

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:

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

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

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

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

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 $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 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 Streckschwingungen 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 Auswerteprogramme 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 $l = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots, -v_1$, 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 00⁰0, 01¹0 02⁰0 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:

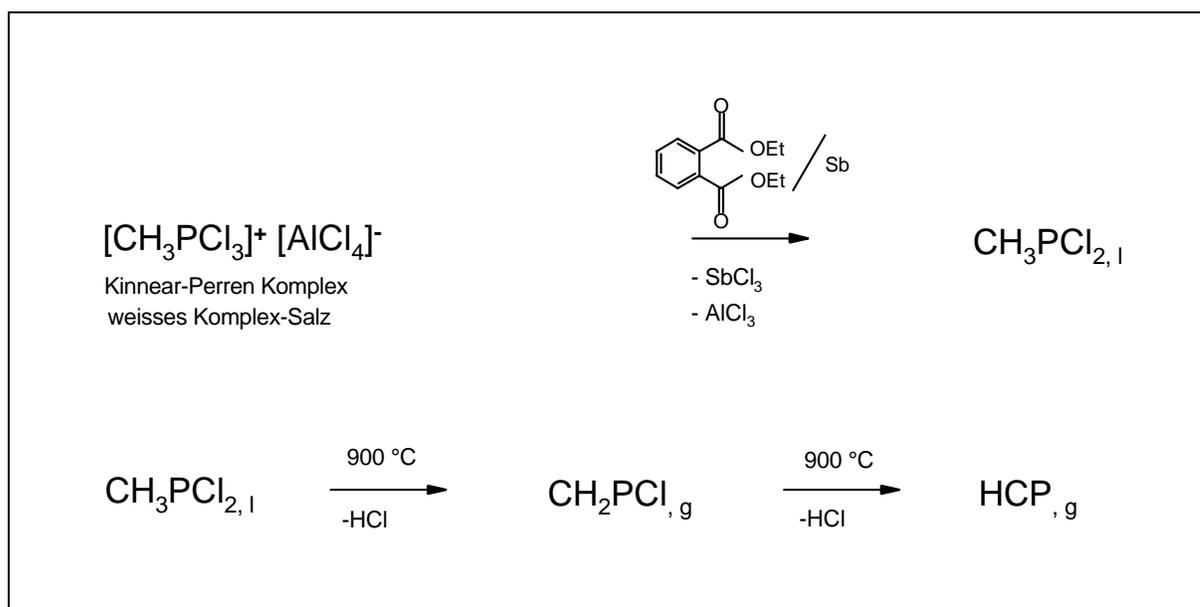


Abbildung 3.1 Syntheseschema von HCP

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 um.

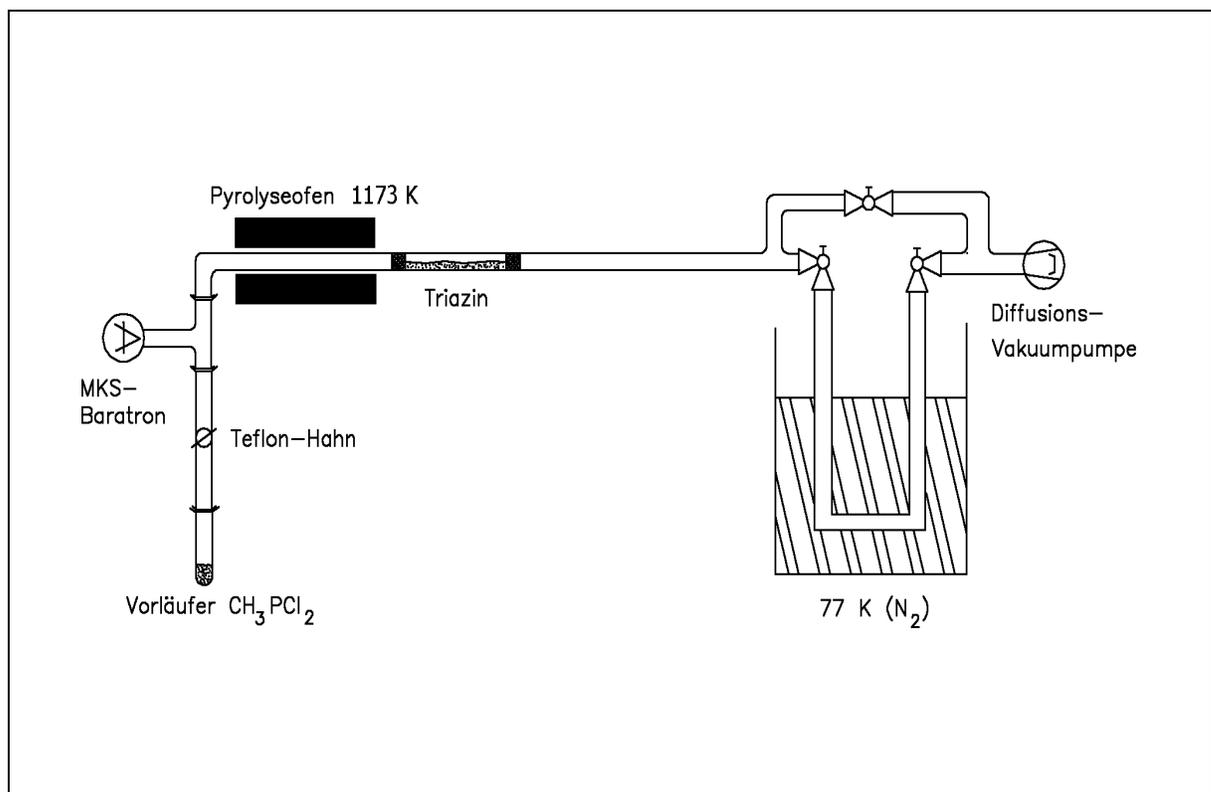


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der Pyrolyse von CH_3PCl_2 bei 1173 K zu HCP.

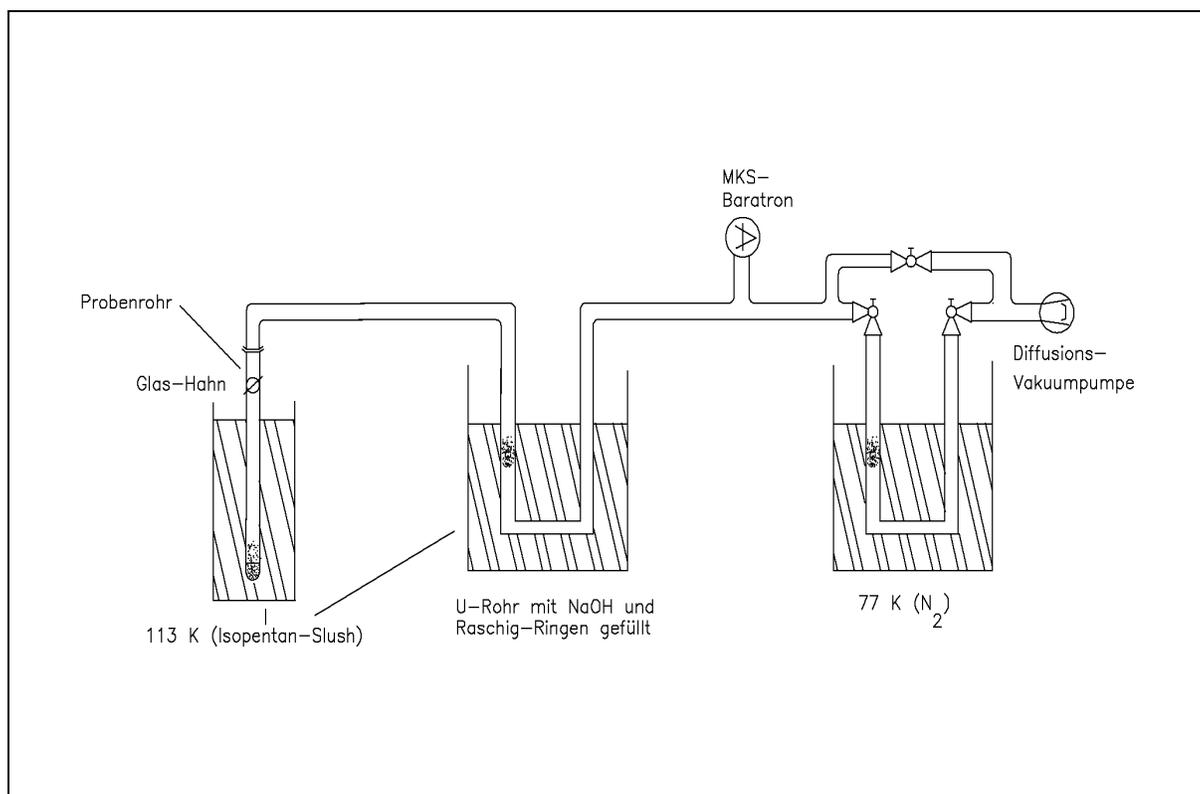


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der Entfernung von CO₂ aus HCP-Proben mittels Sublimation über NaOH.

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

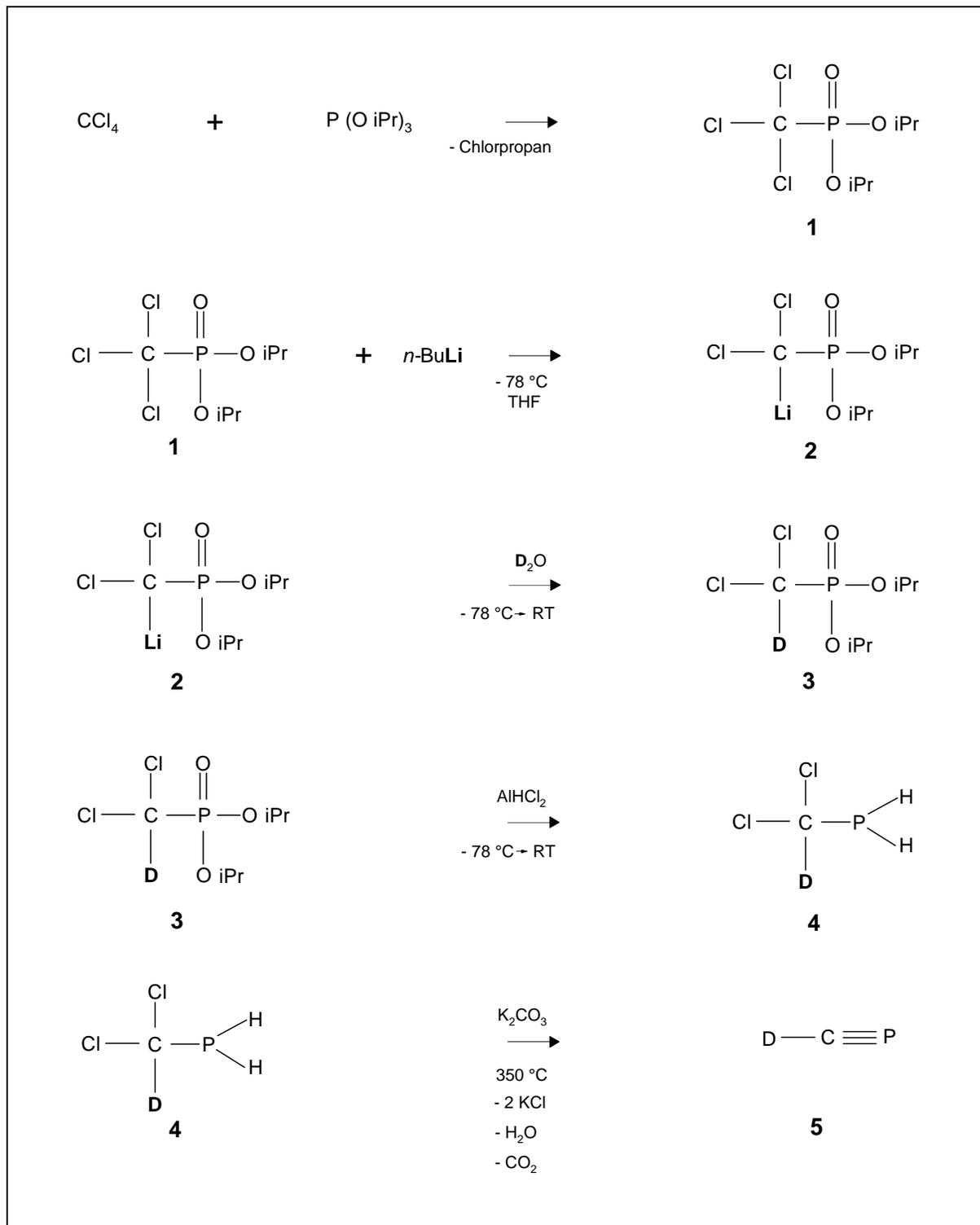


Abbildung 3.4 Syntheschema von DCP. Die iso-Propylgruppe ist mit iPr abgekürzt.

(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) D_2O 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 D_2O gegeben. Unter Vakuum wurde die Reaktionslösung eingengt. Das über den Li/D Austausch erhaltene deuterierte Reaktionsprodukt **3** wurde aus der wässrigen Lösung $3 \times$ 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 (AlHCl_2) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt (Cabioch und Denis [11]). Dichloralan wird intermediär über LiAlH_4 und AlCl_3 dargestellt. Dazu wurden 0.045 mol (1.712 g) LiAlH_4 in 100 ml Diethylether auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schnell 0.136 mol (18.13 g) AlCl_3 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 K_2CO_3 bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dazu wurde ein Glasrohr von 30 mm \varnothing über eine Länge von 420 mm halbvoll mit K_2CO_3 (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, CO_2 und H_2O wurden in einem Probenrohr bei 77 K (N_2 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	Spektralbereich	Spektralbereich	Spektralbereich	Spektralbereich	Spektralbereich		
	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
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
Strahlungsteiler	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.

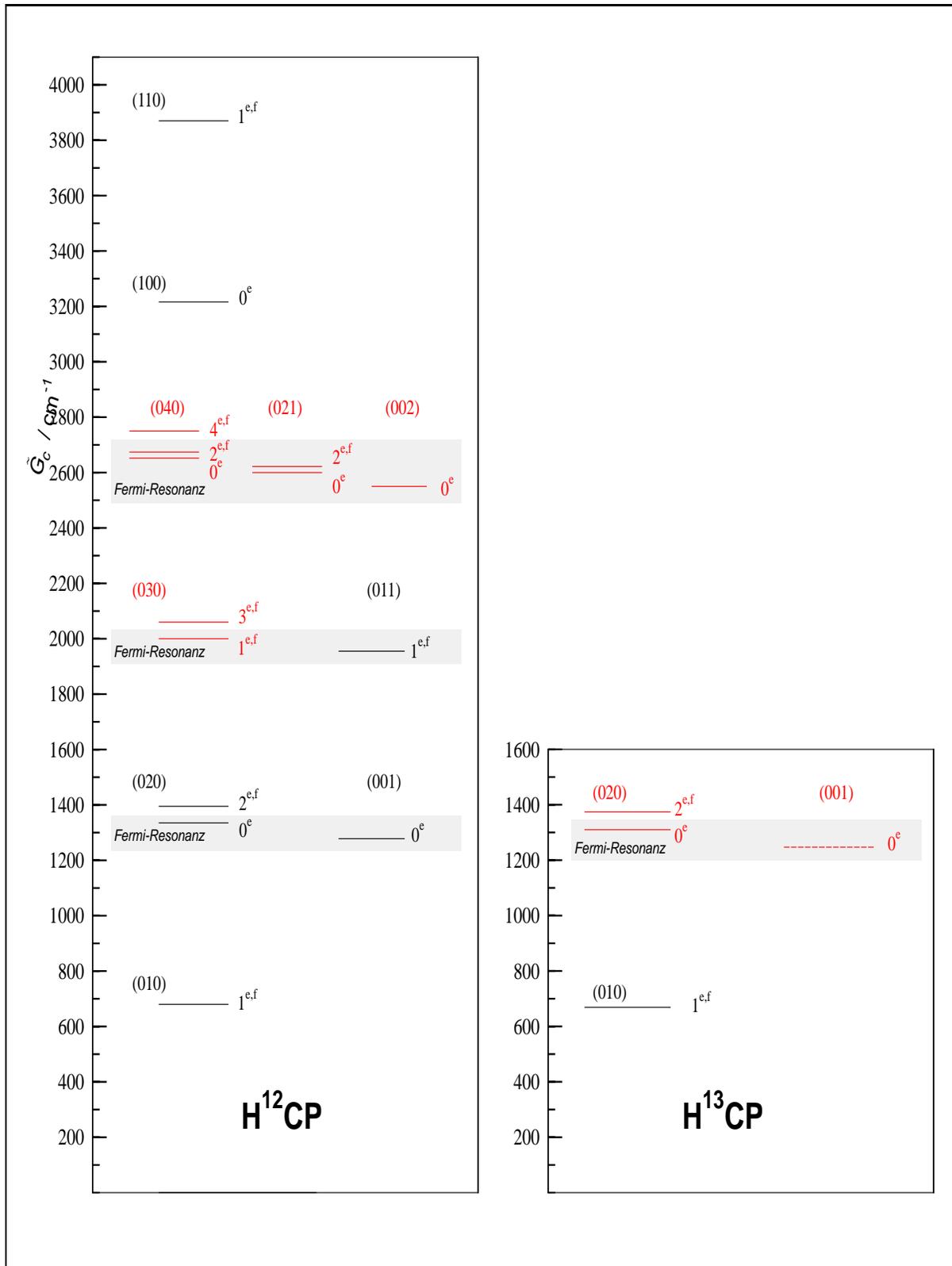


Abbildung 4.1 Ausschnitt aus dem Termwertediagramm von $H^{12}CP$ und $H^{13}CP$ mit Darstellung der analysierten Fermi-Resonanzen. Die Resonanzsysteme mit den beteiligten Termen sind schattiert, Übergänge zu dem gestrichelt dargestellten Niveau konnten nicht gemessen werden. Die Notation ist $(v_1v_2v_3)^{l_s}$ 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.

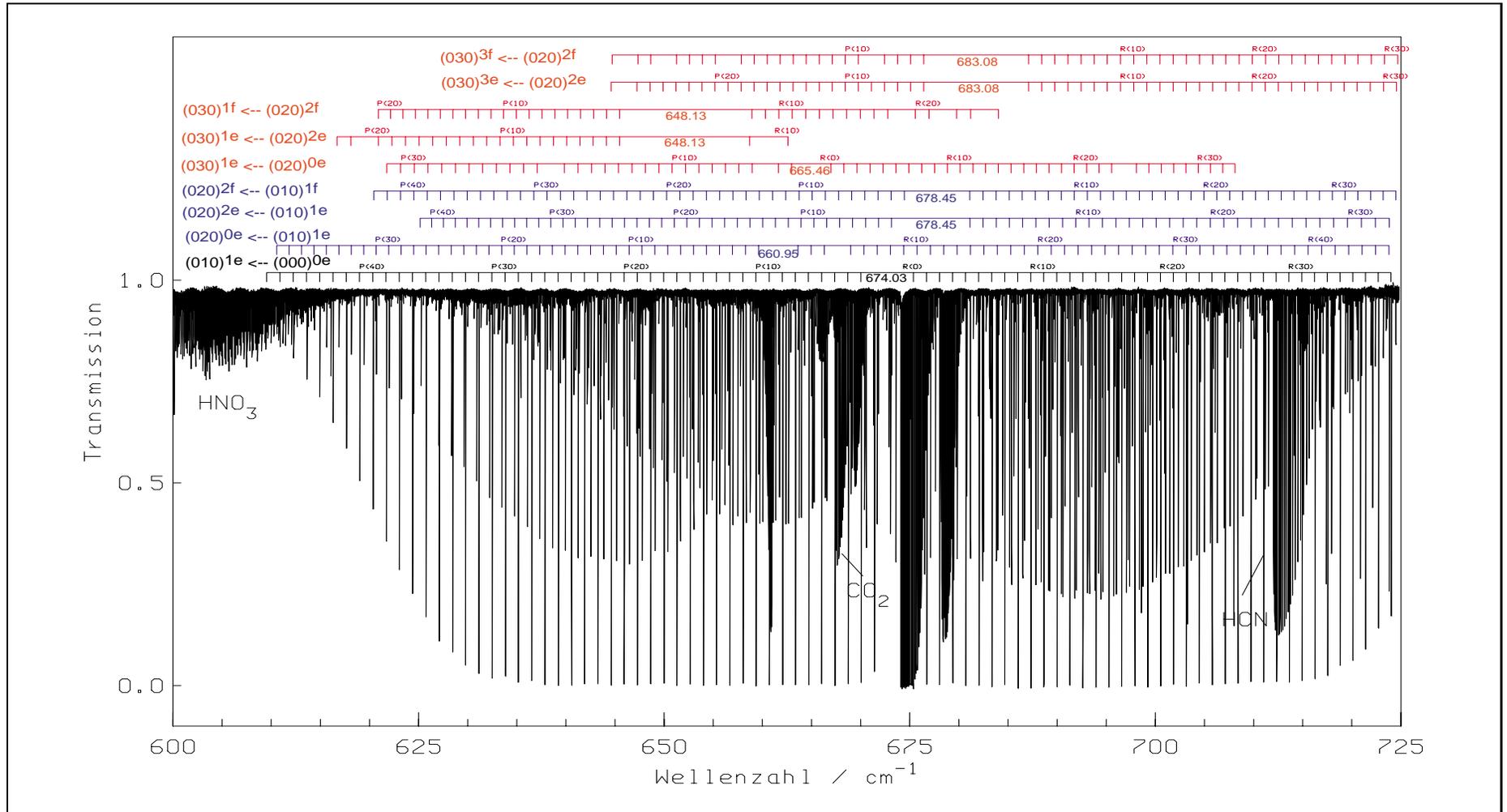


Abbildung 4.2 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPS.1, Gesamtdruck 0.431 mbar) zum ν_2 Bandensystem von HCP. Die Verunreinigung HCN stammt aus der Synthese von HCP. Ebenfalls als Verunreinigung von einer vorhergehenden Messung war HNO_3 in der Meßzelle enthalten. Daß es HNO_3 ist, konnte erst einige 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.

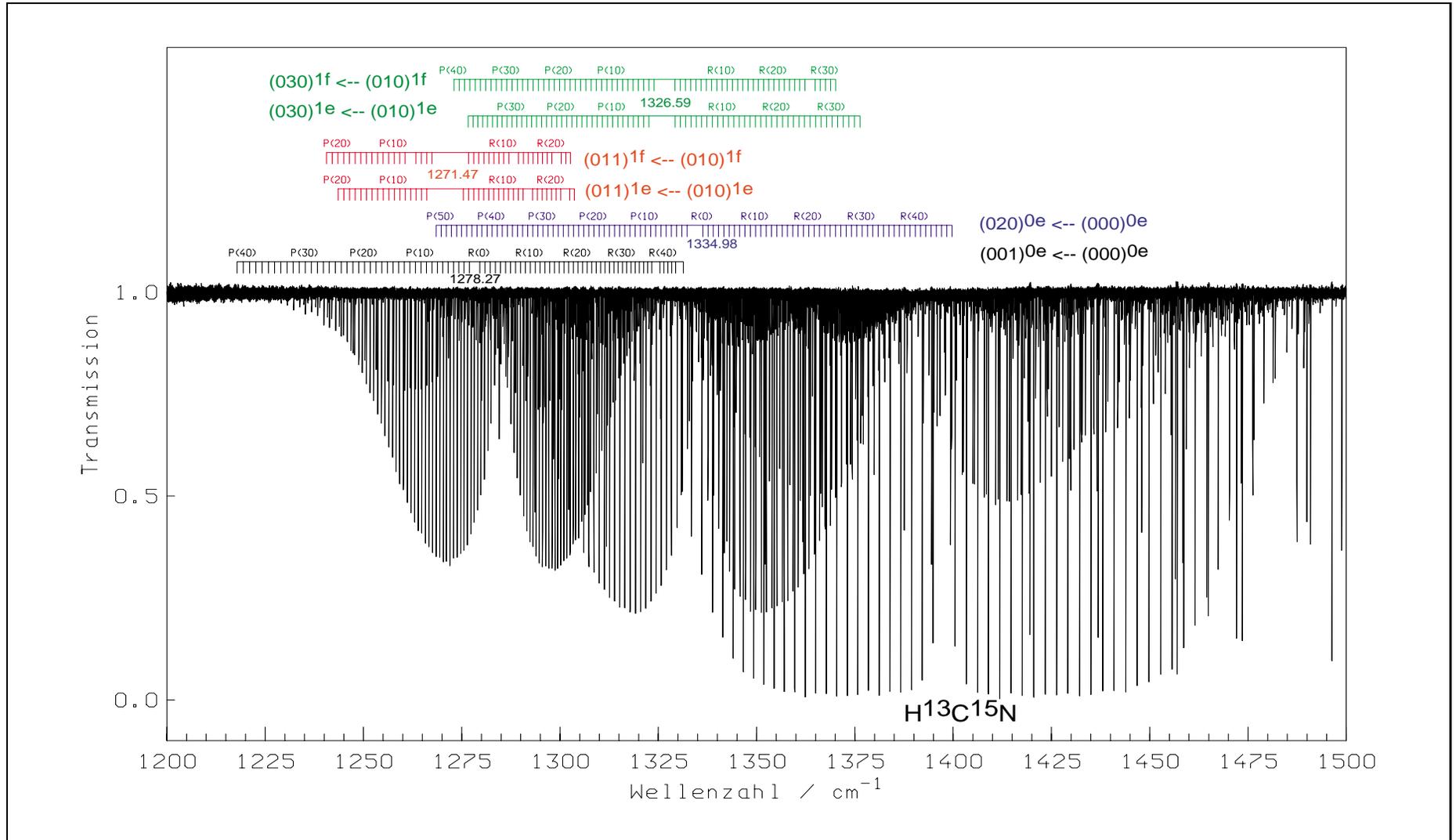


Abbildung 4.3 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPGX.1, Gesamtdruck 0.254 mbar) zum ν_3 Bandensystem von HCP. Die Verunreinigung H¹³C¹⁵N stammt aus einer vorhergehenden Messung. Die für HCP getroffenen Zuordnungen von P- und R-Übergängen sind durch Zuordnungskämme dargestellt.

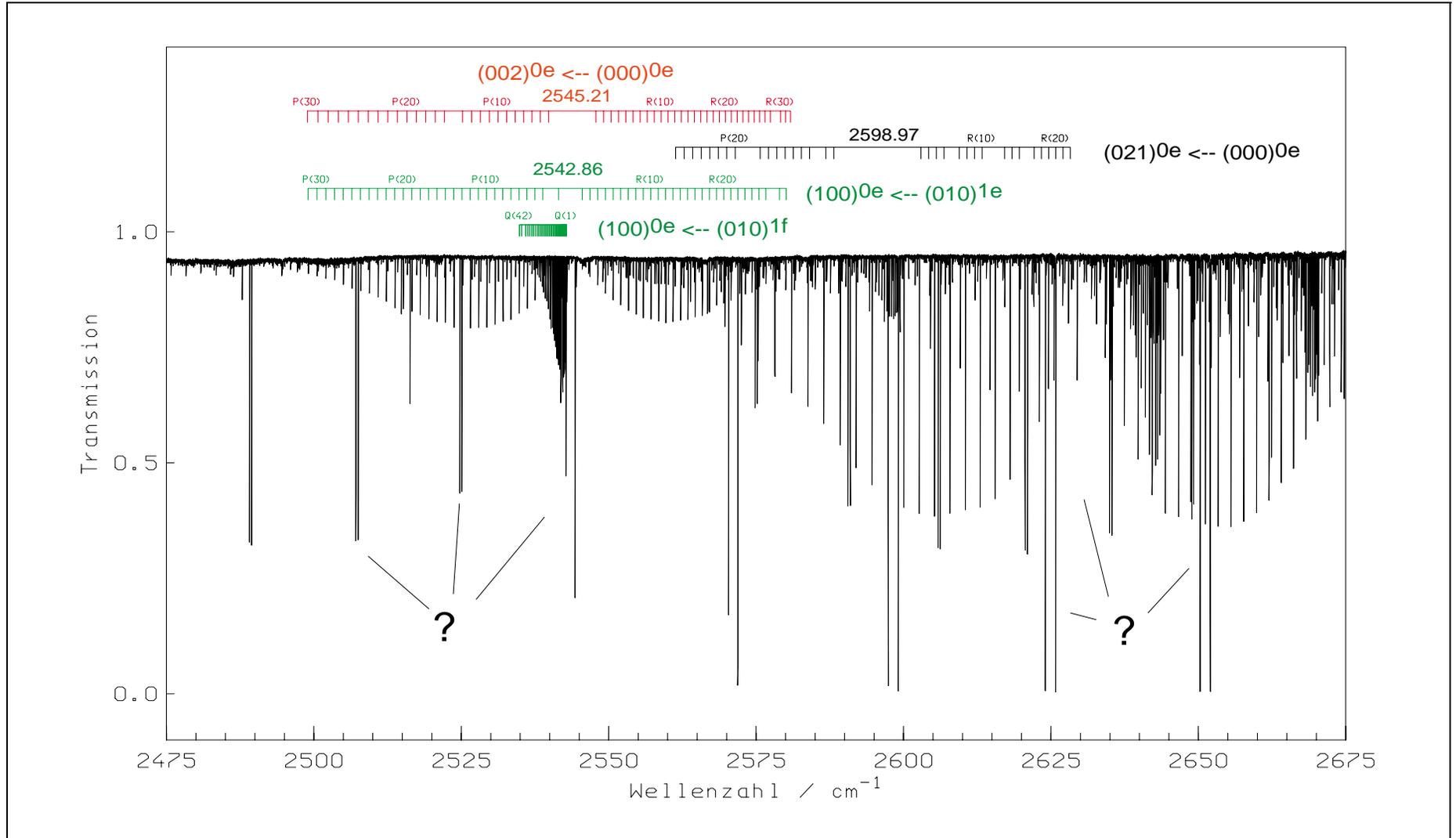


Abbildung 4.4 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHC PK.1, Gesamtdruck 1.005 mbar) von HCP im Meßbereich von 2475 – 2675 cm^{-1} . Übergänge des Bandensystems $(100)0e \leftarrow (010)1e,f$ sind auch im FT-IR-Spektrum von DCP zu erkennen (Abbildung 5.3).

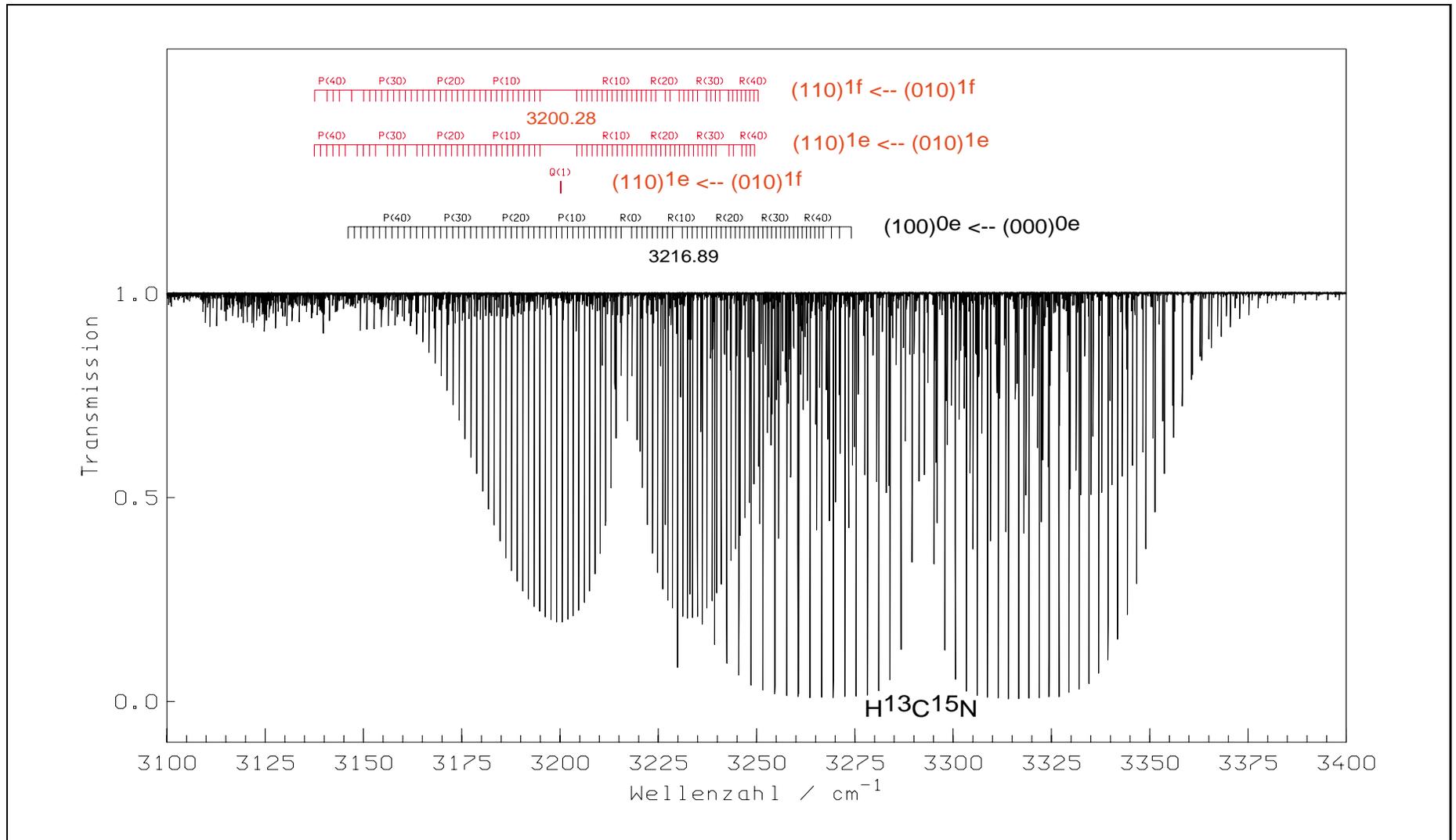


Abbildung 4.5 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTGHCPHX.1, Gesamtdruck 0.102 mbar) von HCP im Bereich der fundamentalen Schwingung ν_3 . Die Zuordnungen der beobachteten Bandensysteme sind in der Form von Zuordnungskämmen angegeben.

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 (7 4)	0.665 969 679 (7 7)	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 (3 4)	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.

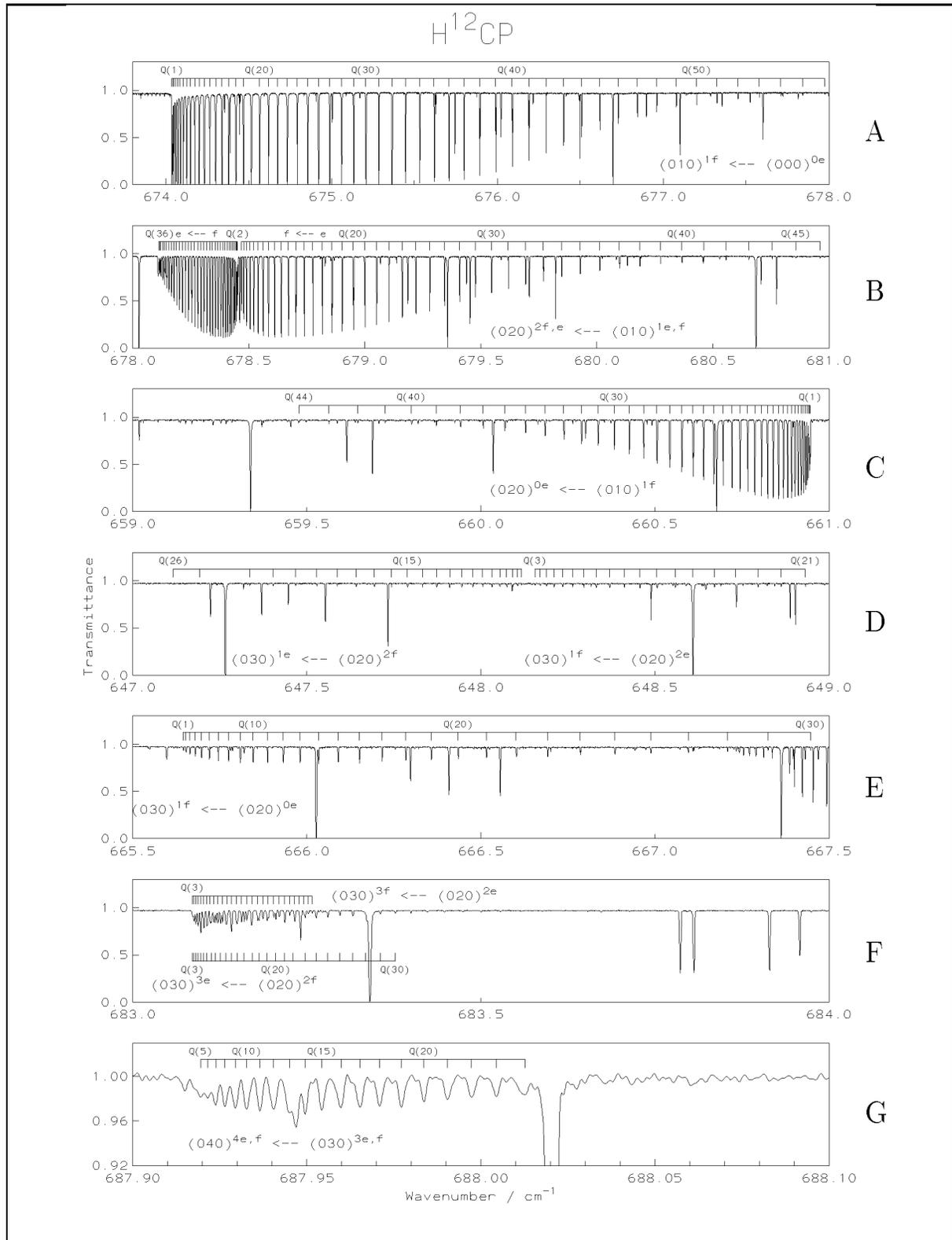


Abbildung 4.6 Zusammenstellung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von $H^{12}CP$.

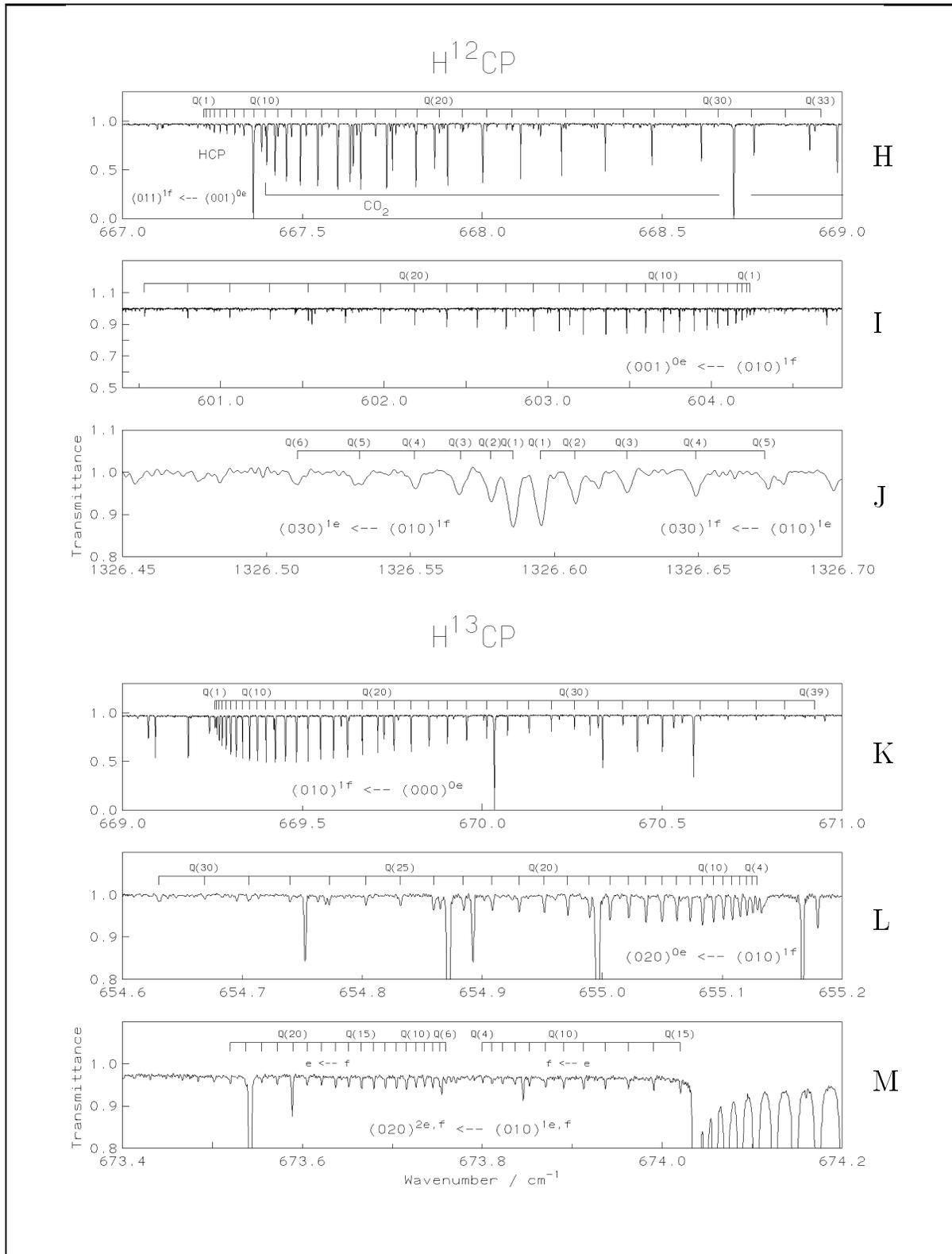


Abbildung 4.7 Fortsetzung der Q-Zweige des ν_2 Bandensystems von H¹²CP und H¹³CP.

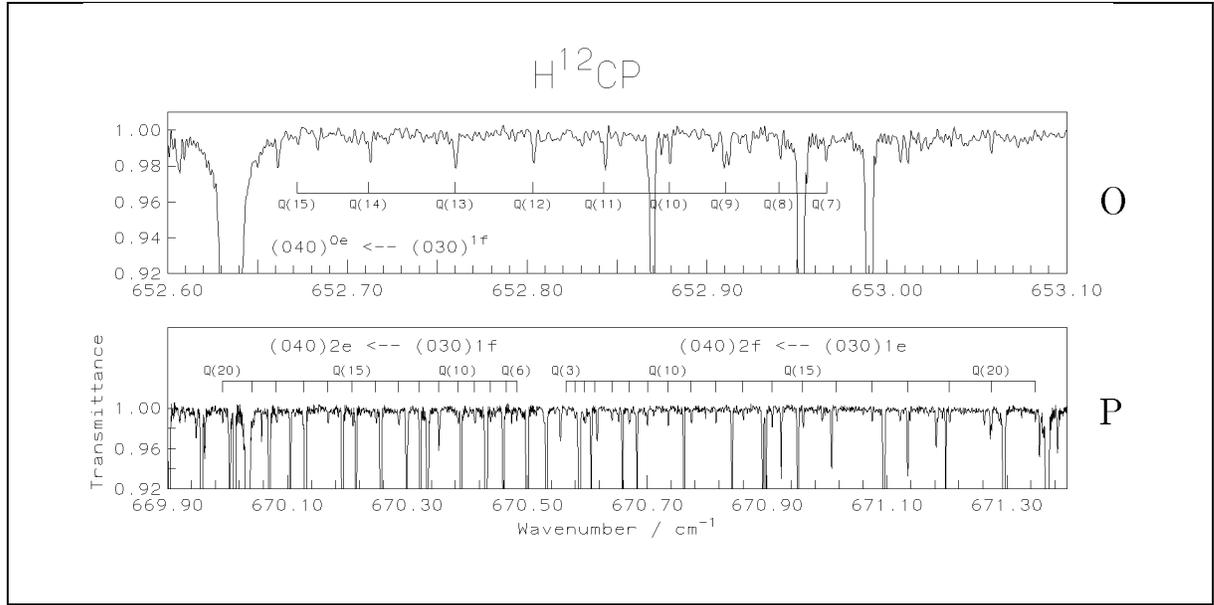


Abbildung 4.8 Übersicht der zugeordneten Q-Zweige $(040)^{0e} \leftarrow (030)^{1f}$ und $(040)^{2e,f} \leftarrow (030)^{1e,f}$ von $H^{12}CP$. Die intensitätsstarken Linien gehören zum fundamentalen Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ von $H^{13}CP$.

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:

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

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)

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

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

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:

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

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,

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

und analog für Niveaus mit f-Symmetrie beschrieben werden:

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

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 gewichteten 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 H¹²CP und H¹³CP ist in Abbildung 4.9 gegeben.

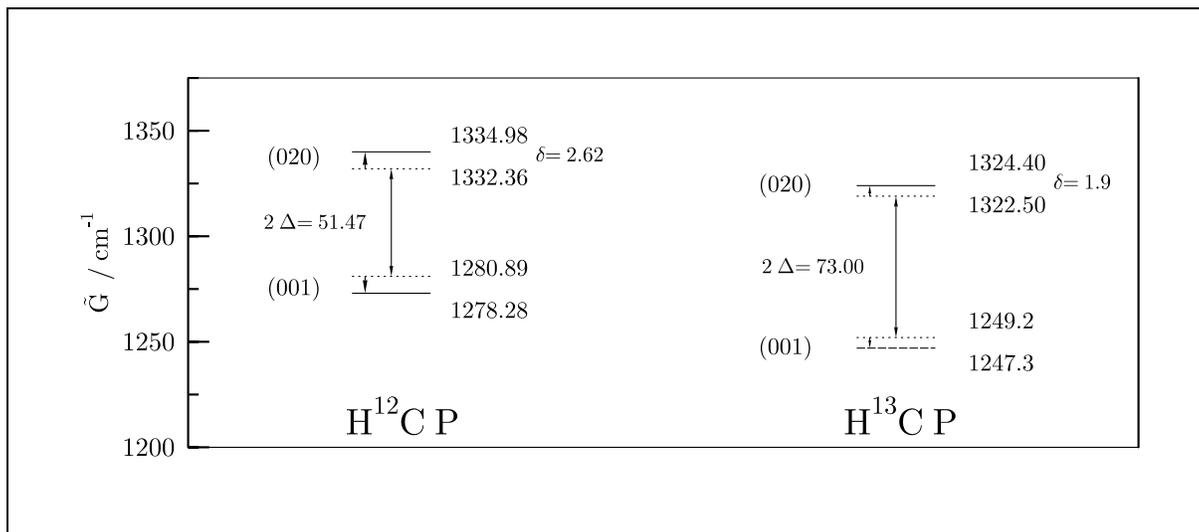


Abbildung 4.9 Effekt der Fermi-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Niveaus (020)/(001) von H¹²CP und H¹³CP. Die gepunkteten Linien beschreiben die entörten Niveaus und die gestrichelte Linie zeigt den Termwert des berechneten Niveaus (001) von H¹³CP.

Die Differenz der wechselwirkenden Termwerte ist für H¹³CP etwa 20 cm^{-1} größer, nimmt man an, daß der *ab initio*-Wert für das (001) Niveau von H¹³CP 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 CO₂ 1.5 cm^{-1} oder $\approx 3 \%$ von \tilde{W}_F [35] (¹²CO₂ 52.84 cm^{-1} und, ¹³CO₂ 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 $D^{12}CP$. 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

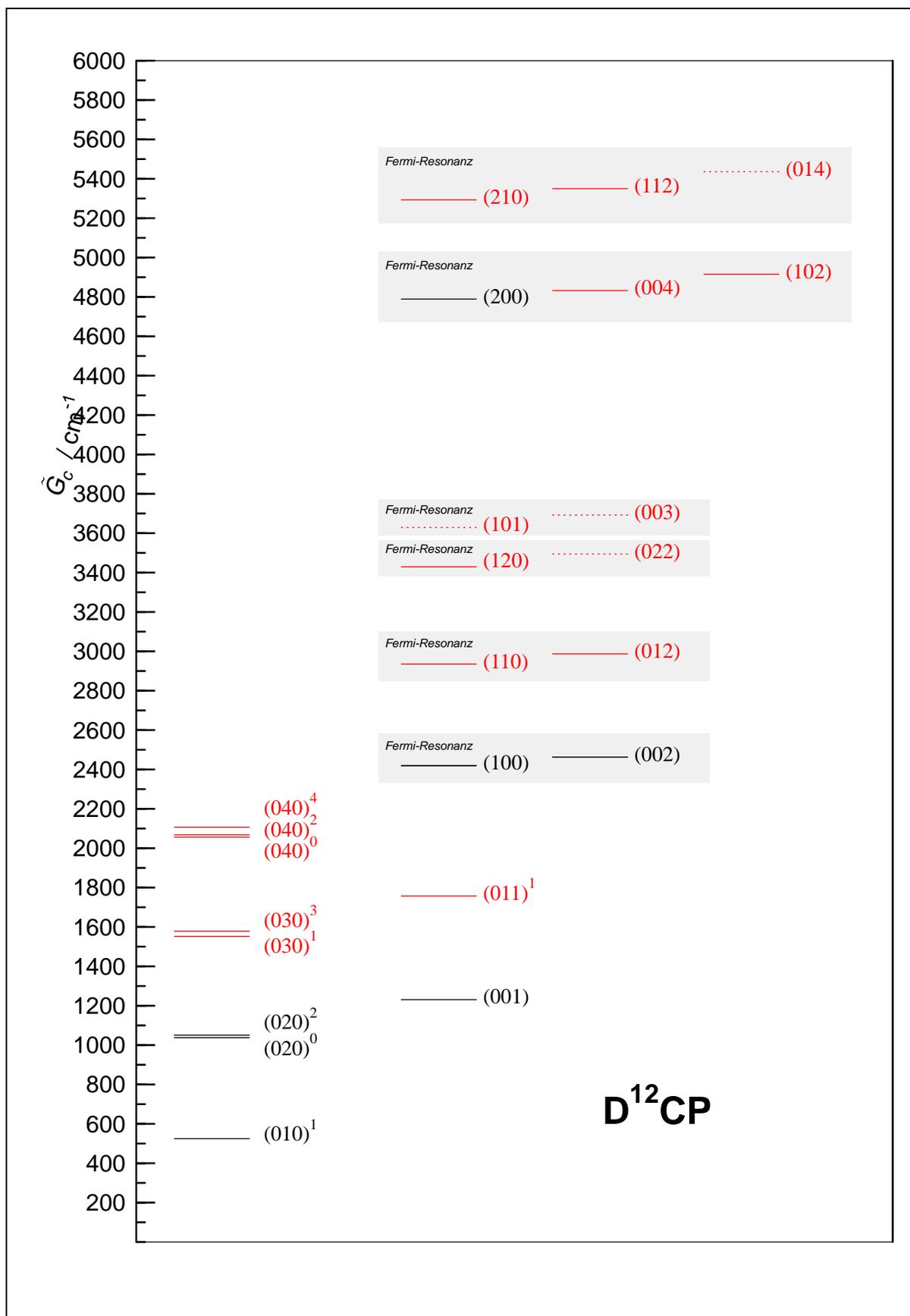


Abbildung 5.1 Ausschnitt aus dem Termwertdiagramm von $D^{12}CP$ mit Darstellung der auftretenden Resonanzen. Die Resonanzsysteme mit den beteiligten Termen sind schattiert. *Ab initio*-Werte der gepunkteten Terme sind aus Tabelle 5.20 [4] entnommen. Übergänge zu diesen Niveaus konnten nicht gemessen 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)	

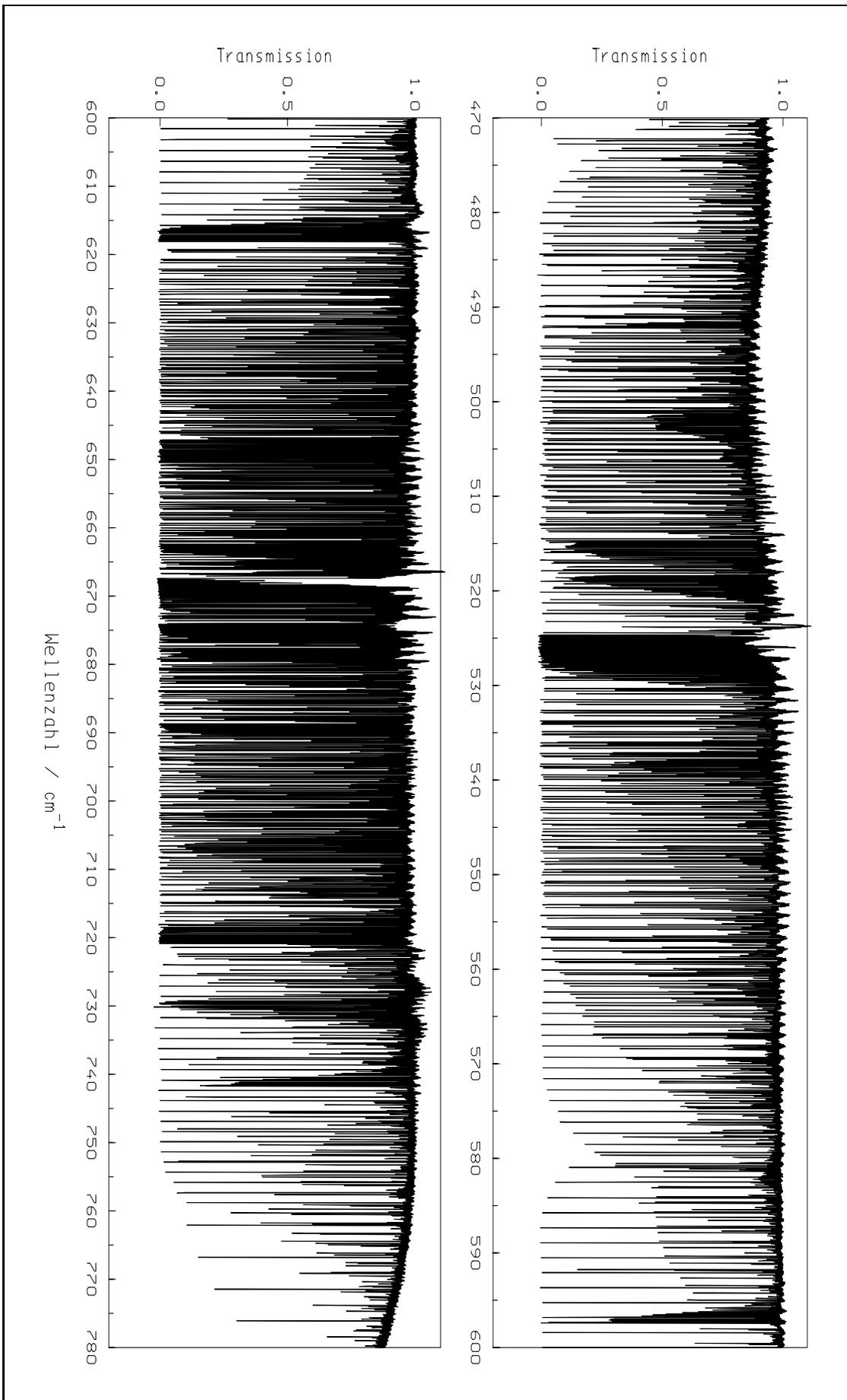


Abbildung 5.2 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZITDCPKS.1, Gesamtdruck 1.72 mbar) des ν_2 Bandensystems im Meßbereich von 400–780 cm^{-1} .

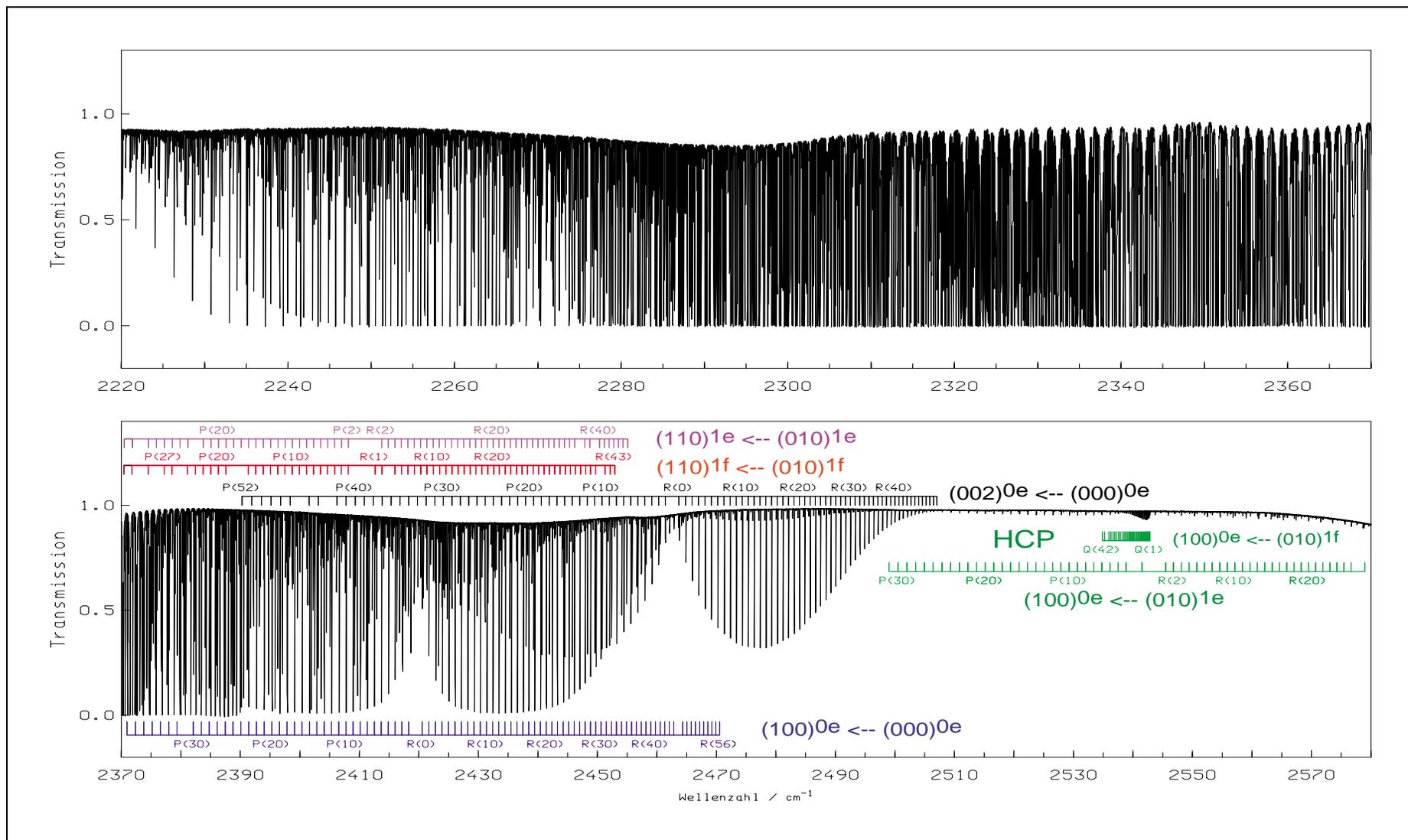


Abbildung 5.3 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (TDCPAS.1, Gesamtdruck 1.85 mbar) zur niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Diade aus dem Meßbereich von 2220–2580 cm^{-1} . Zu den fehlenden Zacken der Zuordnungskämme konnte die Zuordnung aufgrund von überlagerten Linien nicht erfolgen. Der obere Teil der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

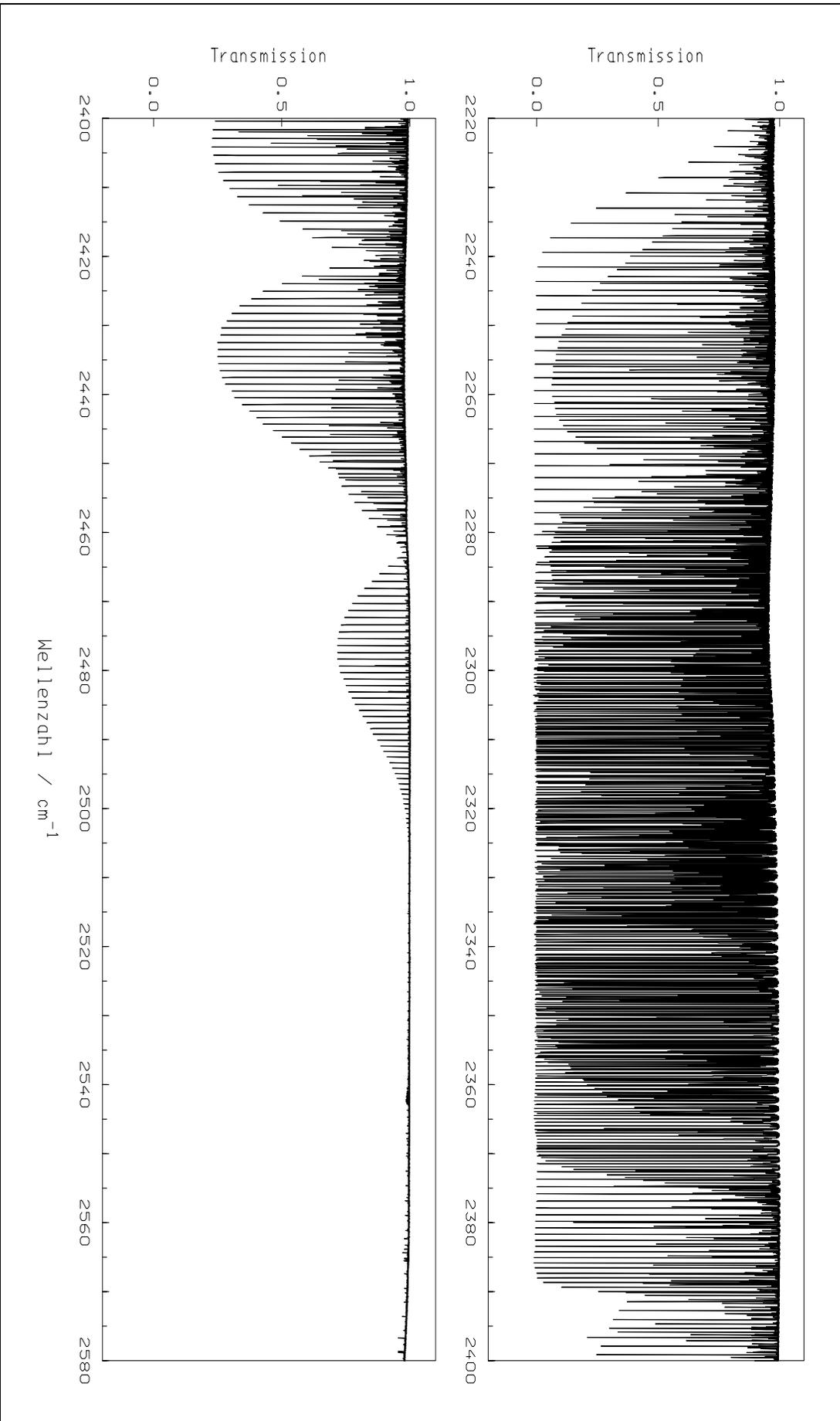


Abbildung 5.4 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (TDCPBS,1, Gesamtdruck 0.55 mbar) aus dem Bereich der niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Diade. Dieses Spektrum wurde aufgenommen, um Linien der Bande $(100)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ mit sehr kleinen Transmissionswerten zu bestimmen.

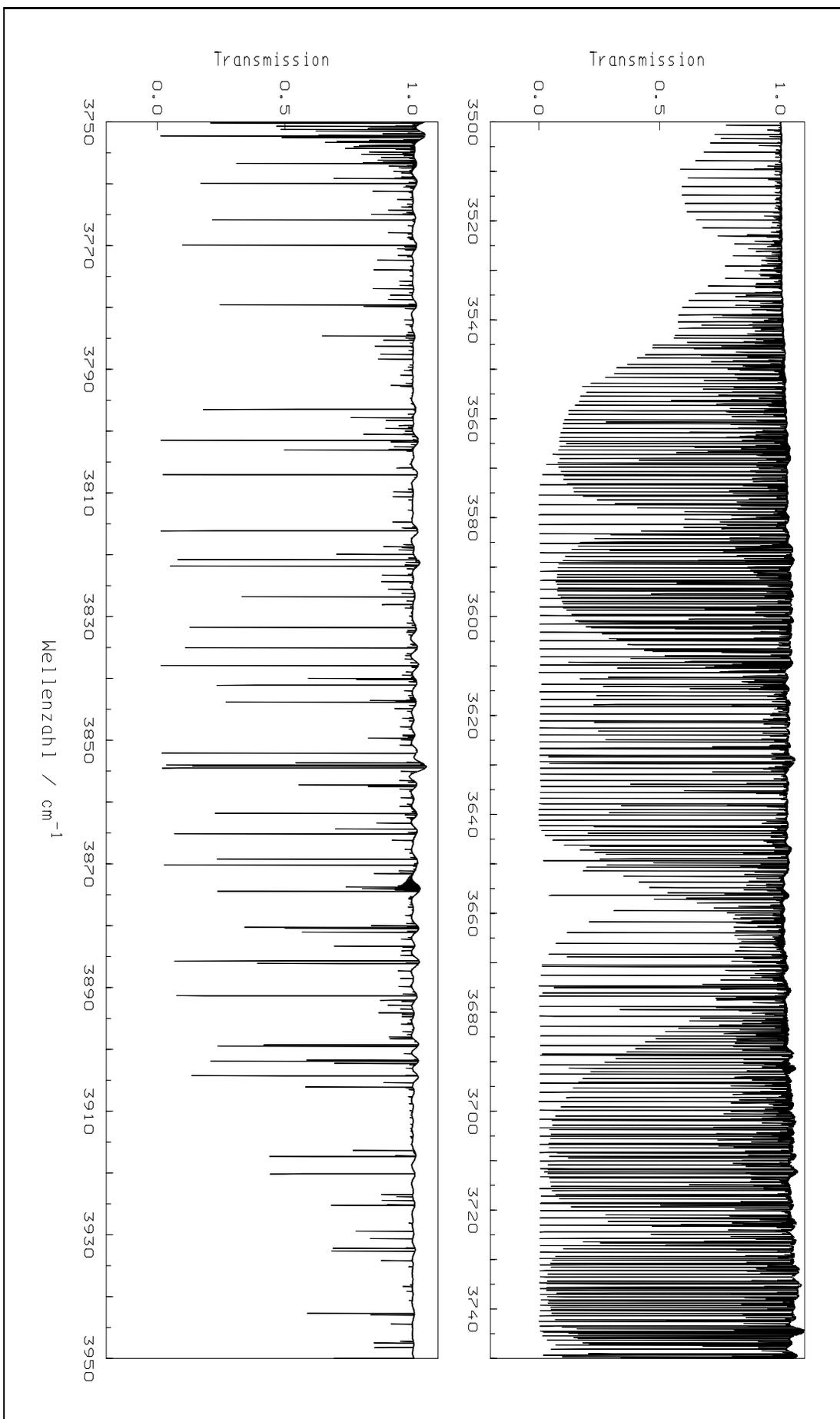


Abbildung 5.5 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZITDCPGS.1, Gesamtdruck 2.0 mbar) der $\nu_1 + \nu_3$ Bandensysteme. Die in diesem Bereich vermuteten DCP-Banden (101)^{0e} ← (000)^{0e} und (003)^{0e} ← (000)^{0e} konnten nicht zugeordnet werden.

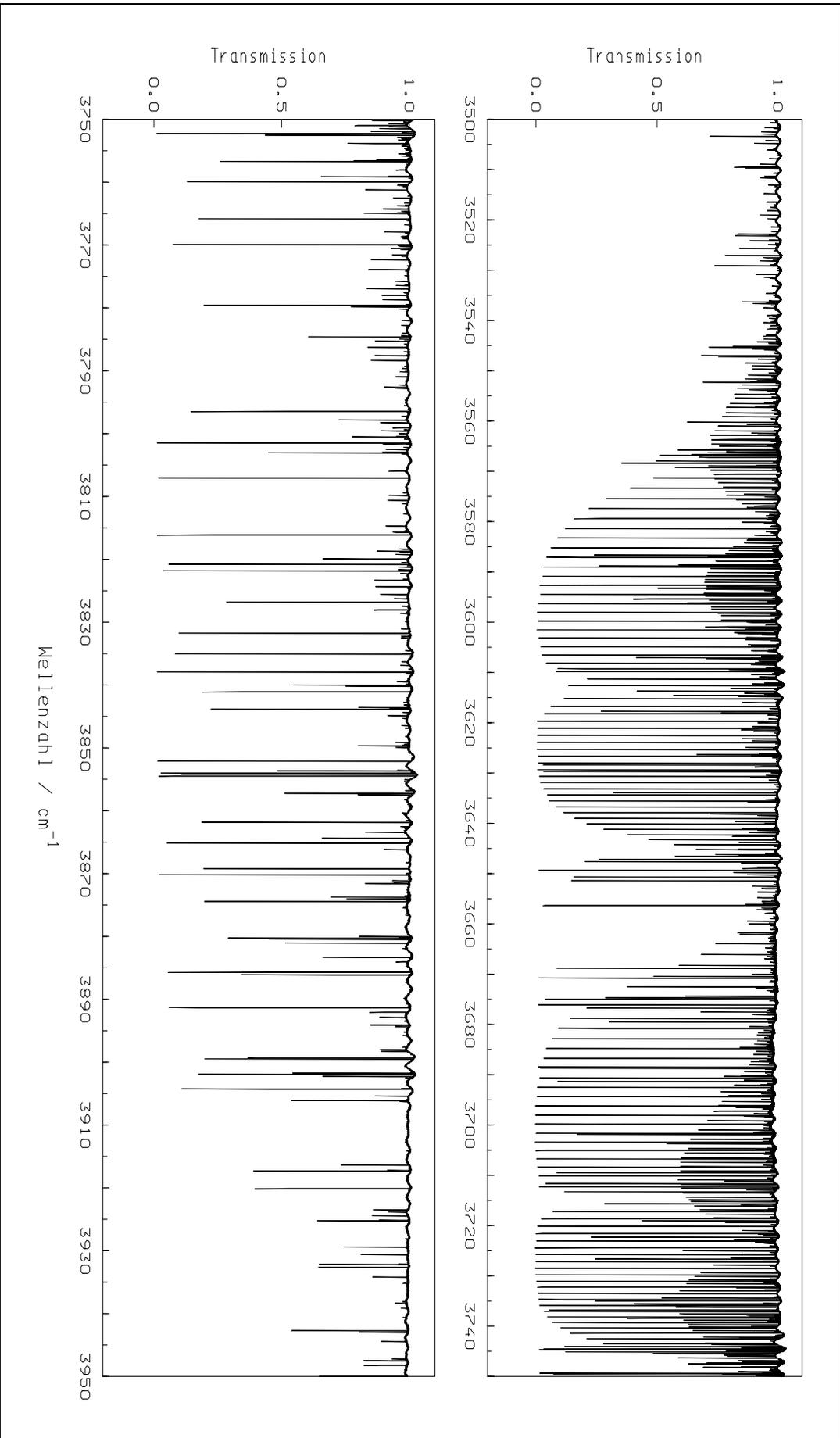


Abbildung 5.6 Übersicht des DCP FT-IR-Spektrums (ZTDCPFS.1, Gesamtdruck 0.28 mbar) der $\nu_1 + \nu_3$ Bandensysteme. Der Meßbereich entspricht Abbildung 5.5, allerdings wurde mit einem geringeren Gesamtdruck gemessen, um auch Linien mit sehr kleinen Transmissionswerten auswerten zu können. Dabei handelt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

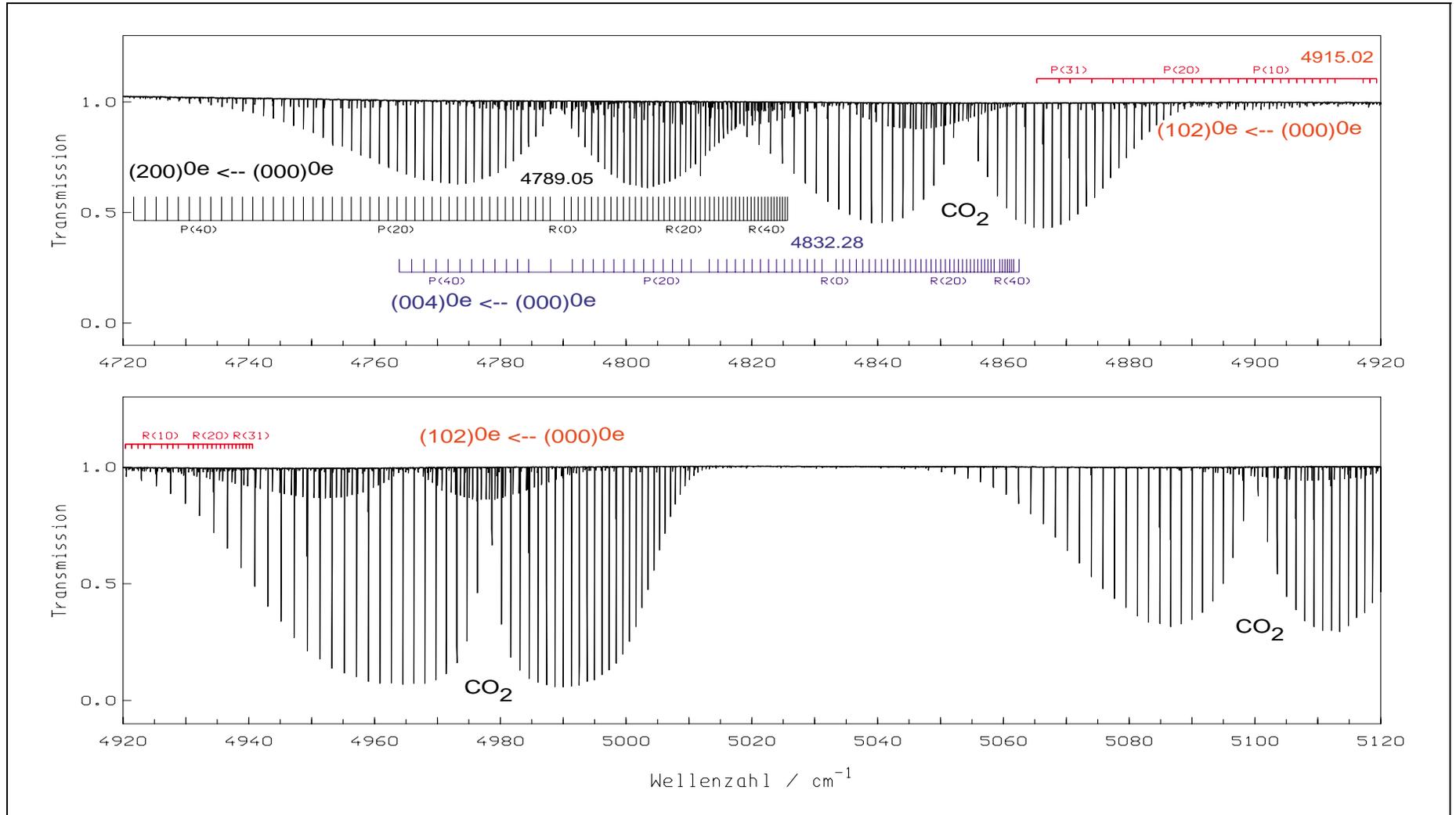


Abbildung 5.7 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPDS.1, Gesamtdruck 3.64 mbar) zum $\nu_1 + \nu_3$ Bandensystem von DCP. Der gemessene Bereich zeigt die drei Bandensysteme der niedrigst liegenden Fermi-Resonanz-Triade (200)/(004)/(102). Die unterschiedliche Strichlänge der Zuordnungskämme repräsentiert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

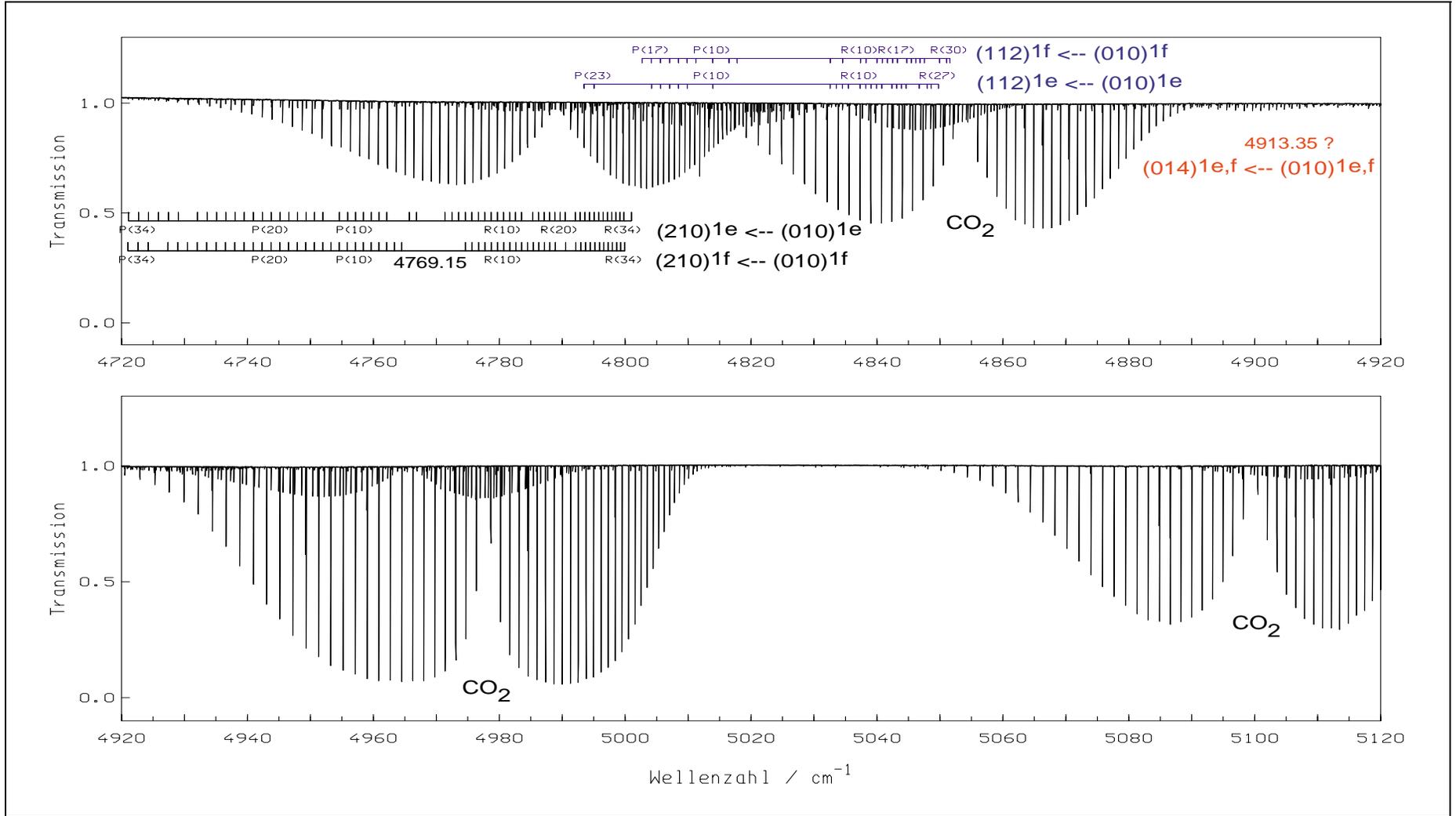


Abbildung 5.8 Die Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPDS.1, Gesamtdruck 3.64 mbar) zum $\nu_1 + \nu_3$ Bandensystem von DCP entspricht derjenigen aus Abbildung 5.7. Der gemessene Bereich zeigt zwei der drei Bandensysteme der Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) mit einfach angeregter Knickschwingung. 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.

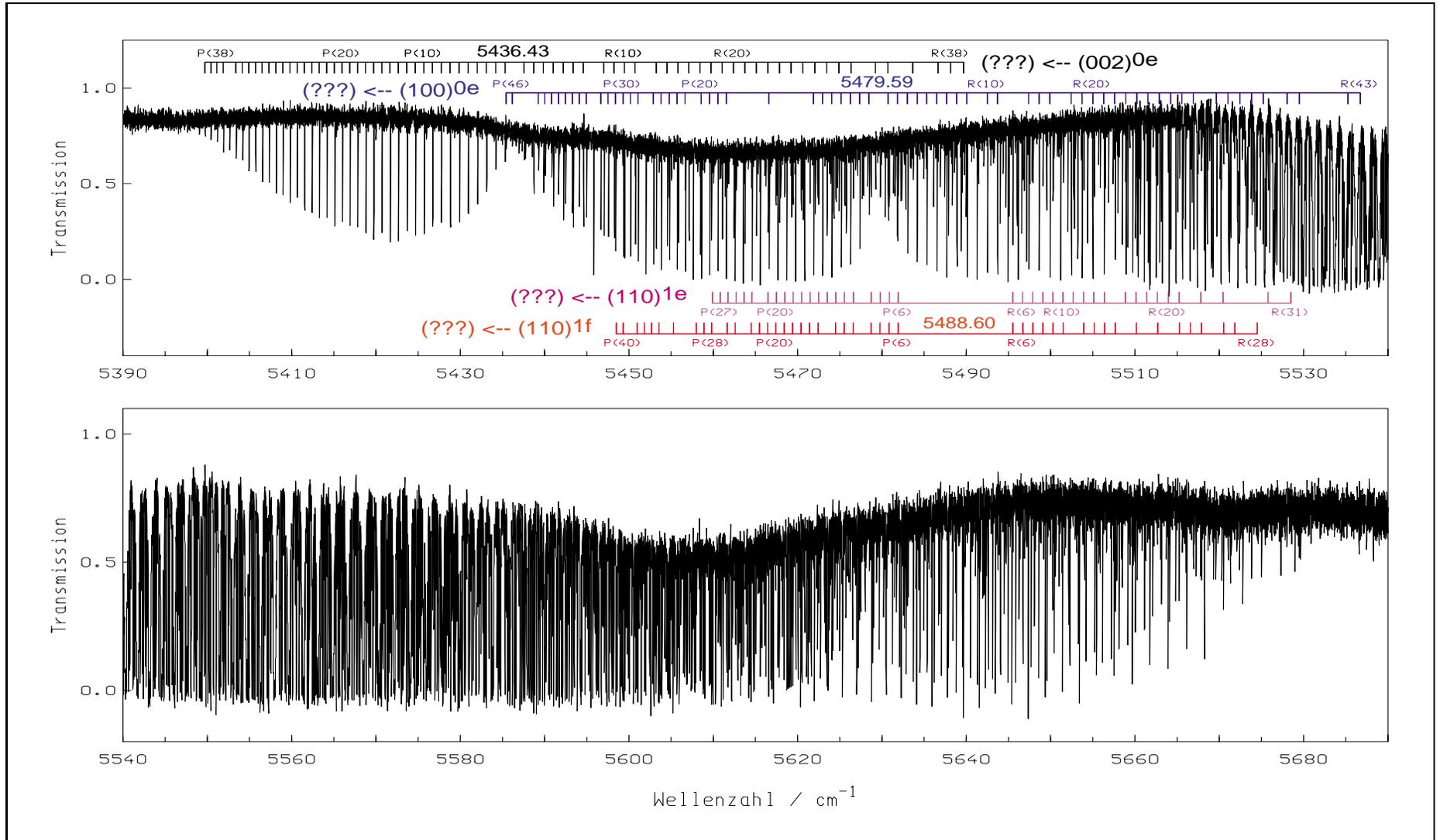


Abbildung 5.9 Übersicht des FT-IR-Spektrums (ZTDCPJS.1, Gesamtdruck 3.0 mbar) von DCP aus dem Bereich über 5000 cm^{-1} . Bei den vier zugeordneten Bandensystemen sind bisher nur die unteren Niveaus der Infrarotabsorptionsübergänge bestimmt worden. Die Lage der Bandenzentren ν_0 ist angegeben.

Tabelle 5.4 Spektroskopische Reiheneckungskonstanten 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'_s / 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) ^{Oe}	524.652 390 (54)	1.843 876 (85)	1.2135 (45)	6.48 (45)		4.93	54
(020) ^{Oe} ← (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) ^{Oe}	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) ^{Oe} ← (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) ^{Oe}	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) ^{Oe} ← (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 Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für P- und R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von D¹³CP.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm ⁻¹	$B_{ps}^{\prime\prime}$ / cm ⁻¹	B_{ps}^{\prime} / cm ⁻¹	$\tilde{D}_{ps}^{\prime\prime}$ / 10 ⁻⁷ cm ⁻¹	\tilde{D}_{ps}^{\prime} / 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 Reihenentwicklungskonstanten 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 7 01 (18)	16.61 2 (26)		4.07	21
(020) ^{2e} ← (010) ^{1r}	519.761 568 (84)	-0.200 73 (56)	-16.098 (95)		16.52	30
(020) ^{2r} ← (010) ^{1e}	519.761 661 (29)	1.617 65 (23)	0.844 (50)		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

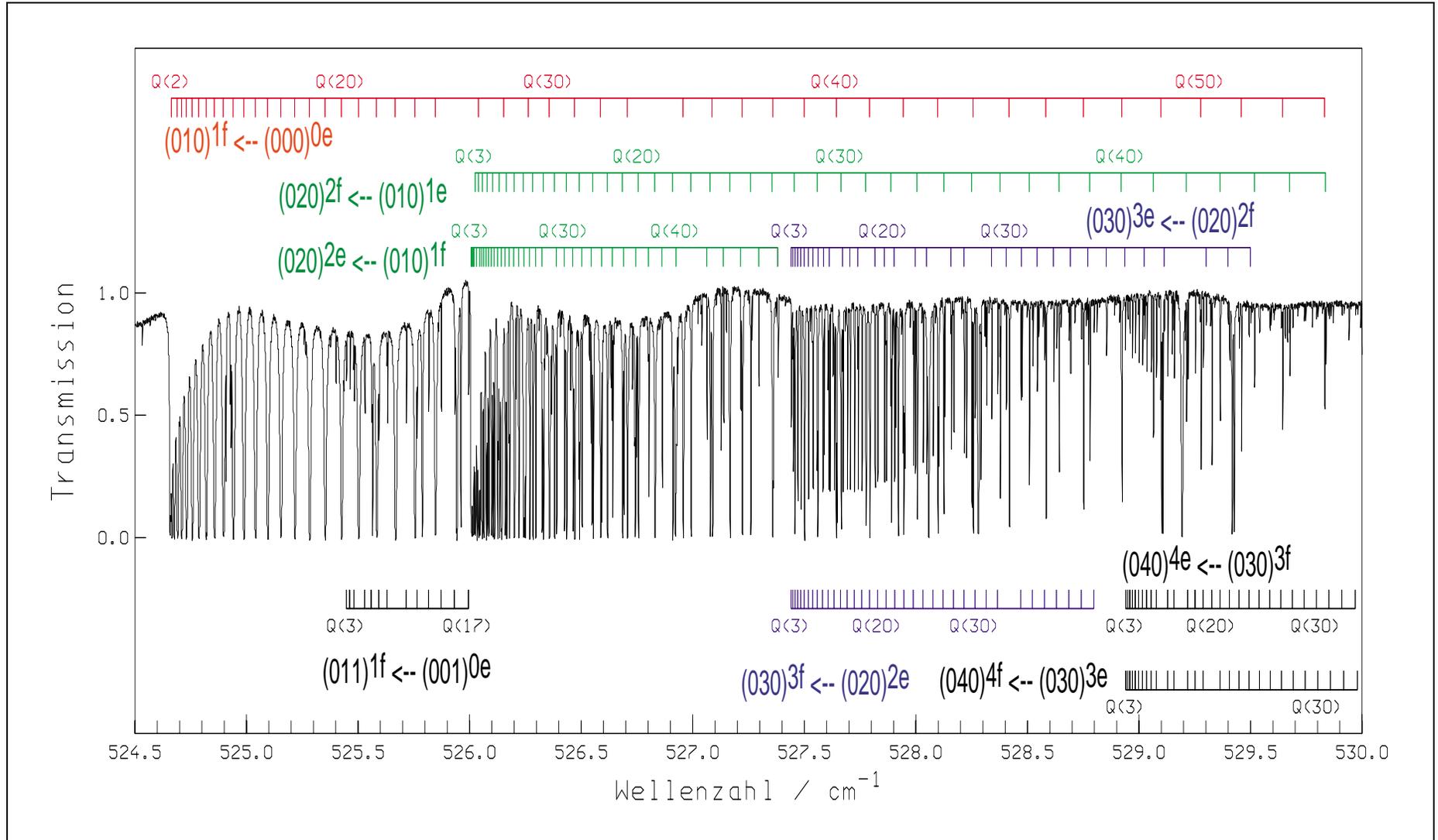


Abbildung 5.10 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP aus dem Spektrum ZTDCPKS.1 (Gesamtdruck: 1.72 mbar, Auflösung: 0.00189 cm⁻¹, Dopplerlinienbreite 0.0010 cm⁻¹).

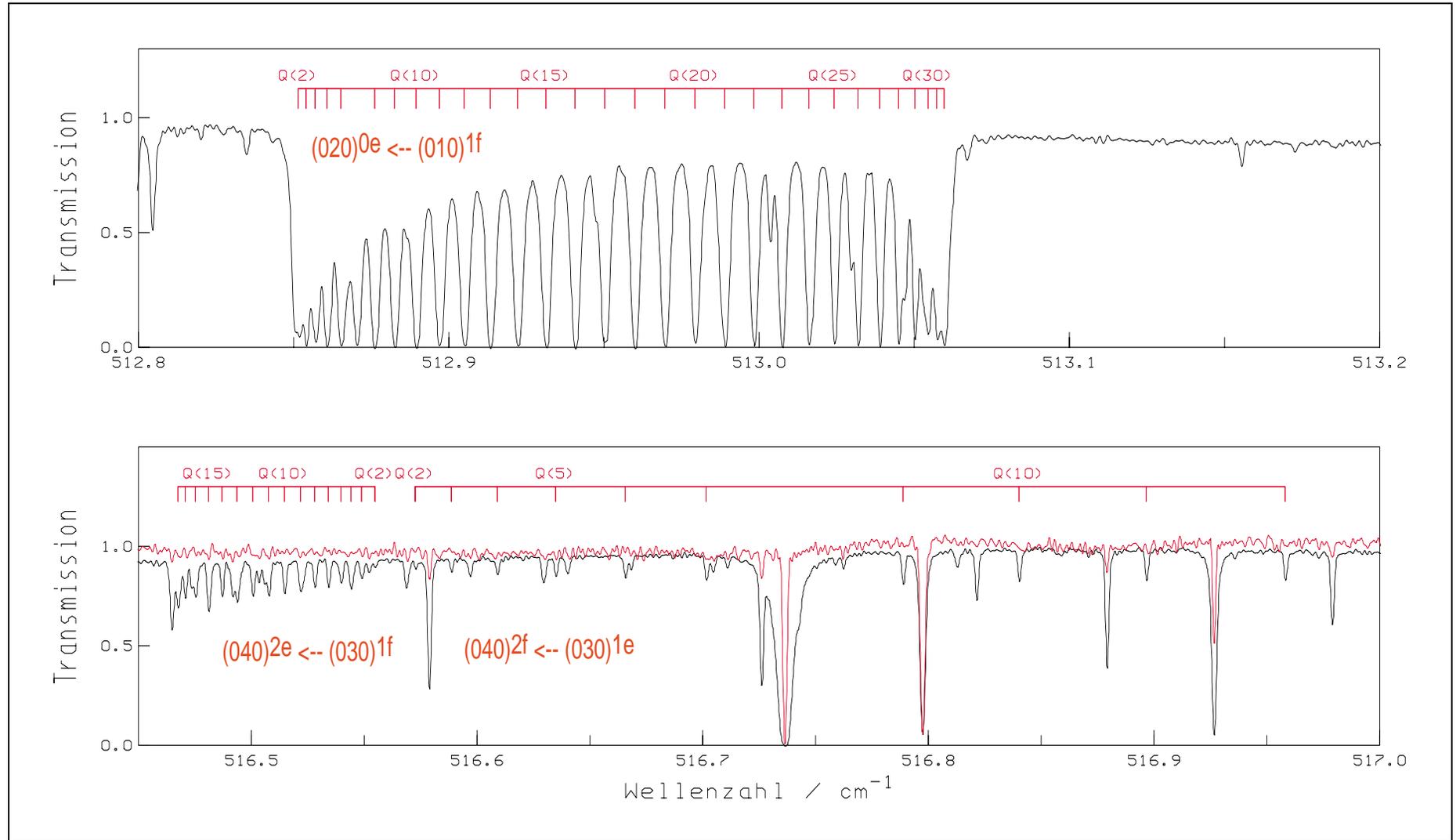


Abbildung 5.11 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP. Das in rot abgebildete FT-IR-Spektrum entspricht dem Spektrum ZTD-CPL.1 (Gesamtdruck: 0.156 mbar, Auflösung: 0.00189 cm^{-1} , Dopplerradienbreite 0.0010 cm^{-1}). In schwarz ist das Spektrum ZTD-CPKS.1 dargestellt (Gesamtdruck: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

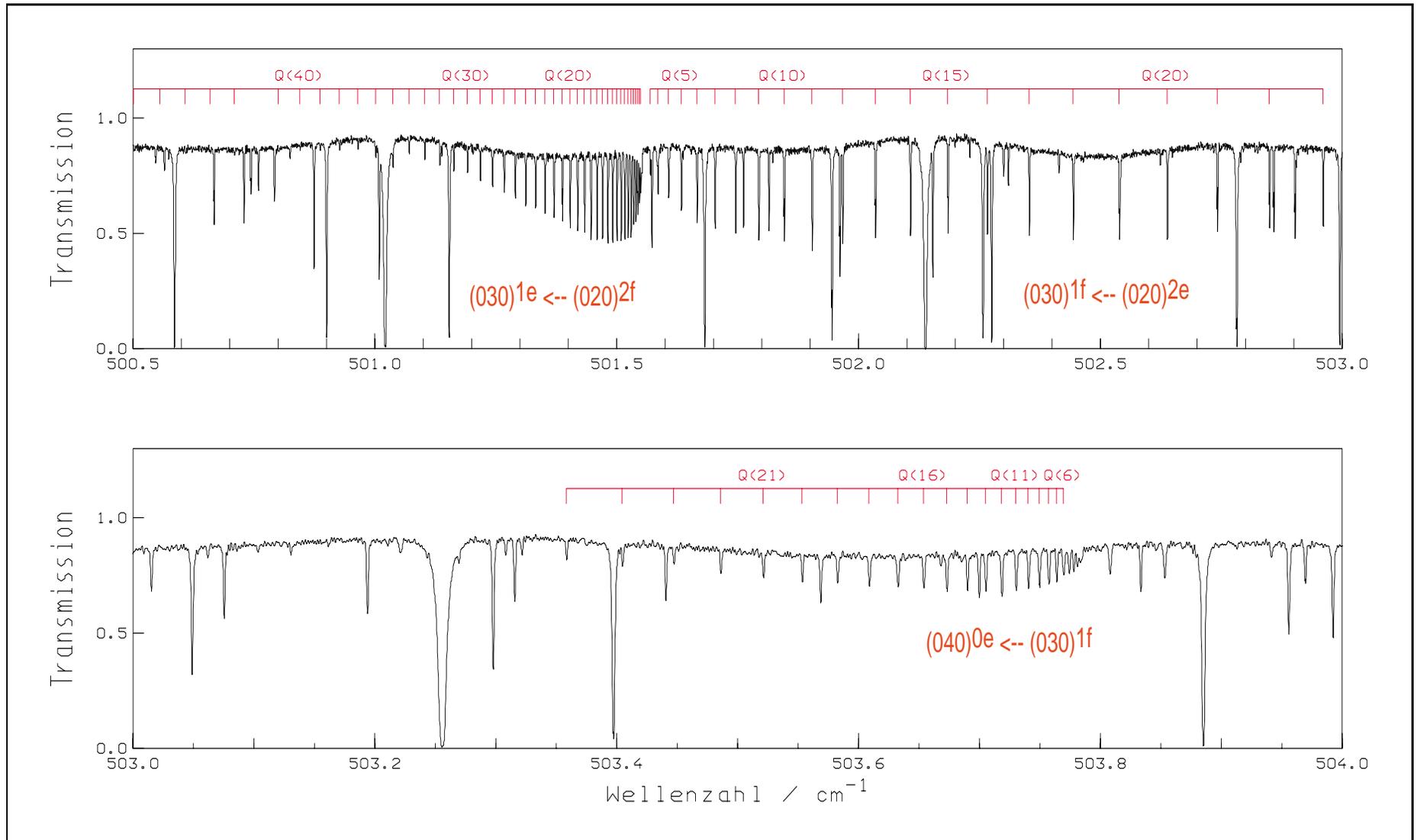


Abbildung 5.12 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP (FT-IR-Spektrum ZTDCPKS.1).

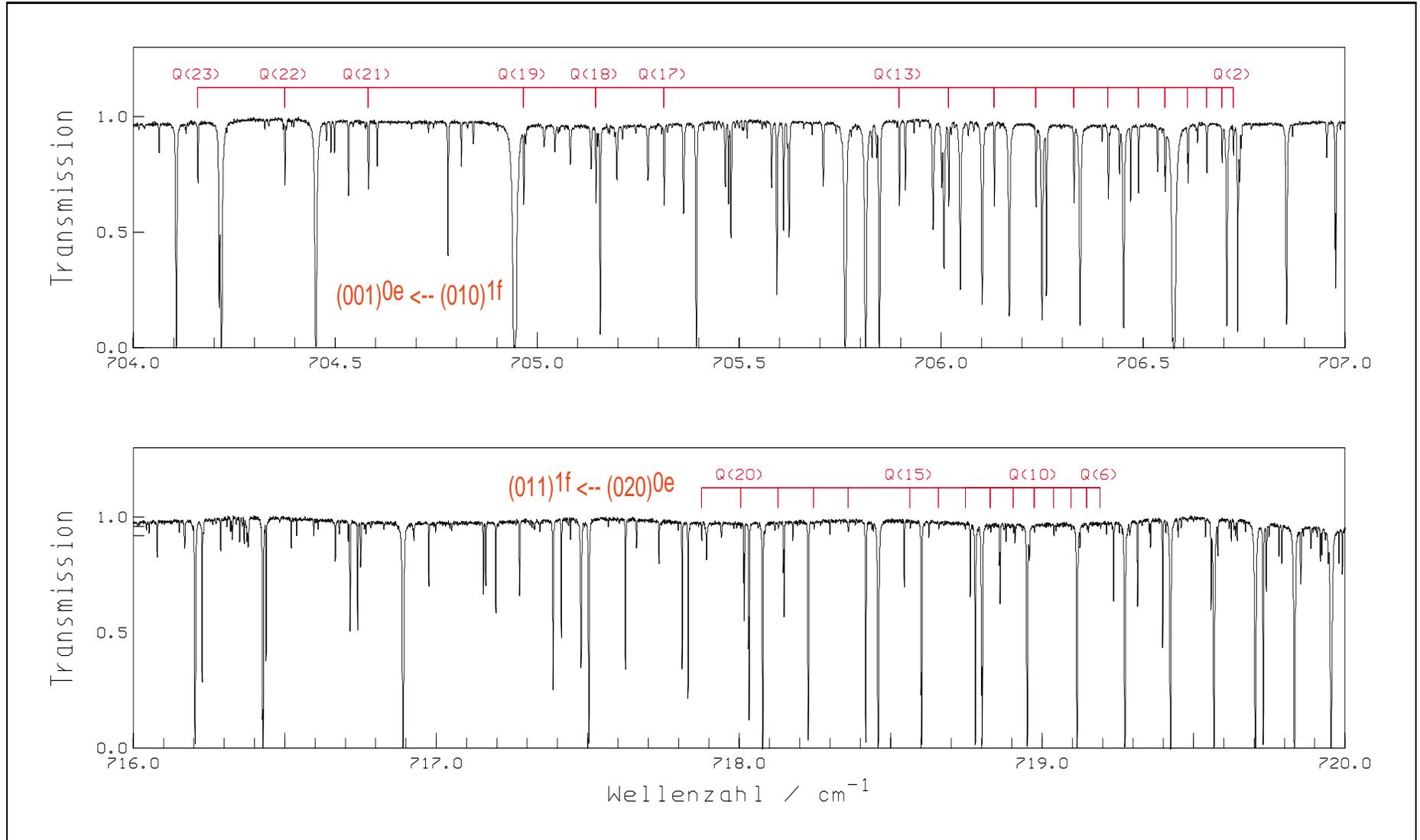


Abbildung 5.13 Übersicht von Q-Zweigen aus dem ν_2 Bandensystem des Moleküls DCP (FT-IR-Spektrum ZTDCPKS.1).

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.

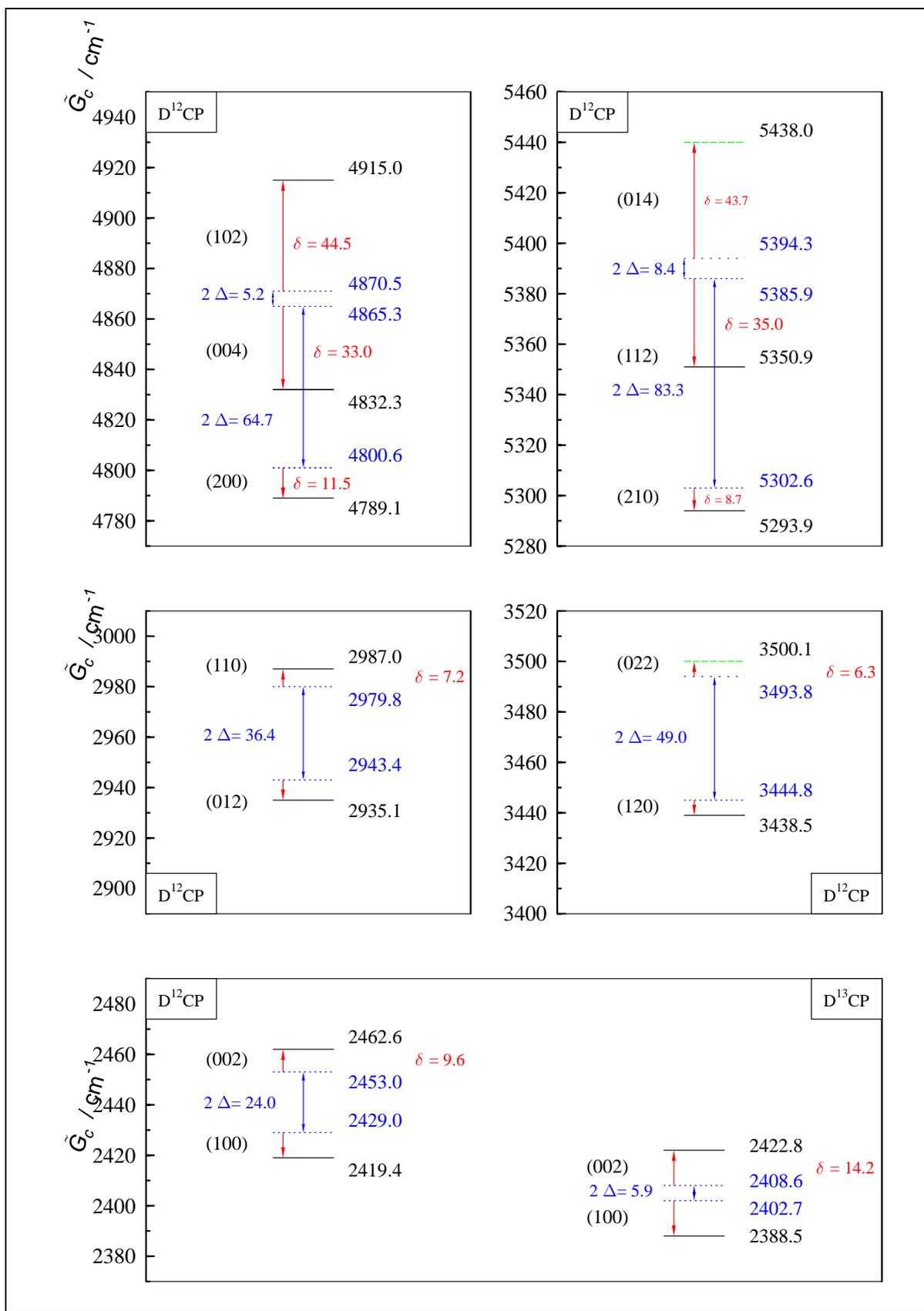


Abbildung 5.14 Effekt der Fermi-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Niveaus (100)/(002), (110)/(012), (012)/(022), (200)/(004)/(102) und (210)/(112)/(014). Blau: entstört, grün: nach Gleichung (5.18) berechnet. Die durch die Fermi-Resonanz bedingte Verschiebung von Termen ist durch δ (Verschiebung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

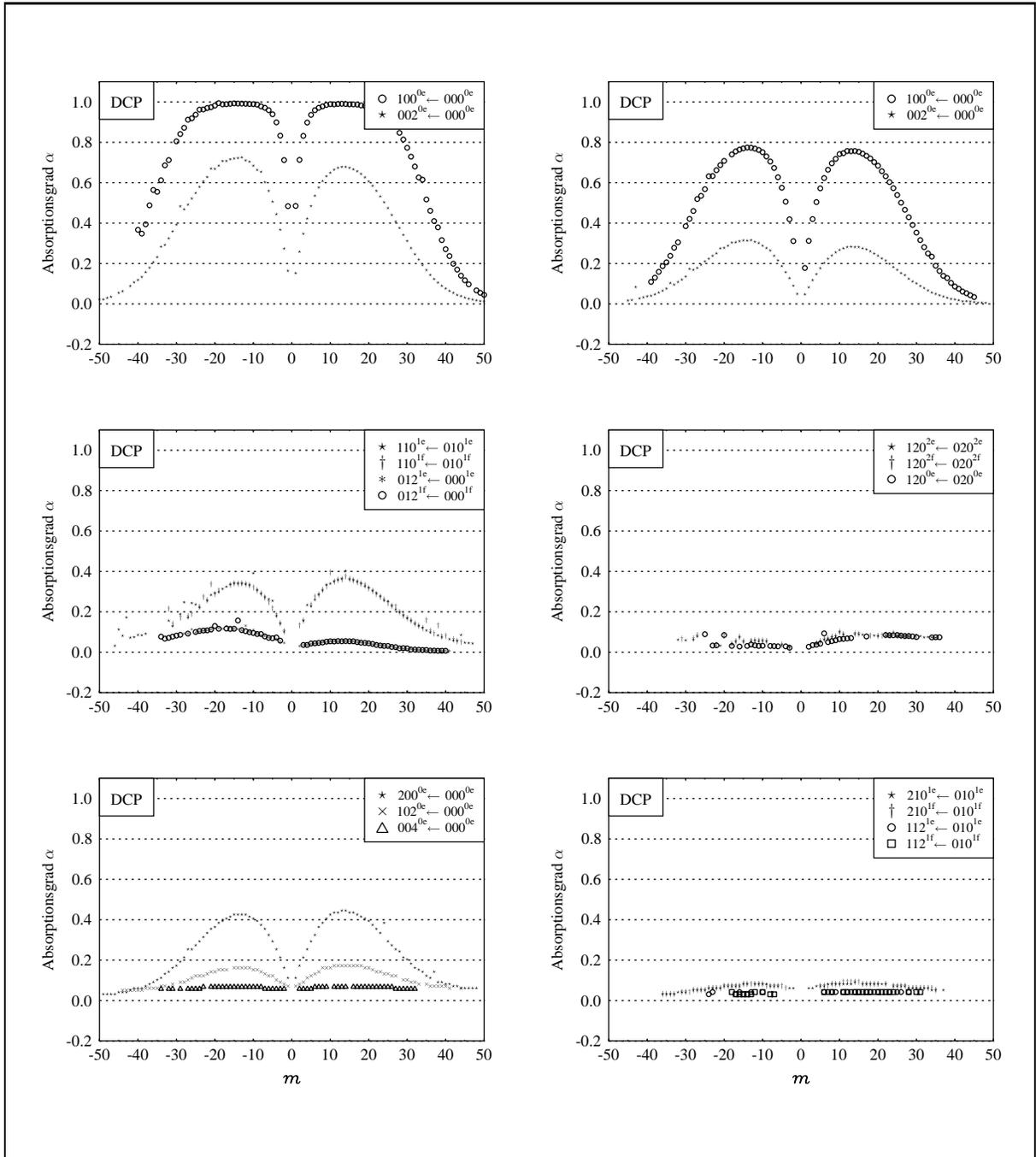


Abbildung 5.15 Absorptionsgrad α von Übergängen des Fermi-Resonanzsystems: (100)/(002) oben links bei hohem DCP-Partialdruck, oben rechts bei niedrigem Druck. In der Mitte links ist der Absorptionsgrad α von Banden des Resonanzsystems (110)/(012) und in der Mitte rechts die Werte für das Niveau (120) 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):

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c|cccc}
 |v_1\nu_2\nu_3, p l\rangle & |012, -1\rangle & |110, -1\rangle & |110, +1\rangle & |012, +1\rangle \\
 \langle 012, -1| & E_{11} & W_F & 0 & U_{11} \\
 \langle 110, -1| & W_F & E'_{11} & U'_{11} & 0 \\
 \langle 110, +1| & 0 & U'_{11} & E'_{11} & W_F \\
 \langle 012, +1| & U_{11} & 0 & W_F & E_{11}
 \end{array} \quad (5.4)$$

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

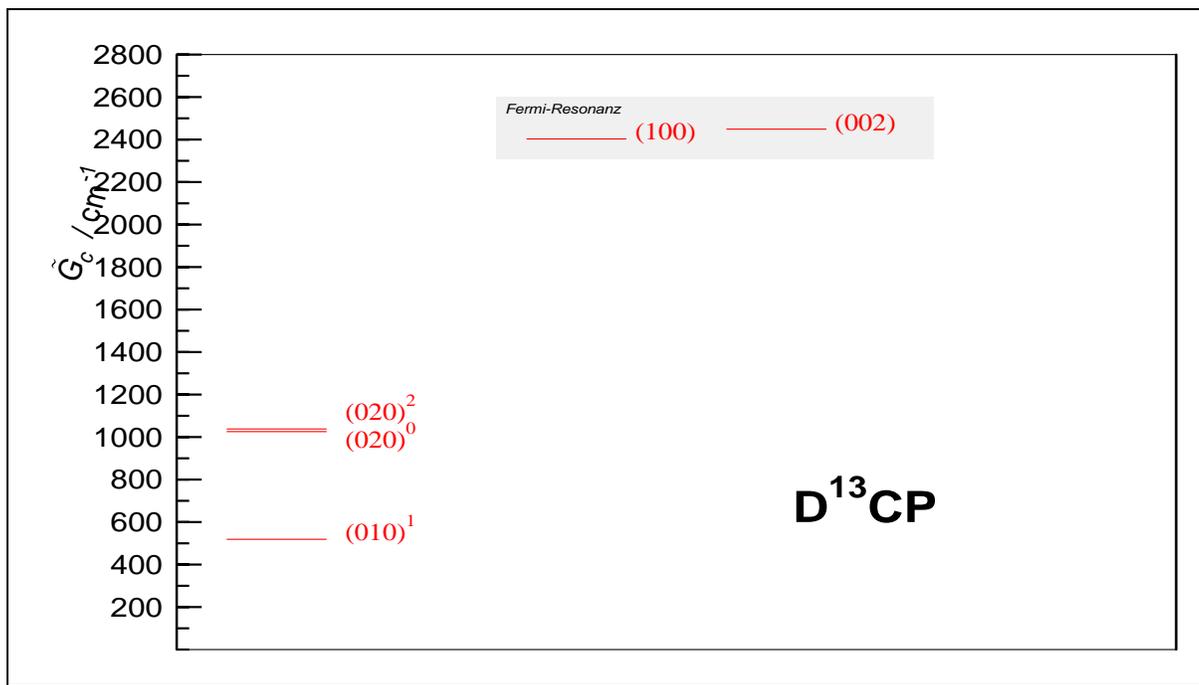


Abbildung 5.16 Ausschnitt aus dem Termwertdiagramm von D^{13}CP mit Darstellung einer Fermi-Resonanz. Das Resonanzsystem mit den beteiligten Energieniveaus ist schattiert; der Abstand ist nicht maßstabsgetreu. Der Abstand der in Resonanz stehenden Energieniveaus ist in Abbildung 5.14 auch im Vergleich 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: $(100)/(002)$.

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	$\tilde{G}_v / \text{cm}^{-1}$	
(100)	2408.57 (11)	
(002)	2402.72 (11)	
$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	$\tilde{B}_v / \text{cm}^{-1}$	
(100)	0.544 826 (39)	
(002)	0.542 522 (39)	
$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	$\tilde{D}_v / 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{H}_v / 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$
(100)	0.440 6 (88)	2.7^a
(002)	0.446 4 (95)	2.7^a
$(\nu_1 \nu_2 \nu_3) / (\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	$\tilde{W}_F / \text{cm}^{-1}$	
$(100)/(002)$	16.927 (18)	

^a \tilde{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 $\tilde{T}_{red}(J)$ 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.

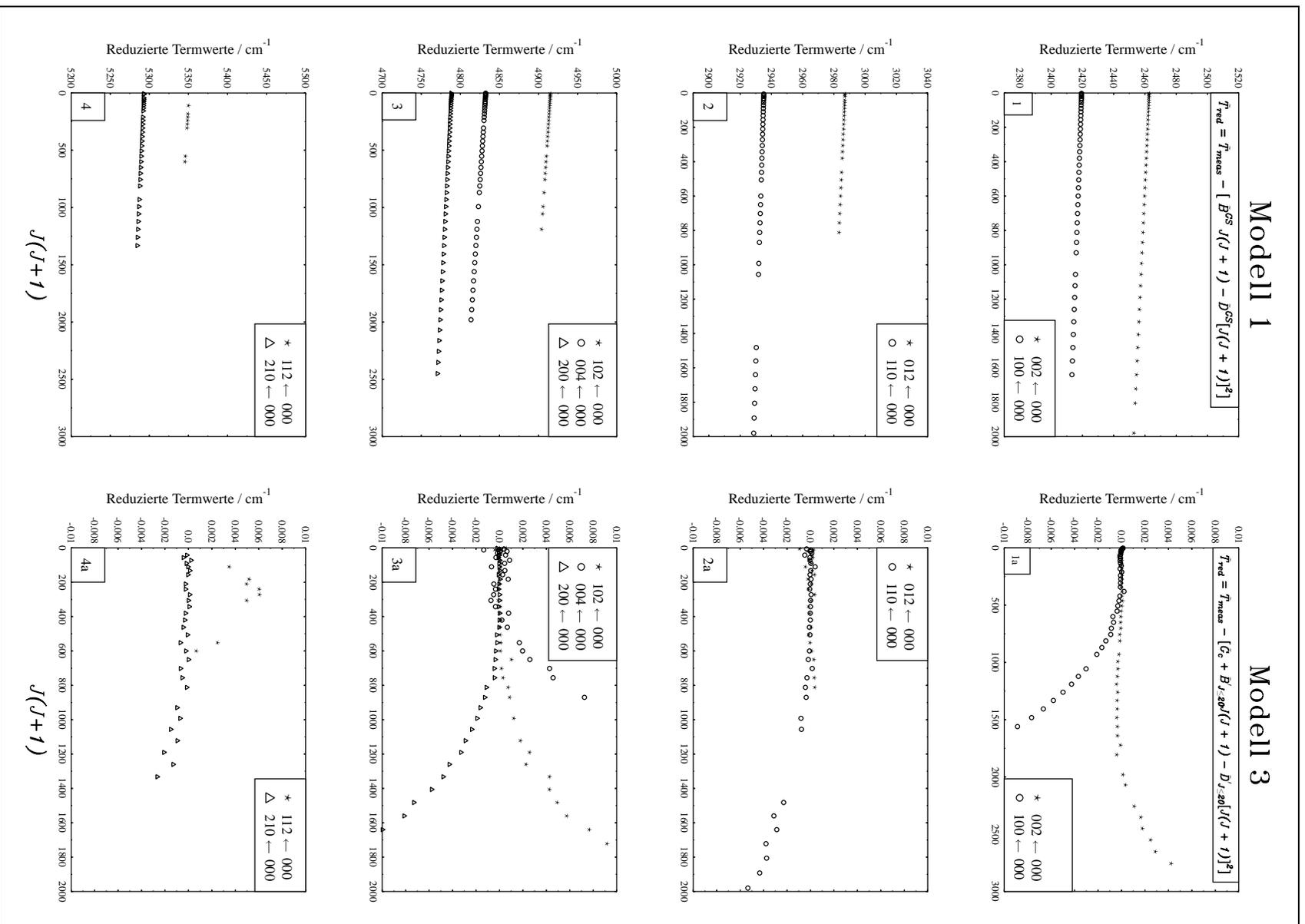


Abbildung 5.17 Auftragung reduzierter Energien von Übergängen der Fermi-Resonanzsysteme: $(100)/(002)$, $(110)/(012)$, $(200)/(004)/(102)$ und $(210)/(112)/(014)$ von $D^{12}CP$. Die linke Seite bezieht sich auf Modell 1, die rechte auf Modell 3, jeweils mit Reihenentwicklungskonstanten von \tilde{B} 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	.
(0 120)	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)	.	.	.
(0 130)	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).