144.421004	77	-229	-167	1180.925890*		818	-103
15	1143.060349	75	-371	686	1182.079697	108	343	627
16	1141.694202*		591	-106	1183.226535	108	37	185
17	1140.319858	67	-66	102	1184.367583*		1096	-82
18	1138.939986	65	308	-1161	1185.498436*		-869	1021
19	1137.552135*		-757	258	1186.625897*		961	-897
20	1136.160481*		896		1187.742945*		-418	984
21	-				1188.855480*		908	-342
22	-				1189.958356	117	-190	1039

Tabelle A.3 H¹¹B³²S (011)^{1f} ← (010)^{1f}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
2	-			156	1165.470036	110	71	192
3	1164.174511	102	209	102	1164.183487	102	21	16
4	1162.878171	96	8	69	1162.890286	96	-6	-148
5	1161.575483	90	71	-472	1161.589922*		-538	208
6	1160.266171	85	105	-114	1160.283817	85	-171	65
7	1158.950174	79	32	2	1158.970849	79	-44	85
8	1157.627595	75	-61	-171	1157.650985	79	-206	-58
9	1156.298646	71	21	-88	1156.324788	75	-111	-2
10	1154.963063	71	-3	-86	1154.991936	71	-97	25
11	1153.620916	73	-78	-165	1153.652446	73	-165	-21
12	1152.272514	69	87	-36	1152.306623	67	-26	-58
13	1150.917369	69	-10	-221	1150.953960	69	-203	-53
14	1149.555722	65	-146	194	1149.595387	65	218	69
15	1148.187898	67	-10	53	1148.229765	62	82	-83
16	1146.813420	65	-95	-32	1146.857719	65	-2	-73
17	1145.432753	62	49	122	1145.479450	62	151	24
18	1144.045415	60	-76	-46	1144.094412	60	-20	36
19	1142.652011	58	120	82	1142.703238	58	101	-121
20	1141.251888	56	-30	39	1141.305478	56	49	151
21	1139.845687	56	100	151	1139.901473	54	151	-111
22	1138.432887	54	-26	23	1138.490843	54	10	300
23	1137.013783	54	-127	-77	1137.073875	52	-100	149
24	1135.588684	52	91		-			-130
25	1134.156799	52	-176	-66	1134.221111	52	-107	-67
26	1132.719289	52	219	-42	1132.785263	52	-84	186
27	-			525	1131.343657*		489	60
28	1129.824887*		432	-11	1129.894665	50	-30	-67
29	1128.367367*		-405	445	1128.440401*		459	-448
30	1126.904807	54	-50	29	1126.979018	54	94	471
31	1125.436169*		447	-528	1125.511267*		-388	433
32	1123.960960*		580	-813	1124.037580*		-569	-954
33	-			191	1122.558995*		575	-567
34	1120.990993*		-135	-919	1121.072128*		-353	
35	-				-			
36	-				-			
37	-			-1033	1116.577964*		418	

Tabelle A.4 H¹¹B³²S (011)^{1e} ← (010)^{1e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				1170.548896	110	32	
2	1165.470036	110	71		1171.801845	102	118	-308
3	1164.183487	102	21	185	1173.047759	96	-50	-130
4	1162.890286	96	-6	-15	1174.286888	88	-204	-330
5	1161.589922*		-538	50	1175.519721	83	163	95
6	1160.283817	85	-171	86	1176.745221	77	32	-32
7	1158.970849	79	-44	16	1177.964030	73	63	88
8	1157.650985	79	-206	-75	1179.175805	75	-68	-33
9	1156.324788	75	-111	9	1180.380887	71	0	68
10	1154.991936	71	-97	-12	1181.579029	75	36	-259
11	1153.652446	73	-165	-85	1182.770168	71	-2	87
12	1152.306623	67	-26	83	1183.954368	71	-31	-25
13	1150.953960	69	-203	-13	1185.131640	71	-23	22
14	1149.595387	65	218	-146	1186.302041	75	101	100
15	1148.229765	62	82	-8	1187.465161	75	-52	113
16	1146.857719	65	-2	-91	1188.621415	73	-46	-198
17	1145.479450	62	151	54	1189.770709	73	44	69
18	1144.094412	60	-20	-69	1190.912852	77	47	-35
19	1142.703238	58	101	128	1192.047741	77	-120	19
20	1141.305478	56	49	-21	1193.175954	81	140	188
21	1139.901473	54	151	109	1194.296510	81	-134	429
22	1138.490843	54	10	-18	1195.410596*		266	-52
23	1137.073875	52	-100	-120	1196.516959	88	108	-246
24	-			97	1197.616016	88	-172	118
25	1134.221111	52	-107	-172	1198.708217	94	-104	88
26	1132.785263	52	-84	220	1199.793394	100	167	-208
27	1131.343657*		489		1200.870960	100	72	-1
28	1129.894665	50	-30	424	1201.941277	100	-4	-534
29	1128.440401*		459	-419	1203.004075*		-310	175
30	1126.979018	54	94	-70	1204.060893*		712	-42
31	1125.511267*		-388	419	1205.109459*		813	288
32	1124.037580*		-569	542	1206.149366*		-392	
33	1122.558995*		575		1207.183725*		227	-489
34	1121.072128*		-353	-196	-			
35	-				-			-57
36	-				-			
37	1116.577964*		418		-			66

Tabelle A.5 $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S} (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	–				2737.065 644*		421	421
1	2734.525 458*		452	445	2738.326 550	272	146	149
2	2733.246 445*		440	430	2739.581 733	233	122	129
3	2731.960 688*		-411	-425	2740.830 724	180	-102	-91
4	2730.670 405	185	98	82	2742.073 178*		-855	-839
5	2729.373 503	175	-142	-161	2743.311 943*		729	749
6	2728.070 414*		-718	-740	2744.542 313	146	-40	-15
7	2726.762 544	131	-242	-267	2745.767 297	136	-136	-106
8	2725.448 782	126	157	128	2746.986 642	131	204	239
9	2724.128 700	121	32	0	2748.199 057	131	-294	-253
10	2722.802 775	121	-157	-193	2749.406 239	121	84	130
11	2721.471 549	121	112	72	2750.606 672	121	-164	-112
12	2720.134 420	117	219	175	2751.801 485	117	110	166
13	2718.791 801*		558	509	2752.989 604	117	-155	-93
14	2717.442 111*		-471	-526	2754.172 207	126	236	304
15	2716.088 351	112	115	53	2755.347 971	121	-24	49
16	2714.728 115	121	-111	-181	2756.517 612	121	-203	-126
17	2713.362 843	126	272	194	2757.681 447	131	30	112
18	2711.991 606	131	317	229	2758.838 491	146	-293	-208
19	2710.614 496	136	95	-3	2759.989 505	146	-398	-309
20	2709.231 748	131	-177	-288	2761.134 798	155	41	133
21	2707.844 271	155	388	263	2762.273 031	175	-300	-207
22	2706.450 090	165	-203	-344	2763.406 044*		432	527
23	2705.050 953*		-223	-381	2764.531 578	180	-5	89
24	2703.647 127*		576	397	–			
25	2702.235 919*		-521	-722	2766.764 834	228	293	384
26	2700.821 208	228	346	120	2767.871 994*		496	582
27	2699.400 915*		1076	824	2768.972 082	282	-7	74
28	–				2770.066 072	340	-228	-153
29	2696.541 823	301	287	-29	2771.153 938	340	-177	-112
30	2695.104 275*		-23	-375	–			
31	2693.662 572*		874	482	–			
32	2692.214 426*		670	235	–			
33	–				2775.443 186*		2032	2039
34	2689.304 105*		2174	1639	2776.499 389*		2599	2585
35	2687.839 420*		1328	737	–			
36	2686.372 077*		3081	2429	–			
37	2684.897 057*		2391	1674	–			
38	2683.417 166*		2042	1255	–			
39	2681.932 433*		2043	1179	–			
40	–				–			
41	2678.948 717*		3277	2243	–			

B Tabellen zu H¹⁰B³²STabelle B.6 H¹⁰B³²S (001)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				1208.400257	71	-19	-21
1	1205.728319	65	-1	0	1209.725357	48	5	1
2	1204.381390	48	-87	-85	1211.043140	40	6	1
3	1203.027360	42	-58	-54	1212.353616	35	14	8
4	1201.666157	35	-3	1	1213.656743	33	7	0
5	1200.297721	33	-2	4	1214.952560	31	43	35
6	1198.922101	31	-25	-17	1216.240963	29	39	30
7	1197.539351	29	-35	-27	1217.521965	27	28	17
8	1196.149518	29	-5	5	1218.795570	27	33	22
9	1194.752492	29	-61	-51	1220.061682	27	-19	-31
10	1193.348483	27	-14	-2	1221.320449	27	38	25
11	1191.937338	27	-33	-20	1222.571670	27	25	12
12	1190.519145	27	-49	-35	1223.815421	27	39	25
13	1189.093982	27	0	14	1225.051629	27	28	14
14	1187.661770	27	16	30	1226.280338	27	56	42
15	1186.222531	29	3	18	1227.501436	27	34	20
16	1184.776337	29	17	33	1228.714932	27	-9	-23
17	1183.323162	29	15	31	1229.920873	27	-3	-17
18	1181.863001	29	-26	-10	1231.119160	29	-27	-41
19	1180.395935	31	-41	-26	1232.309821	29	-30	-43
20	1178.922026	31	15	29	1233.492889	31	42	30
21	1177.441091	33	-59	-44	1234.668132	31	-19	-30
22	1175.953367	33	-40	-27	1235.835717	31	-26	-36
23	1174.458789	35	-11	1	1236.995605	33	5	-3
24	1172.957388	38	43	54	1238.147690	35	-8	-15
25	1171.449091	40	34	43	1239.292041	38	25	20
26	1169.933931	42	-23	-15	1240.428574	42	43	40
27	1168.412043	46	-6	-1	1241.557160	42	-60	-60
28	1166.883448	50	88	91	1242.678071	46	12	15
29	1165.347883	54	-19	-18	1243.791035	50	10	15
30	1163.805696	56	7	5	1244.896058	54	-38	-30
31	1162.256690	65	-48	-53	1245.993239	60	-9	3
32	1160.701019	67	-44	-53	1247.082507	62	51	67
33	1159.138606	75	-73	-86	1248.163791	71	93	113
34	1157.569664	75	63	46	1249.236895	71	-54	-30
35	-				1250.302069	79	-116	-88
36	1154.411449	85	27	0	1251.359418	83	35	69
37	1152.822558*		208	176	1252.408765*		248	287
38	1151.226532*		-110	-148	1253.450025*		461	506
39	1149.624964*		652	608	1254.483375*		876	927
40	1148.014934*		-439	-490	1255.507506*		210	267
41	1146.400682*		841	783	1256.524602*		670	733
42	1144.777770	81	42	-24	1257.532324*		-58	13
43	1143.149628*		579	506	1258.532027*		-592	-514

Tabelle B.7 $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S} (011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
5	1194.953112*		-689	-591	1209.651929*		828	206
6	1193.575571*		-506	-77	1210.944902	100	-201	513
7	1192.191204	117	-296	226	1212.231988	85	-8	147
8	1190.800081	108	-6	69	1213.511842	104	85	-266
9	1189.401822	102	-33	-305	1214.784451	96	85	-12
10	1187.997514*		693		1216.049754	102	-46	-253
11	1186.584733	108	-269	-1032	1217.308256	100	220	-5
12	1185.166152	110	-262	326	1218.559577*		526	191
13	1183.740511*		-562	-548	1219.802759	100	-63	-1272
14	-			78	1221.039336	102	11	76
15	1180.869945	110	-251	-278	1222.268001*		-535	-130
16	1179.423949*		-742	-612	1223.490194	102	-238	665
17	1177.972417	108	-77	243	1224.704352*		-636	226
18	1176.513878*		258	13	1225.912198	108	18	-171
19	-			81	1227.111302*		-679	-1932
20	1173.575930	119	33	-73	1228.304151	106	-216	-1629
21	1172.096242*		-835		1229.489603*		291	-1774
22	1170.611213*		-422		1230.666612	106	-178	-820
23	1169.119773	121	189	592	1231.834841*		-1935	
24	-			-69	-			
25	1166.116119	131	412		1234.154028	104	-133	
26	-				1235.301755	106	248	
27	-			21	1236.441324	115	73	

Tabelle B.8 $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S} (011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
4	1196.337655*		-8	-655	-			
5	1194.969915*		73	-591	1209.629258	108	320	206
6	1193.595656*		594	-77	1210.919507*		570	513
7	1192.214234*		894	226	1212.201894	104	155	147
8	1190.825418*		724	69	1213.477025	104	-297	-266
9	1189.429467	110	326	-305	1214.745595	104	-68	-12
10	-				1216.006424	102	-317	-253
11	1186.616902*		-478	-1032	1217.260475	102	-58	-5
12	1185.202035*		829	326	1218.507188	100	173	191
13	1183.778086*		-105	-548	1219.744936*		-1229	-1272
14	1182.348806	100	455	78	1220.978171	100	211	76
15	1180.911728	110	27	-278	1222.202507	102	133	-130
16	1179.467873*		-383	-612	1223.420478*		1093	665
17	1178.018426	108	394	243	1224.629831*		864	226
18	1176.561127	119	85	13	1225.831822*		726	-171
19	1175.097378	110	77	81	1227.025022*		-725	-1932
20	1173.626672	110	-151	-73	1228.212842*		-53	-1629
21	-				1229.392747*		234	-1774
22	-				1230.566265*		1688	-820
23	1169.175445*		341	592	-			
24	1167.677459	121	-353	-69	-			
25	-				-			
26	-				-			
27	1163.145713	121	-241	21	-			

Tabelle B.9 $H^{10}B^{32}S (100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	–				2754.090909*		–533	–637
2	2748.747848*		1284	1327	2755.411987*		1260	1113
3	–				–			
4	–				2758.029023	360	180	–55
5	2744.666917	505	–405	–279	2759.327073*		–564	–844
6	–				–			
7	2741.915829*		1323	1489	2761.904690	364	92	–278
8	–			201	–			
9	–			558	–			–143
10	–			58	–			–565
11	–			–413	–			496
12	2734.917810*		831	1040	–			–199
13	2733.497690	369	–144	65	–			
14	2732.072778*		590	797	–			530
15	–			367	2771.935798*		1096	462
16	2729.200626*		–849	–652	2773.157325	345	412	–232
17	–				2774.373514*		1463	817
18	2726.304815	360	–184	–2	2775.579921*		–177	–815
19	2724.847687*		536	710	–			
20	2723.381991*		–931	–766	2777.974422*		–422	–1016
21	2721.912031	403	–302	–145	–			
22	2720.435488	705	83	234	2780.340871	389	–137	–636
23	2718.951121*		–1036	–890	–			
24	–				–			
25	2715.967023	554	239	382	2783.837698*		1352	1106
26	2714.463536*		–1165	–1017	2784.987319	899	307	180
27	2712.955775*		–604	–447	–			
28	2711.441861	685	20	191	2787.266744	899	178	350
29	–				2788.396228*		809	1163
30	–				2789.516722	914	–244	317
31	–				2790.631600*		410	1203

C Tabelle zu $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ Tabelle C.10 $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S} (001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				1165.599843	102	48	48
2	-				1166.833176	90	-102	-102
3	-				1168.060007	83	0	-1
4	1158.057980	79	-62	-62	1169.279892	79	-75	-76
5	1156.777740	77	-26	-25	1170.493217	71	78	77
6	1155.490944	69	73	73	1171.699382	67	-125	-126
7	1154.197432	65	56	56	1172.899045	65	-7	-8
8	1152.897267	58	-30	-29	1174.091808	65	51	49
9	1151.590711	58	61	62	1175.277617	65	11	10
10	1150.277418	58	-33	-32	1176.456652	60	73	71
11	1148.957682	58	-36	-35	1177.628568	60	-92	-94
12	1147.631376	56	-90	-89	1178.793900	60	69	68
13	1146.298775	52	63	65	1179.952088	58	15	13
14	1144.959446	52	-25	-24	1181.103369	60	-1	-3
15	1143.613791	52	31	32	1182.247685	60	-18	-20
16	1142.261460	52	-136	-134	1183.385072	60	18	16
17	1140.902968	50	-25	-24	1184.515458	62	53	51
18	1139.538032	48	64	65	1185.638746	62	8	6
19	1138.166697	48	160	161	1186.755006	67	-29	-31
20	1136.788782	48	66	67	1187.864341	67	63	62
21	1135.404424	48	-96	-95	1188.966455	69	8	6
22	1134.013982	48	17	18	1190.061581	69	55	53
23	1132.616912	48	-155	-154	1191.149555	73	60	59
24	1131.214018	48	177	178	1192.230167	81	-169	-170
25	1129.805295*		993	994	1193.303845	81	-185	-186
26	1128.388396	50	-71	-70	1194.370132*		-427	-428
27	1126.966171	50	-179	-178	1195.429773	94	-131	-132
28	1125.538145	52	179	179	1196.481760*		-286	-287
29	1124.103189	54	-143	-143	1197.527018	102	52	51
30	1122.662711*		249	249	1198.564799	102	152	152
31	1121.215520	60	149	149	1199.594438*		-629	-629
32	1119.761006*		-1068	-1068	1200.618311	110	102	103
33	1118.302572	67	-14	-15	1201.634467*		413	414
34	1116.836635*		-288	-288	1202.642940*		358	360
35	1115.364670*		-428	-429	1203.643973*		199	202
36	1113.887142	77	15	14	1204.637074*		-536	-533
37	1112.403715*		690	689	-			
38	1110.912784	81	-21	-23	1206.603106	110	-35	-30

D Tabelle zu H¹⁰B³⁴STabelle D.11 H¹⁰B³⁴S (001)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
0	-				1199.494243	121	-314	-318
1	-				-			
2	-				1202.099809	100	19	13
3	1194.197379*		-1189	-1188	1203.391728	102	78	71
4	1192.856931	110	68	70	1204.676113	104	-200	-208
5	1191.508143	102	32	36	1205.954219	104	458	450
6	1190.152053	100	-277	-272	1207.224038	102	65	56
7	1188.789173	108	-366	-359	1208.487007	102	77	68
8	1187.419766	102	11	19	1209.742526	94	-86	-96
9	1186.042721	102	-275	-266	1210.991094	94	94	85
10	1184.659643	100	363	373	-			
11	1183.268625	94	1	11	1213.466023	90	212	204
12	1181.871041	102	-5	7	1214.692134	92	-60	-68
13	1180.466798	102	236	248	1215.911340	96	139	132
14	1179.055058	100	-132	-120	1217.123019	96	208	201
15	1177.636932	100	-14	-2	1218.326716	94	-289	-295
16	1176.212161	102	313	325	1219.523828	94	67	62
17	1174.779642	102	-269	-259	1220.712813	94	-245	-249
18	1173.341039	108	-114	-105	1221.894593	92	-283	-286
19	1171.895747	102	157	164	1223.069192	92	0	-2
20	1170.443263	110	25	30	1224.235979	100	-6	-7
21	1168.984132	110	19	20	1225.395518	100	284	284
22	1167.518106	110	-125	-128	1226.547009	108	91	92
23	-				1227.690870	100	-143	-142
24	1164.566561	112	301	289	1228.827555	108	55	58
25	1163.079959	110	-242	-261	1229.956597	106	243	246
26	-				1231.077587	117	32	35
27	-				1232.190623	106	-457	-453
28	-				-			
29	-				1234.395259	115	249	252

E Tabelle zu H¹¹B³³STabelle E.12 H¹¹B³³S (001)^{0e} ← (000)^{0e}

J''	P-Zweig				R-Zweig			
	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}	$\tilde{\nu}_{obs}$	$\delta\tilde{\nu}$	Δ_{eff}	Δ_{ps}
1	-				1170.110119	58000	-290	-290
2	-				1171.352359*		-731	-731
3	1163.795709	58000	428	428	1172.589916*		966	966
4	1162.511754	58000	-277	-277	1173.819216*		1245	1245
5	1161.221959	54000	-121	-121	1175.039854	53000	-280	-280
6	1159.925277	53000	-167	-167	1176.255784	53000	360	360
7	1158.621201*		-939	-939	1177.463479	57000	-342	-342
8	1157.312457	49000	273	273	1178.665647	52000	339	339
9	1155.994142*		-1452	-1452	-			
10	1154.672254	47000	-131	-131	1181.047595	48000	116	116
11	1153.342269	46000	-304	-304	1182.228817*		689	689
12	1152.006048	46000	-128	-128	1183.402007	52000	213	213
13	1150.663482	45000	273	273	1184.568460	48000	0	0
14	1149.313788	41000	99	99	1185.727022*		-1085	-1085
15	1147.957517	41000	-114	-114	1186.880854	52000	138	138
16	1146.594907	39000	-145	-145	1188.026308	45000	39	39
17	1145.226253	38000	286	286	1189.164506	52000	-242	-242
18	1143.849584*		-808	-808	1190.295688	53000	-445	-445
19	1142.467741*		-601	-601	1191.420696	49000	290	290
20	1141.080110	32000	276	276	1192.537673	53000	124	124
21	1139.684602	32000	-281	-281	1193.647411	53000	-130	-130
22	1138.284307*		802	802	-			
23	1136.875703	29000	-10	-10	-			
24	-				1196.934094	54000	-333	-333
25	-				1198.016232*		604	604
26	-				1199.089387	53000	-196	-196
27	-				1200.156687	53000	414	414

Anhang L

Computer Programme

A MCFermi.f

```

program eigenvalues
real*8 ar(3,3),ai(3,3),w(3),zr(3,3),zi(3,3),fv1(3),fv2(3),fml(2,3)
real*8 cr(3,3),mina,minb,minc,res,min
integer i,j,ierr
c
min=1000d0
c
cr(1,1)=2550.16d0
cr(1,2)=16.346d0
cr(1,3)=0d0
cr(2,1)=16.346d0
cr(2,2)=2604.48d0
cr(2,3)=23.11673489d0
cr(3,1)=0d0
cr(3,2)=23.11673489d0
cr(3,3)=2642.36d0
c
do 1000 i=1,200000
c
ar(1,1)=cr(1,1)+rand()*20
ar(1,2)=cr(1,2)
ar(1,3)=cr(1,3)
ar(2,1)=cr(2,1)
ar(2,2)=cr(2,2)+rand()*20
ar(2,3)=cr(2,3)
ar(3,1)=cr(3,1)
ar(3,2)=cr(3,2)
ar(3,3)=cr(3,3)+rand()*20
c
c
c
c
call diag(3,3,ar,ai,w,0,zr,zi,fv1,fv2,fml,ierr)
c
print*,w(1)
print*,w(2)
print*,w(3)
res=(w(1)-2545.20942)**2+(w(2)-2598.0)**2+(w(3)-2654.02)**2
if (res.lt.min) then
min=res
mina=ar(1,1)
minb=ar(2,2)
minc=ar(3,3)
endif
print*,min
1000 continue
c
print*,mina,minb,minc,min
c
end
c
subroutine diag(nm,n,ar,ai,w,matz,zr,zi,fv1,fv2,fml,ierr)
c
integer i,j,n,nm,ierr,matz
double precision ar(nm,n),ai(nm,n),w(n),zr(nm,n),zi(nm,n),
x fv1(n),fv2(n),fml(2,n)
c
this subroutine calls the recommended sequence of
c subroutines from the eigensystem subroutine package (eispack)
c to find the eigenvalues and eigenvectors (if desired)
c of a complex hermitian matrix.
c
c on input
c
nm must be set to the row dimension of the two-dimensional
c array parameters as declared in the calling program
c dimension statement.
c
n is the order of the matrix a=(ar,ai).

```

```

c
c ar and ai contain the real and imaginary parts,
c respectively, of the complex hermitian matrix.
c
c matz is an integer variable set equal to zero if
c only eigenvalues are desired. otherwise it is set to
c any non-zero integer for both eigenvalues and eigenvectors.
c
c on output
c
c w contains the eigenvalues in ascending order.
c
c zr and zi contain the real and imaginary parts,
c respectively, of the eigenvectors if matz is not zero.
c
c ierr is an integer output variable set equal to an error
c completion code described in the documentation for tqlrat
c and tql2. the normal completion code is zero.
c
c fv1, fv2, and fml are temporary storage arrays.
c
c questions and comments should be directed to burton s. garbow,
c mathematics and computer science div, argonne national laboratory
c
c this version dated august 1983.
c
c -----
c
if (n .le. nm) go to 10
ierr = 10 * n
go to 50
c
10 call htridi(nm,n,ar,ai,w,fv1,fv2,fml)
if (matz .ne. 0) go to 20
c
..... find eigenvalues only .....
call tqlrat(n,w,fv2,ierr)
go to 50
c
..... find both eigenvalues and eigenvectors .....
20 do 40 i = 1, n
c
do 30 j = 1, n
zr(j,i) = 0.0d0
30 continue
c
zr(i,i) = 1.0d0
40 continue
c
call tql2(nm,n,w,fv1,zr,ierr)
if (ierr .ne. 0) go to 50
call htribk(nm,n,ar,ai,fml,n,zr,zi)
50 return
end
c
c
c
c subroutine htribk(nm,n,ar,ai,tau,m,zr,zi)
c
integer i,j,k,l,m,n,nm
double precision ar(nm,n),ai(nm,n),tau(2,n),zr(nm,m),zi(nm,m)
double precision h,s,si
c
this subroutine is a translation of a complex analogue of
c the algol procedure trbak1, num. math. 11, 181-195(1968)
c by martin, reinsch, and wilkinson.
c handbook for auto. comp., vol.ii-linear algebra, 212-226(1971).
c
c this subroutine forms the eigenvectors of a complex hermitian
c matrix by back transforming those of the corresponding
c real symmetric tridiagonal matrix determined by htridi.
c

```

```

c      on input
c
c      nm must be set to the row dimension of two-dimensional
c      array parameters as declared in the calling program
c      dimension statement.
c
c      n is the order of the matrix.
c
c      ar and ai contain information about the unitary trans-
c      formations used in the reduction by htridi in their
c      full lower triangles except for the diagonal of ar.
c
c      tau contains further information about the transformations.
c
c      m is the number of eigenvectors to be back transformed.
c
c      zr contains the eigenvectors to be back transformed
c      in its first m columns.
c
c      on output
c
c      zr and zi contain the real and imaginary parts,
c      respectively, of the transformed eigenvectors
c      in their first m columns.
c
c      note that the last component of each returned vector
c      is real and that vector euclidean norms are preserved.
c
c      questions and comments should be directed to burton s. garbow,
c      mathematics and computer science div, argonne national laboratory
c
c      this version dated august 1983.
c
c      -----
c
c      if (m .eq. 0) go to 200
c      ..... transform the eigenvectors of the real symmetric
c      tridiagonal matrix to those of the hermitian
c      tridiagonal matrix. ....
c      do 50 k = 1, n
c
c          do 50 j = 1, m
c              zi(k,j) = -zr(k,j) * tau(2,k)
c              zr(k,j) = zr(k,j) * tau(1,k)
c
c      50 continue
c
c      if (n .eq. 1) go to 200
c      ..... recover and apply the householder matrices .....
c      do 140 i = 2, n
c          l = i - 1
c          h = ai(i,i)
c          if (h .eq. 0.0d0) go to 140
c
c          do 130 j = 1, m
c              s = 0.0d0
c              si = 0.0d0
c
c              do 110 k = 1, l
c                  s = s + ar(i,k) * zr(k,j) - ai(i,k) * zi(k,j)
c                  si = si + ar(i,k) * zi(k,j) + ai(i,k) * zr(k,j)
c      110          continue
c      ..... double divisions avoid possible underflow .....
c          s = (s / h) / h
c          si = (si / h) / h
c
c          do 120 k = 1, l
c              zr(k,j) = zr(k,j) - s * ar(i,k) - si * ai(i,k)
c              zi(k,j) = zi(k,j) - si * ar(i,k) + s * ai(i,k)
c      120          continue

```

```

c
c      130      continue
c
c      140      continue
c
c      200      return
c              end
c
c      subroutine htridi(nm,n,ar,ai,d,e,e2,tau)
c
c      integer i,j,k,l,n,ii,nm,jpl
c      double precision ar(nm,n),ai(nm,n),d(n),e(n),e2(n),tau(2,n)
c      double precision f,g,h,fi,gi,hh,si,scale,pythag
c
c      this subroutine is a translation of a complex analogue of
c      the algol procedure tred1, num. math. 11, 181-195(1968)
c      by martin, reinsch, and wilkinson.
c      handbook for auto. comp., vol.ii-linear algebra, 212-226(1971).
c
c      this subroutine reduces a complex hermitian matrix
c      to a real symmetric tridiagonal matrix using
c      unitary similarity transformations.
c
c      on input
c
c      nm must be set to the row dimension of two-dimensional
c      array parameters as declared in the calling program
c      dimension statement.
c
c      n is the order of the matrix.
c
c      ar and ai contain the real and imaginary parts,
c      respectively, of the complex hermitian input matrix.
c      only the lower triangle of the matrix need be supplied.
c
c      on output
c
c      ar and ai contain information about the unitary trans-
c      formations used in the reduction in their full lower
c      triangles. their strict upper triangles and the
c      diagonal of ar are unaltered.
c
c      d contains the diagonal elements of the the tridiagonal matrix.
c
c      e contains the subdiagonal elements of the tridiagonal
c      matrix in its last n-1 positions. e(1) is set to zero.
c
c      e2 contains the squares of the corresponding elements of e.
c      e2 may coincide with e if the squares are not needed.
c
c      tau contains further information about the transformations.
c
c      calls pythag for dsqrt(a*a + b*b) .
c
c      questions and comments should be directed to burton s. garbow,
c      mathematics and computer science div, argonne national laboratory
c
c      this version dated august 1983.
c
c      -----
c
c      tau(1,n) = 1.0d0
c      tau(2,n) = 0.0d0
c
c      do 100 i = 1, n
c      100 d(i) = ar(i,i)
c      ..... for i=n step -1 until 1 do -- .....
c      do 300 ii = 1, n

```

```

        i = n + 1 - ii
        l = i - 1
        h = 0.0d0
        scale = 0.0d0
        if (l .lt. 1) go to 130
c ..... scale row (algol tol then not needed) .....
120 do 120 k = 1, l
    scale = scale + dabs(ar(i,k)) + dabs(ai(i,k))
c
    if (scale .ne. 0.0d0) go to 140
    tau(1,l) = 1.0d0
    tau(2,l) = 0.0d0
130 e(i) = 0.0d0
    e2(i) = 0.0d0
    go to 290
c
140 do 150 k = 1, l
    ar(i,k) = ar(i,k) / scale
    ai(i,k) = ai(i,k) / scale
    h = h + ar(i,k) * ar(i,k) + ai(i,k) * ai(i,k)
150 continue
c
    e2(i) = scale * scale * h
    g = dsqrt(h)
    e(i) = scale * g
    f = pythag(ar(i,l),ai(i,l))
c ..... form next diagonal element of matrix t .....
    if (f .eq. 0.0d0) go to 160
    tau(1,l) = (ai(i,l) * tau(2,i) - ar(i,l) * tau(1,i)) / f
    si = (ar(i,l) * tau(2,i) + ai(i,l) * tau(1,i)) / f
    h = h + f * g
    g = 1.0d0 + g / f
    ar(i,l) = g * ar(i,l)
    ai(i,l) = g * ai(i,l)
    if (l .eq. 1) go to 270
    go to 170
160 tau(1,l) = -tau(1,i)
    si = tau(2,i)
    ar(i,l) = g
170 f = 0.0d0
c
    do 240 j = 1, l
        g = 0.0d0
        gi = 0.0d0
c ..... form element of a*u .....
        do 180 k = 1, j
            g = g + ar(j,k) * ar(i,k) + ai(j,k) * ai(i,k)
            gi = gi - ar(j,k) * ai(i,k) + ai(j,k) * ar(i,k)
180        continue
c
            jpl = j + 1
            if (l .lt. jpl) go to 220
c
            do 200 k = jpl, l
                g = g + ar(k,j) * ar(i,k) - ai(k,j) * ai(i,k)
                gi = gi - ar(k,j) * ai(i,k) - ai(k,j) * ar(i,k)
200            continue
c ..... form element of p .....
220 e(j) = g / h
    tau(2,j) = gi / h
    f = f + e(j) * ar(i,j) - tau(2,j) * ai(i,j)
240 continue
c
    hh = f / (h + h)
c ..... form reduced a .....
    do 260 j = 1, l
        f = ar(i,j)
        g = e(j) - hh * f
        e(j) = g

```

```

        fi = -ai(i,j)
        gi = tau(2,j) - hh * fi
        tau(2,j) = -gi
c
    do 260 k = 1, j
        ar(j,k) = ar(j,k) - f * e(k) - g * ar(i,k)
        ai(j,k) = ai(j,k) + fi * tau(2,k) + gi * ai(i,k)
x
        ai(j,k) = ai(j,k) - f * tau(2,k) - g * ai(i,k)
        - fi * e(k) - gi * ar(i,k)
260 x continue
c
270 do 280 k = 1, l
    ar(i,k) = scale * ar(i,k)
    ai(i,k) = scale * ai(i,k)
280 continue
c
    tau(2,l) = -si
    hh = d(i)
    d(i) = ar(i,i)
    ar(i,i) = hh
    ai(i,i) = scale * dsqrt(h)
300 continue
c
    return
    end
c
c double precision function pythag(a,b)
c double precision a,b
c
c finds dsqrt(a**2+b**2) without overflow or destructive underflow
c
c
c double precision p,r,s,t,u
    p = dmax1(dabs(a),dabs(b))
    if (p .eq. 0.0d0) go to 20
    r = (dmin1(dabs(a),dabs(b))/p)**2
10 continue
    t = 4.0d0 + r
    if (t .eq. 4.0d0) go to 20
    s = r/t
    u = 1.0d0 + 2.0d0*s
    p = u*p
    r = (s/u)**2 * r
    go to 10
20 pythag = p
    return
    end
c
c subroutine tq12(nm,n,d,e,z,ierr)
c
c integer i,j,k,l,m,n,ii,l1,l2,nm,mml,ierr
c double precision d(n),e(n),z(nm,n)
c double precision c,c2,c3,d11,e11,f,g,h,p,r,s,s2,tst1,tst2,pythag
c
c this subroutine is a translation of the algol procedure tq12,
c num. math. 11, 293-306(1968) by bowdler, martin, reinsch, and
c wilkinson.
c handbook for auto. comp., vol.ii-linear algebra, 227-240(1971).
c
c this subroutine finds the eigenvalues and eigenvectors
c of a symmetric tridiagonal matrix by the ql method.
c the eigenvectors of a full symmetric matrix can also
c be found if tred2 has been used to reduce this
c full matrix to tridiagonal form.
c
c on input
c
c nm must be set to the row dimension of two-dimensional

```

```

c      array parameters as declared in the calling program
c      dimension statement.
c
c      n is the order of the matrix.
c
c      d contains the diagonal elements of the input matrix.
c
c      e contains the subdiagonal elements of the input matrix
c      in its last n-1 positions.  e(1) is arbitrary.
c
c      z contains the transformation matrix produced in the
c      reduction by tred2, if performed.  if the eigenvectors
c      of the tridiagonal matrix are desired, z must contain
c      the identity matrix.
c
c      on output
c
c      d contains the eigenvalues in ascending order.  if an
c      error exit is made, the eigenvalues are correct but
c      unordered for indices 1,2,...,ierr-1.
c
c      e has been destroyed.
c
c      z contains orthonormal eigenvectors of the symmetric
c      tridiagonal (or full) matrix.  if an error exit is made,
c      z contains the eigenvectors associated with the stored
c      eigenvalues.
c
c      ierr is set to
c      zero      for normal return,
c      j         if the j-th eigenvalue has not been
c               determined after 30 iterations.
c
c      calls pythag for  dsqrt(a*a + b*b) .
c
c      questions and comments should be directed to burton s. garbow,
c      mathematics and computer science div, argonne national laboratory
c
c      this version dated august 1983.
c
c      -----
c
c      ierr = 0
c      if (n .eq. 1) go to 1001
c
c      do 100 i = 2, n
100 e(i-1) = e(i)
c
c      f = 0.0d0
c      tst1 = 0.0d0
c      e(n) = 0.0d0
c
c      do 240 l = 1, n
c      j = 0
c      h = dabs(d(l)) + dabs(e(l))
c      if (tst1 .lt. h) tst1 = h
c      ..... look for small sub-diagonal element .....
c      do 110 m = 1, n
c      tst2 = tst1 + dabs(e(m))
c      if (tst2 .eq. tst1) go to 120
c      ..... e(n) is always zero, so there is no exit
c      through the bottom of the loop .....
110 continue
c
c      120 if (m .eq. 1) go to 220
c      130 if (j .eq. 30) go to 1000
c      j = j + 1
c      ..... form shift .....
c      l1 = l + 1

```

```

c      l2 = l1 + 1
c      g = d(l1)
c      p = (d(l1) - g) / (2.0d0 * e(l1))
c      r = pythag(p,1.0d0)
c      d(l1) = e(l1) / (p + dsign(r,p))
c      d(l1) = e(l1) * (p + dsign(r,p))
c      d11 = d(l1)
c      h = g - d(l1)
c      if (l2 .gt. n) go to 145
c
c      do 140 i = l2, n
140 d(i) = d(i) - h
c
c      145 f = f + h
c      ..... ql transformation .....
c      p = d(m)
c      c = 1.0d0
c      c2 = c
c      e11 = e(l1)
c      s = 0.0d0
c      mml = m - 1
c      ..... for i=m-1 step -1 until 1 do -- .....
c      do 200 ii = 1, mml
c      c3 = c2
c      c2 = c
c      s2 = s
c      i = m - ii
c      g = c * e(i)
c      h = c * p
c      r = pythag(p,e(i))
c      e(i+1) = s * r
c      s = e(i) / r
c      c = p / r
c      p = c * d(i) - s * g
c      d(i+1) = h + s * (c * g + s * d(i))
c      ..... form vector .....
c      do 180 k = 1, n
c      h = z(k,i+1)
c      z(k,i+1) = s * z(k,i) + c * h
c      z(k,i) = c * z(k,i) - s * h
180 continue
c
c      200 continue
c
c      p = -s * s2 * c3 * e11 * e(l) / d11
c      e(l) = s * p
c      d(l) = c * p
c      tst2 = tst1 + dabs(e(l))
c      if (tst2 .gt. tst1) go to 130
220 d(l) = d(l) + f
c      240 continue
c      ..... order eigenvalues and eigenvectors .....
c      do 300 ii = 2, n
c      i = ii - 1
c      k = i
c      p = d(i)
c
c      do 260 j = ii, n
c      if (d(j) .ge. p) go to 260
c      k = j
c      p = d(j)
260 continue
c
c      if (k .eq. i) go to 300
c      d(k) = d(i)
c      d(i) = p
c
c      do 280 j = 1, n
c      p = z(j,i)

```

```

      z(j,i) = z(j,k)
      z(j,k) = p
280   continue
c
c 300 continue
c
c   go to 1001
c   ..... set error -- no convergence to an
c   ..... eigenvalue after 30 iterations .....
1000 ierr = 1
1001 return
      end
c
c
c**** for old version, "send otqlrat from eispack"
** From dana@moler Tue, 1 Sep 87 10:15:40 PDT
** New TQLRAT
      SUBROUTINE TQLRAT(N,D,E2,IERR)
c
c   INTEGER I,J,L,M,N,II,L1,MML,IERR
c   DOUBLE PRECISION D(N),E2(N)
c   DOUBLE PRECISION B,C,F,G,H,P,R,S,T,EPSLON,PYTHAG
c
c   This subroutine is a translation of the Algol procedure tqrat,
c   Algorithm 464, Comm. ACM 16, 689(1973) by Reinsch.
c
c   This subroutine finds the eigenvalues of a symmetric
c   tridiagonal matrix by the rational QL method.
c
c   On input
c
c     N is the order of the matrix.
c
c     D contains the diagonal elements of the input matrix.
c
c     E2 contains the squares of the subdiagonal elements of the
c     input matrix in its last N-1 positions. E2(1) is arbitrary.
c
c   On output
c
c     D contains the eigenvalues in ascending order. If an
c     error exit is made, the eigenvalues are correct and
c     ordered for indices 1,2,...IERR-1, but may not be
c     the smallest eigenvalues.
c
c     E2 has been destroyed.
c
c     IERR is set to
c     zero      for normal return,
c     J         if the J-th eigenvalue has not been
c              determined after 30 iterations.
c
c   Calls PYTHAG for DSQRT(A*A + B*B) .
c
c   Questions and comments should be directed to Burton S. Garbow,
c   Mathematics and Computer Science Div, Argonne National Laboratory
c
c   This version dated August 1987.
c   Modified by C. Moler to fix underflow/overflow difficulties,
c   especially on the VAX and other machines where epsilon(1.0d0)**2
c   nearly underflows. See the loop involving statement 102 and
c   the two statements just before statement 200.
c
c   -----
c
c   IERR = 0
c   IF (N.EQ. 1) GO TO 1001
c
c   DO 100 I = 2, N

```

```

100 E2(I-1) = E2(I)
c
c   F = 0.0D0
c   T = 0.0D0
c   E2(N) = 0.0D0
c
c   DO 290 L = 1, N
c     J = 0
c     H = DABS(D(L)) + DSQRT(E2(L))
c     IF (T.GT. H) GO TO 105
c     T = H
c     B = EPSLON(T)
c     C = B * B
c     if (c.ne. 0.0d0) go to 105
c   Splitting tolerance underflowed. Look for larger value.
c   do 102 i = 1, n
c     h = dabs(d(i)) + dsqrt(e2(i))
c     if (h.gt. t) t = h
102   continue
c     b = epsilon(t)
c     c = b * b
c   ..... LOOK FOR SMALL SQUARED SUB-DIAGONAL ELEMENT .....
105   DO 110 M = L, N
c     IF (E2(M).LE. C) GO TO 120
c   ..... E2(N) IS ALWAYS ZERO, SO THERE IS NO EXIT
c   ..... THROUGH THE BOTTOM OF THE LOOP .....
110   CONTINUE
c
c   120 IF (M.EQ. L) GO TO 210
c   130 IF (J.EQ. 30) GO TO 1000
c     J = J + 1
c   ..... FORM SHIFT .....
c     L1 = L + 1
c     S = DSQRT(E2(L))
c     G = D(L)
c     P = (D(L1) - G) / (2.0D0 * S)
c     R = PYTHAG(P,1.0D0)
c     D(L) = S / (P + DSIGN(R,P))
c     H = G - D(L)
c
c   DO 140 I = L1, N
c     D(I) = D(I) - H
c
c     F = F + H
c   ..... RATIONAL QL TRANSFORMATION .....
c     G = D(M)
c     IF (G.EQ. 0.0D0) G = B
c     H = G
c     S = 0.0D0
c     MML = M - L
c   ..... FOR I=M-1 STEP -1 UNTIL L DO -- .....
c     DO 200 II = 1, MML
c       I = M - II
c       P = G * H
c       R = P + E2(I)
c       E2(I+1) = S * R
c       S = E2(I) / R
c       D(I+1) = H + S * (H + D(I))
c       G = D(I) - E2(I) / G
c     Avoid division by zero on next pass
c     if (g.eq. 0.0d0) g = epsilon(d(i))
c     h = g * (p / r)
200   CONTINUE
c
c     E2(L) = S * G
c     D(L) = H
c   ..... GUARD AGAINST UNDERFLOW IN CONVERGENCE TEST .....
c     IF (H.EQ. 0.0D0) GO TO 210
c     IF (DABS(E2(L)).LE. DABS(C/H)) GO TO 210

```

```

      E2(L) = H * E2(L)
      IF (E2(L) .NE. 0.0D0) GO TO 130
210   P = D(L) + F
C     ..... ORDER EIGENVALUES .....
      IF (L .EQ. 1) GO TO 250
C     ..... FOR I=L STEP -1 UNTIL 2 DO -- .....
      DO 230 II = 2, L
        I = L + 2 - II
        IF (P .GE. D(I-1)) GO TO 270
        D(I) = D(I-1)
230   CONTINUE
C
250   I = 1
270   D(I) = P
290   CONTINUE
C
      GO TO 1001
C     ..... SET ERROR -- NO CONVERGENCE TO AN
C     ..... EIGENVALUE AFTER 30 ITERATIONS .....
1000  IERR = L
1001  RETURN
      END
C
C     double precision function epsilon (x)
C     double precision x
C
C     estimate unit roundoff in quantities of size x.
C
C     double precision a,b,c,eps
C
C     this program should function properly on all systems
C     satisfying the following two assumptions,
C     1. the base used in representing floating point
C        numbers is not a power of three.
C     2. the quantity a in statement 10 is represented to
C        the accuracy used in floating point variables
C        that are stored in memory.
C     the statement number 10 and the go to 10 are intended to
C     force optimizing compilers to generate code satisfying
C     assumption 2.
C     under these assumptions, it should be true that,
C     a is not exactly equal to four-thirds,
C     b has a zero for its last bit or digit,
C     c is not exactly equal to one,
C     eps measures the separation of 1.0 from
C     the next larger floating point number.
C     the developers of eispack would appreciate being informed
C     about any systems where these assumptions do not hold.
C
C     this version dated 4/6/83.
C
C     a = 4.0d0/3.0d0
10    b = a - 1.0d0
      c = b + b * b
      eps = dabs(c-1.0d0)
      if (eps .eq. 0.0d0) go to 10
      epsilon = eps*dabs(x)
      return
      end
C

```

B OMEGA.NB

```

May 21 1999 20:01      omega.nb      Page 1

(*Remove["Global'***"];*)
ClearAll["Global'***"];
<< Statistics\NonlinearFit`
<< statist`descript`
<< statist`correl`
Off[General::"spell"];
Off[General::"spell1"];

ClearAll["Global'***"]
d[1] = 1;
d[2] = 2;
d[3] = 1;
n[1] = 0;
n[2] = 0;
n[3] = 0;

para = {omega[1], omega[2], omega[3], x[1, 1], x[2, 2], x[3, 3], x[1, 2],
x[2, 3], g22, x[1, 3], yll[2], y[2, 2, 2], y[3, 3, 3], y[2, 3, 3]};

data = {{0, 1, 0, 1, 525.220093}, {0, 0, 1, 0, 1231.403773}, {0, 2, 0, 0,
1037.501801}, {0, 2, 0, 2, 1037.501801 + 4*3.85701303}, {0, 1, 1, 1,
1757.393385}, {0, 0, 2, 0, 2452.975}, {0, 4, 0, 0, 2055.992922}, {1, 0,
0, 0, 2429.025}, {1, 1, 0, 1, 2943.35}, {2, 0, 0, 0, 4800.557}, {1, 0,
2, 0, 4870.46}, {0, 0, 4, 0, 4865.34}, {0, 1, 2, 1, 2979.84}, {0, 4, 0,
2, 2055.992922 + 4*3.765680219}, {0, 4, 0, 4,
2055.992922 + 16*3.765680219 - 0.39160*10^-3*256}, {0, 3, 0, 1,
1548.973790 + 3.804095150}, {0, 3, 0, 3, 1548.973790 + 9*3.804095150}}

gewicht = 1/{1.4*10^-7,
1.7*10^-7,
1.5*10^-7,
1.5*10^-7,
2.6*10^-7,
4.2*10^-2,
3.2*10^-7,
4.2*10^-2,
0.34,
8.8*10^-2,
0.44,
0.80,
0.34,
3.2*10^-7,
3.2*10^-7,
1.7*10^-7,
1.7*10^-7}^2;

normalizedweights = gewicht*HarmonicMean[1/gewicht]
Mean[normalizedweights]

y[1, 1, 1] = 0;
y[1, 2, 1] = 0;
y[1, 2, 2] = 0;
y[1, 3, 1] = 0;
y[1, 3, 2] = 0;
y[1, 3, 3] = 0;
(*y[2, 2, 2] = 0;*)
y[2, 3, 2] = 0;
(*y[2, 3, 3] = 0;*)
(*y[3, 3, 3] = 0;*)

yll[1] = 0;
(*yll[2] = 0;*)
yll[3] = 0;

z[1, 1, 1, 1] = 0;
z[1, 1, 1, 2] = 0;
z[1, 1, 1, 3] = 0;
z[1, 2, 1, 2] = 0;

```

omega.nb

```

May 21 1999 20:01      omega.nb      Page 2

z[1, 2, 1, 3] = 0;
z[1, 2, 2, 2] = 0;
z[1, 2, 2, 3] = 0;
z[1, 3, 1, 3] = 0;
z[1, 3, 2, 3] = 0;
z[1, 3, 3, 3] = 0;
z[2, 2, 2, 2] = 0;
z[2, 2, 2, 3] = 0;
z[2, 3, 2, 3] = 0;
z[2, 3, 3, 3] = 0;
z[3, 3, 3, 3] = 0;

zll[1, 1] = 0;
zll[1, 2] = 0;
zll[1, 3] = 0;
zll[2, 2] = 0;
zll[2, 3] = 0;
zll[3, 3] = 0;

zllll = 0;
z22211 = 0;
z22222 = 0;

gv[n_] = Sum[omega[i]*(n[i] + d[i]/2), {i, 1, 3}] +
Sum[Sum[x[i, j]*(n[i] + d[i]/2)*(n[j] + d[j]/2), {i, 1, j}], {j, 1,
3}] + Sum[
Sum[Sum[y[i, j,
k] (n[i] + d[i]/2) (n[j] + d[j]/2) (n[k] + d[k]/2), {i, 1,
k}], {k, 1, j}], {j, 1, 3}] +
Sum[yll[i] (n[i] + d[i]/2) 1^2, {i, 1, 3}] +
Sum[
Sum[Sum[z[i, j, k,
h] (n[i] + d[i]/2) (n[j] + d[j]/2) (n[k] + d[k]/2) (n[h] +
d[h]/2), {i, 1, k}], {k, 1, j}], {j, 1, h}], {h, 1, 3}] +
Sum[
Sum[zll[i, j]*(n[i] + d[i]/2)*(n[j] + d[j]/2) 1^2, {i, 1, j}], {j, 1,
3}] + z22222;

gv[v_, 1_] :=
Sum[omega[i]*(v[i] + d[i]/2), {i, 1, 3}] +
Sum[Sum[x[i, j]*(v[i] + d[i]/2)*(v[j] + d[j]/2), {i, 1, j}], {j, 1, 3}] +
g22* 1 1 +
Sum[Sum[
Sum[y[i, j, k] (v[i] + d[i]/2) (v[j] + d[j]/2) (v[k] + d[k]/2), {i, 1,
k}], {k, 1, j}], {j, 1, 3}] +
Sum[yll[i] (v[i] + d[i]/2) 1^2, {i, 1, 3}] +
Sum[Sum[
Sum[z[i, j, k, h] (v[i] + d[i]/2) (v[j] + d[j]/2) (v[k] + d[k]/2) (v[h] +
d[h]/2), {i, 1, k}], {k, 1, j}], {j, 1, h}], {h, 1, 3}] +
Sum[Sum[zll[i, j]*(v[i] + d[i]/2)*(v[j] + d[j]/2) 1^2, {i, 1, j}], {j, 1,
3}] + zllll 1^4 + z22211 (v[2] + 1)^3 1^2 + z22222 (v[2] + 1)^5
- gv[n]

e = NonlinearRegress[data, gv[v, 1], {v[1], v[2], v[3], 1}, para,
Method -> Automatic, Weights -> Automatic]

standard_deviation      Sqrt[e[3, 2]]

```

1

