

Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an  $\text{CF}_3\text{CCH}$   
und neue Entwicklungen in der zweidimensionalen  
Radiofrequenz-Mikrowellen Fouriertransform Spektroskopie

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Ulf Wötzel  
Kiel, 2000

Referent/in: Prof. Dr. H. Mäder  
Korreferent/in: Prof. Dr. V. Helbig  
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 2000  
Zum Druck genehmigt: Kiel, 20. Dezember 2000

Der Dekan  
Prof. Dr. Th. Bauer

*meinem Vater*

Das Mögliche ist beinahe unendlich, das Wirkliche streng begrenzt, weil doch nur eine von allen Möglichkeiten zur Wirklichkeit werden kann. Das Wirkliche ist nur ein Sonderfall des Möglichen und deshalb auch anders denkbar. Daraus folgt, daß wir das Wirkliche umzudenken haben, um ins Mögliche vorzustoßen.

Friedrich Dürrenmatt, *Justiz*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>1 Das Mikrowellenspektrum von <math>\text{CF}_3\text{CCH}</math> in den Schwingungszuständen <math>v_{10}=2</math> und <math>v_{10}=3</math></b>	<b>5</b>
1.1 Einleitung . . . . .	5
1.2 Der verwendete Hamilton-Operator . . . . .	7
1.3 Die Entwicklung des Hamilton-Operators . . . . .	9
1.4 Die Kontakttransformation des Hamilton-Operators . . . . .	13
1.5 Die Terme des effektiven Hamiltonoperators . . . . .	15
1.6 Die effektive Hamilton-Matrix . . . . .	20
1.7 Symmetrie und Auswahlregeln . . . . .	23
1.8 Reduktion des effektiven Hamilton-Operators . . . . .	26
1.9 Aufnahme der Spektren . . . . .	31
1.10 Struktur der direkten $\ell$ -Typ-Resonanz-Spektren . . . . .	33
1.11 Der Schwingungszustand $v_{10} = 2$ . . . . .	39
1.12 Der Schwingungszustand $v_{10} = 3$ . . . . .	52
1.13 Die Bestimmung der axialen Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand	61
<b>2 Zweidimensionale Fourier-Transform Spektroskopie in der Mikrowellen-Radiofrequenz-Domäne mit einer koaxialen Substanzzelle</b>	<b>63</b>
2.1 Einleitung . . . . .	63
2.2 Zweidimensionale Fourier-Transform-Spektroskopie . . . . .	64
2.3 Das ursprüngliche 2D-MW-RF-Experiment . . . . .	70

2.4	Koaxiale Substanzzellen . . . . .	71
2.5	Der experimentelle Aufbau . . . . .	73
2.6	Radiofrequenzspektren des Ethylfluorids . . . . .	79
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>96</b>
	<b>Anhang</b>	<b>97</b>
	Frequenzlisten für $\text{CF}_3\text{CCH}$ ( $\nu_{10} = 2$ ) . . . . .	97
	Frequenzlisten für $\text{CF}_3\text{CCH}$ ( $\nu_{10} = 3$ ) . . . . .	107

# Einleitung

Diese Arbeit widmet sich zwei unterschiedlichen Teilgebieten der Spektroskopie an molekularen Gasen unterhalb von ca. 26 GHz mittels der Fouriertransform-Technik.

Im ersten Teil wird die mikrowellenspektroskopische Untersuchung von Trifluorpropin –  $\text{CF}_3\text{CCH}$  – in der zweifach bzw. dreifach angeregten Normalschwingung  $\nu_{10}$  vorgestellt.

In der Vergangenheit sind in Kiel in Zusammenarbeit mit verschiedenen anderen Arbeitsgruppen eine Reihe von Untersuchungen von Molekülen mit  $C_{3v}$ -Symmetrie, wie sie auch  $\text{CF}_3\text{CCH}$  aufweist, in angeregten Zuständen von entarteten Schwingungen durchgeführt worden. In solchen Schwingungszuständen führt die Kopplung des durch die Quantenzahl  $\ell$  beschriebenen vibrationsinduzierten Drehimpulses mit der Gesamtrotation dazu, daß beobachtbare Übergänge mit der Auswahlregel  $\Delta J = 0$ ,  $\Delta \ell = \Delta k = 2n$  möglich sind. Diese sog. direkten  $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge liegen für symmetrische Moleküle mit Massen bis etwa 100 u i.Allg. im Mikrowellengebiet. Da die Intensität dieser Übergänge um Größenordnungen geringer ist als etwa die von Rotationsübergängen ( $\Delta J=1$ ), eignet sich die Fouriertransformtechnik dank ihrer hohen Empfindlichkeit besonders zur Aufnahme dieses Typs von Spektren. Diese weisen dabei häufig eine äußerst komplexe und schwer zu analysierende Struktur auf. Dies liegt einerseits daran, daß im beobachtbaren Frequenzbereich ein Vielzahl von  $\ell$ -Typ-Resonanzübergängen mit einem großen Wertebereich der Quantenzahlen  $J$  und  $k$  auftreten und andererseits daran, daß häufig auch ein oder mehrere andere Schwingungszustände Übergänge in diesem Frequenzbereich aufweisen.

Mit der Untersuchung von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  in den Schwingungszuständen  $\nu_{10} = 2$  und  $\nu_{10} = 3$  liegen zusammen mit einer älteren Publikation zu  $\nu_{10} = 1$  [1] erstmals Analysen von direkten  $\ell$ -Typ-Resonanzspektren eines Moleküls in den ersten drei angeregten Zuständen einer

entarteten Schwingung vor. Insbesondere die Analyse des Schwingungszustandes  $v_{10} = 2$  stützt die Theorie der Reduktion des effektiven Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators, die erklärt, warum die u.U. auftretenden Korrelationen zwischen molekularen Parametern durch geeignete Festlegungen aufgelöst werden können und wie diese Festlegungen andere Parameter beeinflussen.

Für den Schwingungszustand  $v_{10} = 3$ , für den ebenfalls ein umfangreicher Datensatz aufgenommen wurde, handelt es sich um die bislang einzige Aufnahme von direkten  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergängen in einem dreifach angeregten Zustand einer entarteten Schwingung.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Entwicklung einer neuen experimentellen Technik zur Radiofrequenz-Mikrowellen Fouriertransform Spektroskopie. Die zweidimensionale Spektroskopie in ihrer hier angewendeten Form macht den Radiofrequenzbereich – also jenen Bereich unterhalb etwa 500 MHz – spektroskopisch zugänglich. Sonst übliche Verfahren versagen hier hauptsächlich wegen der äußerst geringen Photonenenergie.

Es wird gezeigt, daß sich auch ein koaxialer Wellenleiter neben den bisher verwendeten Rechteckhohlleitern zur zweidimensionalen Spektroskopie in Radiofrequenz-Mikrowellengebiet eignet. Die auftretenden grundsätzlichen Schwierigkeiten der experimentellen Anordnung und der daraus resultierende experimentelle Aufbau wird hierzu erläutert.

Eine erste Untersuchung mit diesem Verfahren befasst sich hauptsächlich mit der internen Rotation der Methylgruppe im Falle von Ethylfluorid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ . Hier konnten spektroskopisch symmetrieabhängige Effekte beobachtet werden, die aus in den Drehimpulsoperatoren linearen Termen des Hamilton-Operators resultieren. Diese Effekte sind in dieser Form lediglich im Radiofrequenz-Bereich beobachtbar.

# 1 Das Mikrowellenspektrum von $\text{CF}_3\text{CCH}$ in den Schwingungszuständen $\nu_{10}=2$ und $\nu_{10}=3$

## 1.1 Einleitung

Dieser Teil der hier vorliegenden Arbeit widmet sich ausschließlich der Untersuchung des Kreiselmoleküls  $\text{CF}_3\text{CCH}$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie in den zweifach bzw. dreifach angeregten Zuständen der zweifach entarteten Normalschwingung  $\nu_{10}$ . In der Folge werden zweifach entartete Schwingungen auch mit  $\nu_t$  bezeichnet. Grundsätzlich können für schwingungsangeregte Zustände die aufgenommenen Spektren im Mikrowellengebiet nicht mehr alleine durch das Modell des starren Kreisels erklärt werden.

Wesentlich für einen zweifach entarteten Schwingungszustand ist das Auftreten des sog. Schwingungsdrehimpulses, der durch die Quantenzahl  $\ell$  beschrieben wird. Die Kopplung dieses Drehimpulses mit der Gesamttotation des Moleküls löst die sonst auftretende Entartung bezüglich des Vorzeichens der Projektionsquantenzahl  $k$  auf und das Produkt  $k\ell$  wird neben der Drehimpulsquantenzahl  $J$  zur Charakterisierung der Energieniveaus verwendet. Die Kopplung von Vibration und Rotation führt ferner dazu, daß Übergänge mit den allgemeinen Auswahlregeln  $\Delta J = 0$  und  $\Delta k = \Delta \ell = 2n$  ( $n=1,2,\dots$ ) dipolerlaubt sind. Diese bezeichnet man als direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge. Im Allgemeinen liegen die Frequenzen dieser Übergänge im Mikrowellengebiet und sind somit sehr gut mit der Technik der Mikrowellen-Fourier-Transform-Methode zu bestimmen. Die Messung dieser Übergänge lie-

fert aufgrund der großen Datensätze und der großen Genauigkeit dieser spektroskopischen Methode u.a. sehr genaue Werte der Parameter der Rotations-Vibrations-Wechselwirkung. In der Vergangenheit sind eine Reihe von Untersuchungen an symmetrischen Kreiselmolekülen mit  $C_{3v}$ -Symmetrie in Schwingungszuständen  $v_t = 1$  durchgeführt worden [2, und dort genannte Literatur]. Diese zeigen, daß die Fourier-Transform-Technik in der Mikrowellenspektroskopie sich auf Grund der hohen Empfindlichkeit und relativen Genauigkeit des Verfahrens sehr gut zur Aufnahme von direkten  $\ell$ -Typ-Resonanzspektren eignet.

Auch bei den hier vorgestellten Untersuchungen von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  in den zwei- und dreifach angeregten Zuständen der entarteten Schwingung  $\nu_{10}$  bilden die Messungen von  $\ell$ -Typ-Resonanzspektren den Hauptanteil der experimentellen Untersuchungen.

$\text{CF}_3\text{CCH}$  ist in der Vergangenheit das Objekt vieler Untersuchungen unter verschiedenen Aspekten der Rotations-Vibrations-Spektroskopie gewesen [1, und dort genannte Literatur]. Die hier vorgestellten Arbeiten schließen insbesondere an vier Analysen von angeregten Zuständen der Schwingung  $\nu_{10}$  des  $\text{CF}_3\text{CCH}$  an. Das Mikrowellen-, Millimeterwellen- und Submillimeterwellenspektrum des Schwingungsgrundzustandes und des einfach angeregten Zustandes der oben genannten Schwingung wurden von Harder et al. analysiert [1]. Carpenter et al. haben in der Folge das Millimeterwellenspektrum des zweifach [3] und des drei- und des vierfach [4] angeregten Zustandes von  $\nu_{10}$  untersucht und insbesondere einen genauen Wert des  $q_t^+$ -Parameters der  $(\Delta\ell = 2, \Delta k = 2)$ -Wechselwirkung für den dreifach angeregten Zustand ermittelt. Erste Ergebnisse der Messungen von direkten  $\ell$ -Typ-Resonanzspektren von  $\nu_{10} = 2$  sind dann wiederum von Harder und Smith vorgestellt worden [5].

Auf der Basis dieser Vorarbeiten war es das Ziel der hier vorgestellten Arbeiten, den Zustand der zwei- und dreifach angeregten Schwingung  $\nu_{10}$  mithilfe der Technik der Mikrowellen-Fourier-Transform-Spektroskopie zu untersuchen.

Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die sog. Reduktionstheorie gelegt, die erklärt, warum auftretende Korrelationen zwischen bestimmten Rotations-Vibrations-Parametern u.U. durch Festlegung einiger dieser Parameter aufgelöst werden können. Experimentelle Untersuchungen hierzu sind für  $v_t = 2$  bislang nur am Beispiel von  $\text{HSiF}_3$  ( $v_6 = 2$ ) präsentiert worden [6]. Für  $v_t = 3$  liegen hingegen bisher noch keinerlei Ergebnisse in der Literatur vor.

Zuerst wird in den folgenden Abschnitten die Matrixentwicklung des verwendeten Rotations-

Vibrations-Hamilton-Operators dargestellt. Nach einer kurzen Erläuterung der Reduktionstheorie werden dann die Spektren und die experimentellen Ergebnisse vorgestellt.

## 1.2 Der verwendete Hamilton-Operator

Als Vorbemerkung sei hier angeführt, daß bei der theoretischen Behandlung der angewendeten spektroskopischen Methode der pulsinduzierten Emission für die Anregungsphase im Wesentlichen die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem molekularen Ensemble berücksichtigt wird. In der Detektionsphase dagegen sind die Moleküle als ungestörte Systeme zu behandeln, da die molekulare Probe aus einem Gas bei niedrigem Druck besteht. Dies führt dazu, daß der Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkungen hierbei durch rein phänomenologische Relaxationsterme berücksichtigt werden kann, oder, wie im Rahmen der folgenden Betrachtungen, als relativ geringe inkohärente Störbeiträge zum Hamilton-Operator gänzlich vernachlässigt wird. Die folgende Beschreibung und Analyse der aufgenommenen Spektren geht also nur von intramolekularen Wechselwirkungen und ansonsten durch ihre Umgebung unbeeinflusste Moleküle aus.

Im Folgenden sollen unter dieser Voraussetzung kurz die wesentlichen Schritte zur Herleitung des verwendeten Hamilton-Operators vorgestellt werden. Die genaue Herleitung hierzu ist beispielsweise in [7, Kap. I] und [8] angegeben.

Der erste entscheidende Punkt bei der Behandlung von Rotations-Vibrations-Spektren im elektronischen Grundzustand ist die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung. Sie basiert auf der Tatsache, daß die elektronischen Energien sehr groß im Vergleich zu den Vibrations- und Rotationsenergien sind. Die Elektronen bewegen sich also schnell im Vergleich zu den Atomkernen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß die Kerne für die Elektronenbewegung nur langsam veränderliche Kraftzentren sind und die Elektronen der Kernbewegung adiabatisch folgen. Die Kerne wiederum bewegen sich dann in einem über die schnelle Bewegung der Elektronen gemittelten Potential. Die Freiheitsgrade des Moleküls bezüglich der Kerne bzw. der Elektronen können also vollständig voneinander getrennt betrachtet werden.

Die Mitbewegung der Elektronenhülle bei der Rotation des gesamten Moleküls wird nähe-

rungsweise dadurch berücksichtigt, daß nicht nur die Kernmassen in den folgenden Rechnungen verwendet wird, sondern die Massen der gesamten Atome. Ausgegangen wird also von den Koordinaten der als punktförmig angenommenen Atome. Dadurch führt die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung auf ein molekulares Modell, das die gemessenen Daten im Rahmen ihrer Genauigkeiten reproduziert.

Die Annahme von punktförmigen Massen führt auf  $3N$  Freiheitsgrade eines aus  $N$  Atomen gebildeten Moleküls. Drei dieser Freiheitsgrade beziehen sich auf die Translation des gesamten Moleküls im Raum. Diese sind hier nicht von Interesse und werden nicht weiter berücksichtigt, da sie spektroskopisch nicht zugänglich sind. Drei weitere beschreiben die freie Rotation des Moleküls in seiner Gleichgewichtskonfiguration<sup>1</sup>. Diese Drehung vermitteln die drei Eulerwinkel, wie sie etwa in [7, Anhang A] definiert sind. Die verbleibenden  $3N-6$  Freiheitsgrade beziehen sich auf die bereits erläuterten harmonischen Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen. Diese Auslenkungen werden mit einem Satz von  $3N-6$  sog. Normalkoordinaten  $Q_i$  beschrieben, die jeweils ihren Ursprung in der Gleichgewichtskonfiguration haben.

Eine zweite wesentliche Annahme ist, daß die Atome nur wenig aus ihrer Gleichgewichtskonfiguration ausgelenkt sind, die Verschiebungen also klein gegenüber den Abständen der einzelnen Atome im Molekül sind. Für diese kleinen Verschiebungen gelten näherungsweise harmonische Kraftgesetze. Die Atome führen also in erster Näherung harmonische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus.

Die Rotationsbewegung des gesamten Moleküls und die Schwingungsbewegungen der Atome werden nun in einem molekülfesten Koordinatensystem mithilfe der Auslenkungen der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen beschrieben. Die Wahl dieses Koordinatensystems ist allerdings nicht eindeutig, wenn man bedenkt, daß genau  $3N$  Ortskoordinaten zur Beschreibung eines  $N$ -Teilchen-Systems nötig sind, aber durch die Separation der Translation (3 Koordinaten des Massenschwerpunktes), der Rotation (3 Eulerwinkel) und der Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage ( $3N$  Verrückungskordinaten) 6 Koordinaten redundant sind. Die zur eindeutigen Festlegung des molekülfesten Koordinatensystems also benötigten sechs Bestimmungsgleichungen sind die sog. Eckart-Bedingungen, die den Ursprung des molekülfesten

---

<sup>1</sup>Hierbei sind lineare Moleküle nicht eingeschlossen.

Systems in den Massenschwerpunkt legen und die Terme minimieren, die die Wechselwirkung zwischen Rotation und Vibration betreffen.

In diesem Koordinatensystem läßt sich nun die klassische Hamilton-Funktion herleiten. Der dazu entsprechende quantenmechanische Hamilton-Operator der Rotation-Vibration wird von Watson allgemein als

$$H_{vr} = T + V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}(\vec{Q}) (J_\alpha - \pi_\alpha) (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 + U(\vec{Q}) + V(\vec{Q}) \quad (1.1)$$

angegeben [9]. Die erste Summation läuft über alle molekülfesten Koordinaten  $x, y, z$ , die zweite über alle Normalkoordinaten, also von 1 bis  $3N-6$ . Die einzelnen Größen in diesem Ausdruck sind

$J_\alpha$  : Drehimpulsoperatoren im körperfesten System.

$\mu_{\alpha\beta}$ : Elemente des inversen effektiven Trägheitstensors.

$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$  der zur  $k$ -ten Normalkoordinate konjugierte Impulsoperator.

$\pi_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l$  Der schwingungsinduzierte Drehimpuls. Die Größen  $\zeta$  sind die Corioliskopplungskonstanten, die die Kopplung zwischen Rotation und Vibration beschreiben. Die Summation in dieser Definition läuft über alle Normalkoordinaten ( $k, l = 1 \dots 3N - 6$ ).

$V$ : Potentielle Energie. Diese ist nur von den Normalkoordinaten  $Q_i$  abhängig. Es wird von kleinen Auslenkungen der Kerne um ihre Gleichgewichtslage ausgegangen, das Molekül befindet sich also in einem scharfen Minimum bezüglich dieses Potentials.

$U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}(\vec{Q})$  Dieser Term führt im Wesentlichen zu einer nicht nennenswerten Korrektur der potentiellen Energie. Sonstige Beiträge sind vernachlässigbar, so daß dieser Beitrag zum Hamilton-Operator nicht weiter berücksichtigt wird.

### 1.3 Die Entwicklung des Hamilton-Operators

Nachdem nun der Hamilton-Operator (1.1) vorliegt, gilt es, die Energieeigenwerte desselben zu bestimmen. Da in diesem Fall von einem scharfen Potentialminimum ausgegangen wird,

Mode	$\nu/\text{cm}^{-1}$
1 (s)	3330
2 (s)	2165
3 (s)	1254
4 (s)	810
5 (s)	535
6 (t)	1182
7 (t)	686
8 (t)	611
9 (t)	452
10 (t)	171

Tabelle 1.1: Die Energien der Normalmoden von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  [10]. Die Angabe (s) bzw. (t) kennzeichnet die nicht-entarteten bzw. zweifach entarteten Schwingungen ( $1 \text{ cm}^{-1} \hat{\approx} 30 \text{ GHz}$ ).

ist es sinnvoll, den Operator um dieses Minimum nach den Normalkoordinaten zu entwickeln. Es kann dann von einer raschen Konvergenz dieser Entwicklung ausgegangen werden, zu der lediglich die Entwicklung des inversen Trägheitstensors  $\mu_{\alpha\beta}$  und des Potentials  $V$  nötig ist. Explizit lauten diese Entwicklungen

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_k \left. \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right|_e Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left. \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right|_e Q_k Q_l + \dots, \quad (1.2)$$

und

$$V = \frac{1}{2} \sum_k \left. \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k^2} \right|_e Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k,l,m} \left. \frac{\partial^3 V}{\partial Q_k \partial Q_l \partial Q_m} \right|_e Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (1.3)$$

Der Index  $e$  steht dabei für den Gleichgewichtszustand des inversen Trägheitstensors und des Potentials. Bei der Entwicklung des Potentials ist zu berücksichtigen, daß um die Gleichgewichtslage entwickelt und die Schwingung als näherungsweise als harmonisch angenommen wird. Damit entfallen die ersten beiden Terme der Taylor-Entwicklung. Die gemischten quadratischen Terme sind durch die Definition der Normalkoordinaten identisch Null [11, S. 19ff].

Dieser so entwickelte Operator kann nun als

$$H_{vr} = \sum_{m,n} H_{mn} \quad (1.4)$$

angegeben werden, wobei der Index  $m$  die Exponentensumme in den Potenzprodukten der Vibrationsoperatoren  $Q_i$  und  $P_i$  bezeichnet, während  $n$  die Potenzsumme der reinen Rotationsoperatoren  $J_i$  bezeichnet.  $m$  wird als Vibrations- und  $n$  als Rotationsgrad bezeichnet. Die Terme  $H_{00}$  und  $H_{10}$  dieser Entwicklung fallen durch die Vernachlässigung des Termes  $U$  in (1.1) weg. Der Term  $H_{01}$  existiert nicht, wie sich aus (1.1) ersehen läßt. Durch die Wahl des molekülfesten Koordinatensystems, d.h. durch die Eckart-Bedingungen, entfällt  $H_{11}$  ebenfalls.

In dieser Notation lauten also die beiden niedrigsten Terme der Entwicklung  $H_{02}$  und  $H_{20}$ . Der erste beschreibt die Rotation des Moleküls in der Gleichgewichtskonfiguration mit den Rotationskonstanten (in Frequenzeinheiten)  $B_\alpha^e = \hbar/(4\pi)\mu_{\alpha\alpha}^e$

$$H_{02} = \sum_{\alpha} B_{\alpha}^e J_{\alpha}^2. \quad (1.5)$$

Da in dieser Arbeit mit  $\text{CF}_3\text{CCH}$  ein gestrecktes symmetrisches Kreiselmolekül untersucht wurde, wird bereits an dieser Stelle auf die Definition der drei Rotationskonstanten  $A, B, C$  mit  $A > B = C$  hingewiesen. Die Spektren von Molekülen vom Typ „prolate top“ sind in der Literatur über Molekülspektroskopie ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sollen lediglich die Energieeigenwerte  $E_r$  eines starren symmetrischen Kreisels dieses Typs wiedergegeben werden:

$$E_r = BJ(J+1) + (A-B)k^2. \quad (1.6)$$

Hierbei ist  $J$  die Drehimpuls- und  $k$  ( $= -J, -J+1, \dots, J-1, J$ ) die Projektionsquantenzahl der Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse des Moleküls. An dieser Stelle sei der Vollständigkeit halber auf die raumfeste Projektionsquantenzahl  $m$  hingewiesen, die bei der Diskussion der gemessenen Spektren keine Rolle spielt und deshalb im Folgenden nicht erwähnt wird.

In Gleichung (1.6) wird die in diesem Teil der vorliegenden Arbeit durchgängig verwendete Einheitenkonvention eingeführt. Es werden alle Drehimpulskomponenten  $J_\alpha$  in Einheiten von  $\hbar$  gemessen, alle Hamilton-Operatoren und darin auftauchende Parameter werden in der Frequenzeinheit Hz angegeben.

Ebenfalls zur niedrigsten Ordnung gehört  $H_{20}$ , welcher die  $3N-6$  harmonischen Normal-schwingungen mit den Kreisfrequenzen  $\omega_k$  beschreibt:

$$H_{20} = \frac{1}{4\pi} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2). \quad (1.7)$$

Hierbei sind  $q_k = \sqrt{\frac{\omega_k}{\hbar}} Q_k$  bzw.  $p_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$  dimensionslose, massegewichtete Vibrationskoordinaten.

Die Lösungen von  $H_{20}$  für nicht-entartete Schwingungen  $\nu_s$  sind in jedem Lehrbuch der Quantenmechanik zu finden. Der entsprechende Teiloperator lautet dann

$$H_{\nu_s} = \frac{1}{4\pi} \omega_s (p_s^2 + q_s^2) \quad (1.8)$$

und die Energieeigenwerte dieses Operators lauten

$$E_{\nu_s} = \frac{\omega_s}{2\pi} \left( \nu_s + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } \nu_s = 0, 1, 2, \dots \quad (1.9)$$

Die untersuchten Schwingungszustände  $\nu_{10} = 2, 3$  des  $\text{CF}_3\text{CCH}$  gehören zu einer zweifach entarteten Schwingung, d.h. der Teiloperator dieser Schwingung ist

$$H_{\nu_t} = \frac{\omega_t}{4\pi} (p_{t1}^2 + q_{t1}^2 + p_{t2}^2 + q_{t2}^2). \quad (1.10)$$

Hierbei steht der Index  $t$  für die zweifach entartete Schwingung. Die Lösung der Schrödinger-gleichung mit diesem Schwingungsoperator ist z.B. in [7, S. 57f] erläutert. Die Energieniveaus dieses auch als zweidimensionalen isotropen Oszillators bezeichneten Problems sind

$$E_{\nu_t} = \frac{\omega_t}{2\pi} (\nu_t + 1) \text{ mit } \nu_t = 0, 1, 2, \dots \quad (1.11)$$

Die Entartung führt auf eine zweite Quantenzahl  $\ell$ , von der die Energie nicht abhängt. Sie kann die Werte  $-\nu_t, -\nu_t+2, \dots, \nu_t-2, \nu_t$  annehmen.  $\ell$  ist die Quantenzahl des Schwingungsdrehimpulses, der durch die Entartung der Schwingung aus dem schwingungsinduzierten Drehimpuls  $\pi$  in Gleichung (1.1) resultiert.

Nachdem nun die Entwicklung des mit Gleichung (1.1) gegebenen Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators erfolgt ist, ist es geboten, die einzelnen Terme der Entwicklung (1.4) ihrer Größenordnung nach zu ordnen. Der Operator  $H_{20}$  liefert mit niedrigen Werten der Schwingungsquantenzahl  $\nu_t$  Beiträge, die nach Tabelle (1.1) und Gleichung (1.11) für die

Schwingung  $v_{10}$  von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  etwa in der Größenordnung einiger hundert Wellenzahlen liegen. Vergleicht man hiermit den Beitrag des Operators  $H_{02}$  nach Gleichung (1.6) für Werte von etwa  $J=50$  und  $k=10$  mit Rotationskonstanten von  $A \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $B \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , so wird deutlich, daß beide Operatoren in etwa den gleichen Beitrag liefern. Deshalb wird ein Schema mit einem Ordnungsparameter

$$o = m + n - 2 \quad (1.12)$$

gewählt, der den Rotations- und Vibrationsgrad mit gleichem Gewicht enthält.

Es liegt nun eine entwickelte Form von (1.1) vor, deren Terme nullter Ordnung nach dem gewählten Ordnungsschema  $H_{20}$  und  $H_{02}$  lauten. Die Lösungen der Eigenwertprobleme dieser beiden Operatoren sind mit (1.6) und (1.9) bzw. (1.11) bekannt.

Terme höherer Ordnung, die sowohl in  $v$  diagonal als auch außerdiagonale Beiträge haben, werden an dieser Stelle nicht explizit erwähnt. Sie ergeben sich direkt aus den Entwicklungen des effektiven Trägheitsmomentes und der potentiellen Energie [7, S. 138f].

## 1.4 Die Kontakttransformation des Hamilton-Operators

Zuerst soll in diesem Abschnitt die Methode der Kontakttransformation erläutert werden, die dann dazu dient, den Hamilton-Operator in eine Form zu bringen, die das entsprechende Eigenwertproblem einer Lösung zugänglich macht.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet allgemein

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (1.13)$$

Transformiert man nun den Hamilton-Operator mittels einer Kontakttransformation mit einem hermiteschen Operator  $S$

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS}, \quad (1.14)$$

so erkennt man sofort, daß für die ebenfalls transformierten Eigenzustände

$$|\tilde{\psi}\rangle = e^{iS} |\psi\rangle \quad (1.15)$$

die Schrödingergleichung in der Form

$$\tilde{H}|\tilde{\psi}\rangle = E|\tilde{\psi}\rangle \quad (1.16)$$

erfüllt ist. Die Operatorfunktion  $e^{iS}$  ist dabei definiert als

$$e^{iS} = 1 + iS - \frac{1}{2!}S^2 - \frac{i}{3!}S^3 + \frac{1}{4!}S^4 + \dots \quad (1.17)$$

Die Kontakttransformation eines Hamilton-Operators ändert also die Energieeigenwerte nicht. In einem ersten Schritt wird nun eine solche Kontakttransformation dazu genutzt, die Hamilton-Matrix in eine in der Schwingungsquantenzahl  $v$  diagonale Form zu bringen. Dies ist immer dann in einer im Rahmen der Meßgenauigkeit ausreichenden Form möglich, wenn der untersuchte Schwingungszustand energetisch isoliert von anderen Schwingungszuständen ist. Wie Tabelle 1.1 zeigt, ist dies im Falle des  $\text{CF}_3\text{CCH}$  für die niedrigste entartete Schwingung  $\nu_{10}$  für Quantenzahlen  $v_{10} \leq 2$  der Fall. Im Falle des im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersuchten Schwingungszustandes  $v_{10} = 3$  ist allerdings der Energiebeitrag der Schwingung energetisch nahe der einfach angeregten Schwingung  $\nu_5$ . Trotzdem wird bei der Analyse zu  $v_{10} = 3$  von einem isolierten Schwingungszustand ausgegangen, da die Kopplungswechselwirkung höherer Ordnung zugeschrieben werden kann.

Die genaue Form der Kontakttransformation des Hamilton-Operators zu einem in  $v$  diagonalen Operator soll hier nicht wiedergegeben werden. Es wird hier nur kurz die etwa in [7, Kap. III] angegebene Ableitung skizziert.

Wenn man den Hamilton-Operator mithilfe eines Ordnungsparameters  $\lambda$  in einer Reihe

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \quad (1.18)$$

darstellt, so kann man eine erste Kontakttransformation dieses Operators durchführen. Diese Transformation wird durch einen Operator  $\lambda S_1$  im Sinne von (1.14) vermittelt. Ordnet man den so erhaltenen Operator  $H^{(1)}$  nach Potenzen von  $\lambda$ , so erhält man

$$\begin{aligned} H_0^{(1)} &= H_0, \\ H_1^{(1)} &= H_1 + i[S_1, H_0], \\ H_2^{(1)} &= H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]], \end{aligned}$$

usw. .

Wie man sieht, können nun außerdiagonale Beiträge von  $H_1$  durch eine geeignete Wahl von  $S_1$  kompensiert werden, so daß der Operator  $H_1^{(1)}$  blockdiagonal ist.

In analoger Weise kann gezeigt werden, daß durch eine zweite Transformation mit  $\lambda^2 S_2$  auch Terme zweiter Potenz in  $\lambda$  lediglich diagonale Beiträge liefern. Im Prinzip kann man so bis zu einer beliebigen Ordnung weitere Transformationen durchführen. Allerdings gilt es immer, den gewünschten Grad der Approximation nicht aus den Augen zu verlieren. Dieser ist erreicht, wenn die gemessenen Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit mithilfe des bis zu einer bestimmten Ordnung blockdiagonalen Hamilton-Operators reproduziert werden.

Man erhält nach einer so ausgeführten Kontakttransformation einen für den untersuchten Schwingungszustand effektiven Hamilton-Operator. Dieser Operator, der in  $J$  ebenfalls diagonal ist, da der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße ist, kann nun noch maximal in  $k$  und  $\ell$  außerdiagonale Beiträge enthalten.

## 1.5 Die Terme des effektiven Hamiltonoperators

Die Kontakttransformation von (1.1) zu einem effektiven, in der Schwingungsquantenzahl  $v$  blockdiagonalen Operator ist von verschiedenen Autoren für symmetrische Moleküle mit  $C_{3v}$ -Symmetrie in angeregten Zuständen einer entarteten Schwingung mit teilweise etwas unterschiedlichen Notationen durchgeführt worden [7, Kap. 15][8]. Sie liefert Terme, die wiederum nach ihrem Rotations- bzw. Vibrationsgrad zu ordnen sind. Um nicht einen weiteren Index in die Schreibweise einzuführen, werden diese Terme hier ebenfalls mit  $H$  bezeichnet, was von nun an für den effektiven, blockdiagonalen Hamilton-Operator des angeregten Schwingungszustandes steht. Die einzelnen Terme, die in der Folge Berücksichtigung finden, lauten wie folgt [6, 12, 14, 15]. Grundsätzlich ist hier der effektive Hamilton-Operator nicht vollständig bis zu einer bestimmten Ordnung angegeben. Vielmehr sind nur jene Parameter eingeschlossen, die auch experimentell zugänglich waren, oder bei der noch zu erläuternden Reduktion des effektiven Hamilton-Operators bis  $v_t = 3$  eine Rolle spielen.

Nullte Ordnung:

$$\begin{aligned} H_{02} &= B\mathbf{J}^2 + (A - B)J_a^2 \\ H_{20} &= E_0 + \frac{\omega_t}{2\pi}\mathbf{v}_t \end{aligned}$$

Der Term  $H_{20}$  liefert bei der Untersuchung eines einzelnen Schwingungszustandes einen konstanten Beitrag  $E_0$  und wird in der Folge deshalb nicht weiter betrachtet.

Erste Ordnung:

$$H_{21} = -2A\zeta J_a \mathbf{l}_0$$

Zweite Ordnung:

$$\begin{aligned} H_{04} &= -D_J \mathbf{J}^4 - D_{JK} \mathbf{J}^2 J_a^2 - D_K J_a^4 \\ &\quad + \epsilon [J_+^3 + J_-^3, J_a]_+ \\ H_{22} &= 2q_{22} (\mathbf{l}_{+2} J_-^2 + \mathbf{l}_{-2} J_+^2) \\ &\quad + 2q_{12} [(\mathbf{l}_{+2} J_+ + \mathbf{l}_{-2} J_-), J_a]_+ \\ H_{40} &= g_0 \mathbf{l}_0^2 \end{aligned}$$

Dritte Ordnung:

$$\begin{aligned} H_{23} &= \eta_J \mathbf{J}^2 J_a \mathbf{l}_0 + \eta_k J_a^3 \mathbf{l}_0 \\ &\quad + d_t (J_+^3 + J_-^3) \mathbf{l}_0 \\ H_{41} &= 2q_{12}^l [\mathbf{l}_0, (\mathbf{l}_{+2} J_+ + \mathbf{l}_{-2} J_-)]_+ \end{aligned}$$

Vierte Ordnung:

$$\begin{aligned}
H_{06} &= H_J \mathbf{J}^6 + H_{JK} \mathbf{J}^4 J_a^2 + H_{KJ} \mathbf{J}^2 J_a^4 + H_K J_a^6 \\
&\quad + h_3 (J_+^6 + J_-^6) \\
&\quad + \epsilon_J \mathbf{J}^2 [J_+^3 + J_-^3, J_a]_+ + \epsilon_K [J_+^3 + J_-^3, J_a^3]_+ \\
H_{24} &= [(f_{22}^J \mathbf{J}^2 + 2f_{22}^K J_a^2), (\mathbf{l}_{+2} J_-^2 + \mathbf{l}_{-2} J_+^2)]_+ \\
&\quad + 2 [(f_{12}^J \mathbf{J}^2 J_a + f_{12}^K J_a^3), (\mathbf{l}_{+2} J_+ + \mathbf{l}_{-2} J_-)]_+ \\
&\quad + 2f_{42} (\mathbf{l}_{+2} J_+^4 + \mathbf{l}_{-2} J_-^4) \\
H_{42} &= (\gamma_{ll}^B \mathbf{J}^2 + (\gamma_{ll}^A - \gamma_{ll}^B) J_a^2) \mathbf{l}_0^2 \\
&\quad + f_{24} (\mathbf{l}_{+2}^2 J_+^2 + \mathbf{l}_{-2}^2 J_-^2) \\
&\quad + f_{14} [\mathbf{l}_{+2}^2 J_- + \mathbf{l}_{-2}^2 J_+, J_a]_+ \\
H_{60} &= f_{06} (\mathbf{l}_{+2}^3 + \mathbf{l}_{-2}^3)
\end{aligned}$$

Fünfte Ordnung:

$$\begin{aligned}
H_{25} &= \tau_J \mathbf{J}^4 J_a \mathbf{l}_0 + \tau_{JK} \mathbf{J}^2 J_a^3 \mathbf{l}_0 + \tau_K J_a^5 \mathbf{l}_0 \\
&\quad + \frac{1}{2} [(d_{tJ} \mathbf{J}^2 + 2d_{tK} J_a^2), (J_+^3 + J_-^3)]_+ \mathbf{l}_0 \\
H_{43} &= [(f_{12}^{lJ} \mathbf{J}^2 + 2f_{12}^{lK} J_a^2), (\mathbf{l}_0, \mathbf{l}_{+2})_+ J_+ + (\mathbf{l}_0, \mathbf{l}_{-2})_+ J_-]_+ \\
&\quad + f_{22}^{lK} [(\mathbf{l}_0, \mathbf{l}_{+2})_+ J_-^2 + (\mathbf{l}_0, \mathbf{l}_{-2})_+ J_+^2, J_a]_+ \\
H_{61} &= f_{14}^l [\mathbf{l}_{+2}^2 J_- + \mathbf{l}_{-2}^2 J_+, \mathbf{l}_0]
\end{aligned}$$

Sechste Ordnung:

$$\begin{aligned}
H_{26} &= [(f_{22}^{JJ} \mathbf{J}^4 + 2f_{22}^{JK} \mathbf{J}^2 J_a^2 + 2f_{22}^{KK} J_a^4), (\mathbf{l}_{+2} J_-^2 + \mathbf{l}_{-2} J_+^2)]_+ \\
&\quad + [(f_{42}^J \mathbf{J}^2 + 2f_{42}^K J_a^2), (\mathbf{l}_{+2} J_+^4 + \mathbf{l}_{-2} J_-^4)]_+ \\
H_{44} &= f_{44} (\mathbf{l}_{+2}^2 J_-^4 + \mathbf{l}_{-2}^2 J_+^4) \\
&\quad + \frac{1}{2} [(f_{24}^J \mathbf{J}^2 + 2f_{24}^K J_a^2), (\mathbf{l}_{+2}^2 J_+^2 + \mathbf{l}_{-2}^2 J_-^2)]_+ \\
H_{62} &= 2f_{22}^l [\mathbf{l}_{+2} J_-^2 + \mathbf{l}_{-2} J_+^2, \mathbf{l}_0^2]_+ \\
&\quad + f_{06}^J (\mathbf{l}_{+2}^3 + \mathbf{l}_{-2}^3) \mathbf{J}^2 + f_{06}^K (\mathbf{l}_{+2}^3 + \mathbf{l}_{-2}^3) J_a^2
\end{aligned}$$

Hierbei sind eine Reihe von Definitionen angewendet worden. So sind

$$[X, Y]_+ = XY + YX \quad \text{der Antikommutator,}$$

und

$$J_{\pm} = J_b \pm iJ_c \quad \text{die Drehimpuls – Leiteroperatoren.}$$

Die Leiteroperatoren  $J_{\pm}$  erniedrigen bzw. erhöhen die Quantenzahl  $k$  um eins:

$$J_+ |J, k\rangle = \sqrt{J(J+1) - k(k-1)} |J, k-1\rangle = F(J, k-1) |J, k-1\rangle$$

$$J_- |J, k\rangle = \sqrt{J(J+1) - k(k+1)} |J, k+1\rangle = F(J, k) |J, k+1\rangle.$$

Auf der rechten Seite der Gleichungen wurde die Funktion

$$F(J, k) = \sqrt{J(J+1) - k(k+1)} \quad (1.19)$$

eingeführt. Man beachte bei der Definition der Drehimpulsleiteroperatoren, daß die Vertauschungsrelationen in dem verwendeten molekülfesten rechtshändigen Koordinatensystem  $a, b, c$  im Gegensatz zum raumfesten System

$$J_a = -i[J_b, J_c] \quad \text{auch bei zyklischer Vertauschung von } a, b, c$$

lauten.

Die Leiteroperatoren des zweidimensionalen isotropen Oszillators, der mit (1.10) definiert wurde, lassen sich in allgemeiner Weise als

$$\mathcal{L}_{t,\varepsilon}^{\sigma} = \frac{1}{2} [(q_{t1} + i\varepsilon q_{t2}) - i\sigma (p_{t1} + i\varepsilon p_{t2})] \quad \text{mit } \varepsilon, \sigma = \pm 1$$

angeben [2]. Sie erhöhen die Quantenzahlen  $v_t$  und  $\ell$  um  $\sigma$  bzw.  $\varepsilon$ :

$$\mathcal{L}_{t,\varepsilon}^{\sigma} |v_t, \ell\rangle = \sqrt{\frac{v_t + \sigma\varepsilon\ell + \sigma + 1}{2}} |v_t + \sigma, \ell + \varepsilon\rangle. \quad (1.20)$$

Über diese Operatoren sind u.a. die Leiteroperatoren des Schwingungsdrehimpulsoperators  $\ell$  definiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_0 &= \mathcal{L}_{t,+}^+ \mathcal{L}_{t,-}^- - \mathcal{L}_{t,-}^+ \mathcal{L}_{t,+}^- \\ \mathbf{l}_{+2} &= \mathcal{L}_{t,+}^+ \mathcal{L}_{t,+}^- \\ \mathbf{l}_{-2} &= \mathcal{L}_{t,-}^- \mathcal{L}_{t,-}^+ \end{aligned} \quad (1.21)$$

Die Wirkung dieser Operatoren ist

$$\begin{aligned} \mathbf{l}_0 |v_t, \ell\rangle &= \ell |v_t, \ell\rangle \\ \mathbf{l}_{+2} |v_t, \ell\rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(v_t - \ell)(v_t + \ell + 2)} |v_t, \ell + 2\rangle = M(v_t, \ell) |v_t, \ell + 2\rangle \\ \mathbf{l}_{-2} |v_t, \ell\rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(v_t + \ell)(v_t - \ell + 2)} |v_t, \ell - 2\rangle = M(v_t, -\ell) |v_t, \ell - 2\rangle. \end{aligned}$$

Hierbei wurde

$$M(v_t, \ell) = \frac{1}{2} \sqrt{(v_t - \ell)(v_t + \ell + 2)} \quad (1.22)$$

definiert.

Man beachte, daß  $\mathbf{l}_0$  dem Operator des Schwingungsdrehimpulses entspricht. Ferner läßt sich mit (1.20) auch der Schwingungsoperator ausdrücken als

$$\mathbf{v}_t = \mathcal{L}_+^+ \mathcal{L}_-^- + \mathcal{L}_-^+ \mathcal{L}_+^-.$$

Damit bestimmt der Operator  $H_{20}$  die reine Energie der harmonischen Schwingung. Diese setzt sich aus einem Beitrag der Nullpunktsenergie und dem von der Schwingungsquantenzahl  $v_t$  abhängigen Teil zusammen.

Alle Parameter, die in den obigen Gleichungen definiert sind, sind grundsätzlich nicht unabhängig von dem Schwingungszustand, der untersucht wird.  $H_{22}$  enthält beispielsweise einen hier nicht explizit aufgeführten schwingungsabhängigen Beitrag für die Rotationskonstanten. Diese müssten eigentlich bezüglich der Schwingungsquantenzahl  $v_t$  in vollständiger Form mit

$$B = B^{(v_t)} = B_0 - \alpha_t v_t$$

angegeben werden. Hierbei ist  $B_0$  der Wert im Schwingungsgrundzustand.

Der Operator  $H_{42}$  liefert darüber hinaus einen von der Quantenzahl  $\ell^2$  abhängigen Beitrag zu den Rotationskonstanten, wie aus einem Vergleich des ersten Summanden von  $H_{42}$  mit  $H_{02}$  ersichtlich wird, wenn man die Vertauschbarkeit von Rotations- und Vibrationsoperatoren berücksichtigt. Die Rotationskonstanten sind also nicht nur von  $v_t$ , sondern auch vom Betrag der Quantenzahl des Schwingungsdrehimpulses  $\ell$  abhängig. Die Rotationskonstanten haben also insgesamt die Form

$$B^{(v_t, |\ell|)} = B_0 - \alpha_t v_t + \gamma_{II}^B \ell^2.$$

Aus den hier vorgestellten Messungen für jeweils einen Schwingungszustand können lediglich die zwei Größen  $(B_0 - \alpha_t v_t)$  und  $\gamma_{ll}^B$  direkt bestimmt werden. Die Kombination der Ergebnisse der Untersuchungen von  $v_{10} = 2$  bzw.  $v_{10} = 3$  liefert aber ebenfalls Information über  $\alpha_t$ .

Prinzipiell gilt das soeben für die Rotationskonstante  $B$  Gesagte für alle sog. Diagonalparameter. Dies sind die Parameter in jenen Termen, die einen Diagonalbeitrag zur Hamilton-Matrix liefern. So wie also der diagonale Beitrag  $B\mathbf{J}^2$  zum Operator  $H_{02}$  mit einem Beitrag der Form  $\gamma_{ll}^B \mathbf{J}^2 \mathbf{l}_0^2$  zum Operator  $H_{42}$  korrespondiert, gibt es in entsprechender Weise für alle oben aufgeführten Diagonalparameter entsprechende Beiträge zu Operatoren höherer Ordnung. Alle diese Beiträge sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die rechts genannten Operatoren sind also um entsprechende Terme, die jeweils  $\gamma$  enthalten, zu erweitern.

$$\begin{array}{ll}
H_{02} : B, A & \rightarrow H_{42} : \gamma_{ll}^B, \gamma_{ll}^A \\
H_{04} : D_J, D_{JK}, D_K & \rightarrow H_{44} : \gamma_{ll}^{D_J}, \gamma_{ll}^{D_{JK}}, \gamma_{ll}^{D_K} \\
H_{06} : H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K & \rightarrow H_{46} : \gamma_{ll}^{H_J}, \gamma_{ll}^{H_{JK}}, \gamma_{ll}^{H_{KJ}}, \gamma_{ll}^{H_K} \\
H_{21} : A\zeta & \rightarrow H_{61} : \gamma_{ll}^{A\zeta} \\
H_{23} : \eta_J, \eta_K & \rightarrow H_{63} : \gamma_{ll}^{\eta_J}, \gamma_{ll}^{\eta_K} \\
H_{25} : \tau_J, \tau_{JK}, \tau_K & \rightarrow H_{65} : \gamma_{ll}^{\tau_J}, \gamma_{ll}^{\tau_{JK}}, \gamma_{ll}^{\tau_K}
\end{array}$$

Außer dem Beitrag zum Operator  $H_{42}$  sind in den oben aufgeführten Operatoren diese Beiträge aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit erwähnt.

In analoger Weise führt auch  $H_{40}$  zu einem Beitrag zur Vibrationsenergie, der ebenfalls quadratisch von  $\ell$  abhängig ist.

## 1.6 Die effektive Hamilton-Matrix

Aus den einzelnen Termen des effektiven Hamilton-Operators lassen sich nun die Matrixelemente des Operators in der Produktbasis der Eigenzustände des zweidimensionalen, isotropen Oszillators (Quantenzahlen  $v_t$  und  $\ell$ ) und des starren symmetrischen Kreisels ( $J$  und  $k$ ) bestimmen. Die Basiszustände lauten also  $|J, k\rangle |v_t, \ell\rangle = |J, k, v_t, \ell\rangle$ . Da die hier vorgestellten Messungen sich immer auf jeweils einen Schwingungszustand beziehen, und weil es keine in  $J$  außerdiagonalen Beiträge gibt, da  $J$  weiterhin eine gute Quantenzahl ist, werden diese Basiszustände mit  $|J, k, \ell\rangle$  oder, in abkürzender Schreibweise, nur mit  $|k, \ell\rangle$  bezeichnet.

Die Diagonalelemente bis zur fünften Ordnung der Hamilton-Matrix sind

$$\begin{aligned}
\langle v_t, J, k, \ell | H_{20} + H_{40} + H_{02} + H_{04} + H_{06} + H_{21} + H_{23} + H_{25} | v_t, J, k, \ell \rangle = \\
g_{ll} \ell^2 + BJ(J+1) + (A-B)k^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)k^2 - D_K k^4 \\
+ H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)^2 k^2 + H_{KJ} J(J+1)k^4 + H_K k^6 \\
- 2A\zeta k\ell + \eta_J J(J+1)k\ell + \eta_K k^3\ell \\
+ \tau_J J^2(J+1)^2 k\ell + \tau_{JK} J(J+1)k^3\ell + \tau_K k^5\ell.
\end{aligned} \tag{1.23}$$

Bei den oben angegebenen Diagonalelementen ist zu berücksichtigen, daß alle angegebenen Parameter prinzipiell von  $v_t$  und  $|\ell|$  abhängig sind, wie im vorherigen Abschnitt erläutert wurde. Für alle Diagonalparameter lassen sich also für  $v_t = 2$  Werte für  $|\ell| = 0$  und  $|\ell| = 2$  bestimmen. Für  $v_t = 3$  sind Werte für  $|\ell| = 1$  und  $|\ell| = 3$  zu unterscheiden.

Der Term  $-2A\zeta k\ell$  führt dazu, daß die Entartung der Energieniveaus bezüglich des Vorzeichens von  $k$  aufgehoben wird. Unterschiedliche Vorzeichen des Produktes  $k\ell$  führen zu unterschiedlichen Energien. Dies wird als Corioliskopplung bezeichnet,  $\zeta$  entsprechend als Corioliskopplungskonstante. Zu beachten ist hier, daß im Schwingungszustand  $v_t = 2$  die Coriolisterme, also die Terme mit  $A\zeta$ ,  $\eta$  und  $\tau$ , für  $\ell = 0$  verschwinden.

Neben diesen Diagonaltermen sind eine Reihe von Außerdiagonalelementen zu berücksichtigen. Diese Wechselwirkungen verbinden verschiedene Elemente der zugrunde gelegten Basis. Dadurch mischen sie im Sinne einer Störungsrechnung diese Zustände und stören das durch (1.23) festgelegte Energieniveausystem.

Durch die von  $v_t$  und  $\ell$  abhängigen Normierungsfaktoren der Schwingungsleiteroperatoren (1.22) unterscheiden sich die Außerdiagonalelemente zwischen  $v_t=2$  und  $v_t=3$  in ihren Vorfaktoren. Dies gilt allerdings nur für in  $\ell$  außerdiagonale Terme, die auch als  $\ell$ -Typ-Wechselwirkungen bezeichnet werden. Für in  $\ell$  diagonale Terme, die sog.  $k$ -Typ-Wechselwirkungen, sind die Matrixelemente unabhängig vom Schwingungszustand.

Durch eine geeignete Phasenwahl sind die Außerdiagonalelemente reell [16]. Das trotzdem verbleibende Problem der Unbestimmbarkeit der Vorzeichens der Außerdiagonalelemente aus reinen Mikrowellenmessungen ist ebenfalls in [16] erörtert.

Die wichtigste dieser Wechselwirkungen ist die sog. ( $\Delta\ell = 2, \Delta k = 2$ )-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} & \langle v_t, J, k, \ell | H_{22} + H_{24} + H_{26} + H_{43} + H_{62} | v_t, J, k + 2, \ell + 2 \rangle = \\ & M(v_t, -[\ell + 2]) [q_{22} + f_{22}^J J(J + 1) + f_{22}^{JJ} J^2(J + 1)^2 + f_{22}^l (\ell^2 + (\ell + 2)^2) + f_{22}^{lK} (2k + 2)(2\ell + 2) \\ & + (f_{22}^K + f_{22}^{JK} J(J + 1)) [k^2 + (k + 2)^2] + f_{22}^{KK} [k^4 + (k + 2)^4]] \prod_{i=0}^1 F(J, k + i) \end{aligned} \quad (1.24)$$

Hierbei sind  $F(J, k)$  und  $M(v_t, \ell)$  die in (1.19) und (1.22) definierten Normierungsfaktoren der Leiteroperatoren.

Da nach (1.23) die Energieniveaus, für die  $\Delta k = 2$  und  $\Delta\ell = 2$  gilt, dicht beieinander liegen, wird im Sinne einer Störungsrechnung durch die (2,2)-Wechselwirkung eine relativ starke Verschiebung dieser beiden Niveaus gegenüber den Basisniveaus induziert. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, sind zwischen diesen Zuständen dipolerlaubte Übergänge möglich. Diese Übergänge liegen im i.Allg. im Mikrowellengebiet und bilden den größten Anteil der hier vorgestellten Messungen. Da für sie zusätzlich die Auswahlregel  $\Delta J = 0$  gilt, werden sie als direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge bezeichnet.

Die übrigen Wechselwirkungen stellen im Vergleich mit der (2,2)-Wechselwirkung lediglich kleine Beiträge dar. Wenn allerdings zwei Energieniveaus energetisch sehr dicht zusammen liegen, wird ihr Einfluß auf diese Niveaus verhältnismäßig groß. Dieses Phänomen der zufälligen Resonanzen wird später noch genauer erläutert.

Die übrigen Wechselwirkungen sind die (2,-1)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, J, k, \ell | H_{22} + H_{24} + H_{41} + H_{43} | v_t, J, k + 1, \ell - 2 \rangle = \\ & M(v_t, \ell - 2) [(q_{12} + f_{12}^J J(J + 1))(2k + 1) + f_{12}^K [k^3 + (k + 1)^3]] \\ & + [q_{12}^l + f_{12}^{lJ} J(J + 1) + f_{12}^{lK} [k^2 + (k + 1)^2]] (2\ell - 2) F(J, k), \end{aligned} \quad (1.25)$$

die (0,3)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, J, k, \ell | H_{04} + H_{06} + H_{23} + H_{25} | v_t, J, k + 3, \ell \rangle = \\ & [(\epsilon + \epsilon_J J(J + 1))(2k + 3) + \epsilon_K [k^3 + (k + 3)^3]] \\ & + \ell [d_t + d_{tJ} J(J + 1) + d_{tK} [k^2 + (k + 3)^2]] \prod_{i=0}^2 F(J, k + i), \end{aligned} \quad (1.26)$$

die (4,-2)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, J, k, \ell | H_{42} + H_{44} | v_t, J, k + 2, \ell - 4 \rangle = \\ & M(v_t, \ell - 4) M(v, \ell - 2) [f_{24} + f_{24}^J J(J + 1) + f_{24}^K [k^2 + (k + 2)^2]] \prod_{i=0}^1 F(J, k + i), \end{aligned} \quad (1.27)$$

die (2,-4)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \langle v_t, J, k, \ell | H_{24} + H_{26} | v_t, J, k + 4, \ell - 2 \rangle = \\ M(v_t, \ell - 2) [f_{42} + f_{42}^J J(J + 1) + f_{42}^K [k^2 + (k + 4)^2]] \prod_{i=0}^3 F(J, k + i), \end{aligned} \quad (1.28)$$

die (4,1)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \langle v_t, J, k, \ell | H_{42} + H_{61} | v_t, J, k + 1, \ell + 4 \rangle = \\ M(v_t, -[\ell + 4]) M(v_t, -[\ell + 2]) (f_{14}(2k + 1) + f_{14}^l(2\ell + 4)) F(J, k), \end{aligned} \quad (1.29)$$

die (0,6)-Wechselwirkung:

$$\langle v_t, J, k, \ell | H_{06} | v_t, J, k + 6, \ell \rangle = h_3 \prod_{i=0}^5 F(J, k + i), \quad (1.30)$$

die (4,4)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \langle v_t, J, k, \ell | H_{44} | v_t, J, k + 4, \ell + 4 \rangle = \\ M(v_t, -[\ell + 4]) M(v_t, -[\ell + 2]) f_{44} \prod_{i=0}^3 F(J, k + i), \end{aligned} \quad (1.31)$$

die (6,0)-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \langle v_t, J, k, \ell | H_{60} + H_{62} | v_t, J, k, \ell + 6 \rangle = \\ M(v_t, -[\ell + 6]) M(v_t, -[\ell + 4]) M(v_t, -[\ell + 2]) [f_{06} + f_{06}^J J(J + 1) f_{06}^K k^2]. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Die letzte Wechselwirkung ist durch  $\Delta\ell = 6$  nur für  $v_t = 3$  existent.

## 1.7 Symmetrie und Auswahlregeln

Die Eigenfunktionen des angewendeten Hamiltonoperators transformieren sich wie die irreduziblen Darstellungen der molekularen Symmetriegruppe des untersuchten Moleküls. Diese Darstellungen finden sich in der Charaktertafel der molekularen Symmetriegruppe  $C_{3v}$  in Tabelle (1.2). Aus den Charakteren der Darstellungen bezüglich der Einheitsoperation E ist ersichtlich daß es in diesem Fall zwei eindimensionale Darstellungen  $A_1$ ,  $A_2$  und eine zweidimensionale Darstellung E gibt. In Tab. (1.2) ist ebenfalls angegeben, daß die Projektion  $\mu_Z$  des Dipolmomentes auf die raumfeste Achse Z sich wie die Darstellung  $A_2$  transformiert. Dies ermöglicht, aus der allgemeinen Bedingung für das Nicht-Verschwinden des Übergangsdipolmatrixelementes  $\langle \psi_1 | \mu_Z | \psi_2 \rangle$ , nämlich seiner Invarianz gegenüber den Operationen der

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$\mu_z$
$A_2$	1	1	-1	$\mu_z, \lambda_{z_z}$
E	2	-1	0	$\mu_{x,y}, \lambda_{z_{x,y}}$

Tabelle 1.2: Die Charaktertafel der molekularen Symmetriegruppe  $C_{3v}(M)$ . In der rechten Spalte stehen große Indices für das raumfeste, kleine für das molekülfeste Koordinatensystem.  $\lambda$  bezeichnet den Richtungscosinus.

molekularen Symmetriegruppe, d.h.  $A_1 \subset \Gamma(\psi_1) \otimes \Gamma(\mu_z) \otimes \Gamma(\psi_2)$ , entsprechende Auswahlregeln zu formulieren. Sie lauten in allgemeinsten Form

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \text{ und } E \leftrightarrow E. \quad (1.33)$$

Die Anwendung dieser allgemeinen Formulierung auf die bereits erwähnten direkten  $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge setzt voraus, daß die rovibratorischen Energieniveaus in eindeutiger Weise benannt sind. Die Quantenzahl  $k$  ist hierzu nicht mehr geeignet, da sie u.a. durch das Auftreten der Drehimpulsleiteroperatoren im Hamiltonoperator keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Hougen konnte aber zeigen, daß in diesem Fall die Einführung der neuen Quantenzahl

$$G' = k - \ell \quad (1.34)$$

sinnvoll ist, da sich mit ihr bestimmte Auswahlregeln formulieren lassen [17]<sup>2</sup>. Die Energiezustände lassen sich nun mithilfe von  $G'$  bezüglich ihrer Symmetriespezies klassifizieren. Es gilt die Zuordnung für rovibratorische Zustände

$$\begin{aligned} G' = 3n \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots &\leftrightarrow A_1 + A_2 \\ G' \neq 3n &\leftrightarrow E. \end{aligned}$$

Eine Ausnahme bildet hierbei das Niveau mit  $k=\ell=0$ , welches nur  $A_1$ -Symmetrie aufweist. Neben  $\Delta J = 0, \pm 1$  und  $A_1 \leftrightarrow A_2$  bzw.  $E \leftrightarrow E$  lassen sich damit als weitere Auswahlregeln von Molekülen mit dreizähliger Symmetrieachse als

$$\Delta G' = 3n \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.35)$$

<sup>2</sup>Hougen selbst spricht von einer *convenient quantum number*. Es stellt sich die Frage, ob eine Quantenzahl bequem sein kann.

formulieren. Es sind also u.a. die Übergänge dipolerlaubt, die durch die (2,2)-Wechselwirkung nach (1.24) induziert werden, da in diesem Fall  $\Delta G' = 0$  gilt. Diese werden für  $\Delta J = 0$  als direkte  $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge bezeichnet.

Da in den in (1.23)-(1.32) angegebenen Matrixelementen die Quantenzahl  $k$  auftritt, wird diese weiterhin zur numerischen Berechnung der Energieniveaus aus der effektiven Hamiltonmatrix mit Hilfe einer Störungsrechnung benötigt. Deshalb werden die Energieniveaus auch weiterhin mit  $|v_t, J, k, \ell\rangle$  bezeichnet. Dabei werden konventionsgemäß die rovibratorischen Zustände nach dem Basiszustand mit dem größten Anteil benannt. Diese sinnvolle Methode versagt allerdings dann, wenn zwei Zustände bei starken Mischungen nahezu jeweils zu gleichen Teilen aus zwei bestimmten Basiszuständen gebildet werden. Dann ist die Benennung in obigem Sinne nicht mehr eindeutig und muss durch eine willkürliche Namensgebung erfolgen. Insbesondere kann es bei solchen starken Mischungen von zwei Basiszuständen dazu kommen, daß auch Übergänge beobachtbar werden, die den Auswahlregeln  $\Delta G' = 3n$  (mit  $n \neq 0$ ) genügen. Allgemein spricht man in nicht ganz korrekter Weise in solchen Fällen von *verbotenen* oder *störungserlaubten* Übergängen.

Bei der Benennung der Niveaus nach dem Basiszustand mit dem größten Anteil ist ferner zu beachten, daß jene Niveaus, die  $E$ -Symmetrie aufweisen (also jene mit  $G' \neq 3n$ ), lediglich durch das Produkt  $k\ell$  spezifiziert werden können, da in solchen Fällen die Niveaus  $|k, \ell\rangle$  und  $| -k, -\ell\rangle$  entartet sind. Das verwendete Programm `simfit` von P. Pracna (Prag) verwendet bei der Ein- und Ausgabe in solchen Fällen jene Kombinationen mit einem positiven Wert von  $k$ . Diese Bezeichnungsweise wird in dieser Arbeit übernommen.

Im Falle der  $A_1/A_2$ -Symmetrie von Zuständen ( $G' = 3n$ ) tritt eine solche Entartung nicht auf.

So existieren beispielsweise für  $k\ell = -2$  zwei Zustände, die i.Allg. energetisch verschieden sind, wobei das eine Niveaus zur  $A_1$ - das andere zur  $A_2$ -Symmetrie gehört. Eine alternative Symmetrieklassifizierung der Zustände zu  $A_+/A_-$ , die eine von  $J$  unabhängige relative Lage der beiden Energieniveaus spezifizieren, wurde von Bürger et al. [16] bezüglich der Definition der Eigenzustände modifiziert.

Hierbei korrespondiert  $A_+/A_-$  mit dem angegebenen Vorzeichen vor der Quantenzahl  $k$ . Einen Sonderfall stellen in dieser Hinsicht die Niveaus  $|0, \pm 3\rangle$  dar, bei denen sich die Sym-

metriebezeichnung  $A_+/A_-$  sich auf das vor der Quantenzahl  $\ell$  angegebene Vorzeichen bezieht. Für direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge gelten bezüglich der  $A_+/A_-$ -Nomenklatur entsprechende Auswahlregeln wie für die  $A_1/A_2$ -Nomenklatur.

## 1.8 Reduktion des effektiven Hamilton-Operators

In Abschnitt 1.5 sind die relevanten Terme des effektiven Hamilton-Operators zusammengestellt. Sie enthalten eine Reihe von Parametern, die die gemessenen Spektren in ausreichender Genauigkeit beschreiben. Beim Versuch, diese Parameter aus den Spektren zu bestimmen, kann es allerdings zu - nicht durch größere Datensätze aufzulösende - Korrelationen zwischen zu bestimmenden Parametern kommen, die eine eindeutige Bestimmung der Werte dieser Parameter nicht zulassen.

Der Grund hierfür ist, daß der effektive Hamilton-Operator  $H_{eff}$  sich mit einer weiteren Kontakttransformation zu einem sog. reduzierten Hamilton-Operator  $H_{red}$  überführen läßt. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Hamilton-Operatoren, die selbstverständlich identische Energieeigenwerte besitzen, lautet

$$H_{red} = e^{-iS_{red}} H_{eff} e^{iS_{red}} . \quad (1.36)$$

Der hermitesche Operator  $S_{red}$  ist nicht vollständig frei wählbar, sondern er muß eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Diese Anforderungen sind:

- Der reduzierte soll ebenso wie der effektive Hamilton-Operator blockdiagonal in der Schwingungsquantenzahl  $v$  sein.  $S_{red}$  muß also ebenfalls blockdiagonal bezüglich  $v$  sein.
- $H_{red}$  soll sich gemäß der Darstellung  $A_1$  der molekularen Symmetriegruppe  $C_{3v}(M)$  gegenüber Symmetrieoperationen transformieren. Daraus folgt, daß auch  $S_{red}$  sich ebenso verhalten muß.
- Aus der Forderung, daß bei einer Zeitumkehroperation  $t \rightarrow -t$  sich  $H_{red}$  in gleicher Weise verhält wie  $H_{eff}$ , folgt die Forderung, daß  $S_{red}$  das Vorzeichen bei der Zeitumkehr ändert, da sich das Vorzeichen rein imaginärer Größen bei dieser Transformation ändert [18, S. 141].

- $S_{red}$  enthält einen multiplikativen sog. Transformationsparameter  $\gamma$ , welcher gewisse Größenordnungen nicht überschreiten darf, da sonst die Konvergenz der Entwicklung von  $H_{red}$  nicht gewährleistet ist.

Diese Bedingungen erfüllen nur bestimmte Produkte der Rotations- und Vibrationsoperatoren [2]. Allerdings bleibt prinzipiell der soeben eingeführte Transformationsparameter  $\gamma$  im Rahmen der geforderten Größenordnung frei wählbar.

Der Transformationsoperator  $S_{red}$  kann in der gleichen Weise wie bereits der effektive Hamilton-Operator entwickelt werden (vgl. (1.4)).

Watson et al. [12] haben zunächst ursprünglich für einen einfach angeregten Zustand einer entarteten Schwingung von Molekülen mit  $C_{3v}$ -Symmetrie die folgenden Operatoren angegeben:

$$iS_{21} = s(l_{+2}J_+ - l_{-2}J_-) \quad (1.37)$$

$$iS_{03} = t(J_+^3 - J_-^3) \quad (1.38)$$

$$iS_{23} = u(l_{+2}J_+ - l_{-2}J_-)J^2 + v[l_{+2}J_+ - l_{-2}J_-, J_a^2]_+ + w[l_{+2}J_-^2 - l_{-2}J_+^2, J_a]_+ \quad (1.39)$$

$$iS_{05} = x(J_+^3 - J_-^3)J^2 + y[J_+^3 - J_-^3, J_a^2]_+ \quad (1.40)$$

$$iS_{24} = zl_0[J_+^3 - J_-^3, J_a]_+ \quad (1.41)$$

Zu diesen Operatoren fügten Sarka und Harder [14] jene Transformationsoperatoren hinzu, die durch das zusätzliche Auftreten bestimmter Operatoren für  $v_t = 2$  gegenüber  $v_t = 1$  zu berücksichtigen sind:

$$iS_{41} = o(l_{+2}^2J_- - l_{-2}^2J_+) \quad (1.42)$$

$$iS_{42} = p [[l_0, l_{+2}]_+ J_+ - [l_0, l_{-2}]_+ J_-, J_a]_+ + r[l_0, l_{+2}J_-^2 - l_{-2}J_+^2]_+ \quad (1.43)$$

Zu diesen insgesamt sieben Operatoren mit zusammen elf Transformationsparametern, die für  $v_t = 2$  zu berücksichtigen sind, sind keine weiteren für  $v_t = 3$  hinzuzufügen.

Die Anforderungen an die Größenordnungen der Transformationsparameter  $s$ ,  $t$ ,  $u$ , usw. wird über den Parameter  $\kappa = \sqrt{D/B} \approx 10^{-3}$  bestimmt, wobei  $B$  und  $D$  typische Werte

Parameter	D	Q	QD	L	LD	abhängig von
$\epsilon$	x	x		x		$t$
$d_t$	x		x		x	$s, t$
$q_{12}$		x	x			$s$
$q_{12}^l$				x	x	$s$
$\epsilon_J$	x	x		x		$t, x$
$d_t^J$	x		x		x	$s, t, u, x$
$f_{12}^J$		x	x			$s, t, u$
$f_{12}^{lJ}$				x	x	$s, u, o$
$\epsilon_k$	x	x	x	x	x	$t, y$
$d_t^K$	x	x	x	x	x	$s, t, v, w, y, z$
$f_{12}^K$	x	x	x	x	x	$s, t, v$
$\tau_K$	x	x	x	x	x	$s, t, v, w$
$f_{12}^{lK}$	x	x	x	x	x	$s, v, o, p$
$f_{22}^{lK}$	x	x	x	x	x	$s, t, w, o, r$
$f_{14}$	x	x	x	x	x	$s, o$
$f_{14}^l$	+	+	+	+	+	$s, o$

Tabelle 1.3: Verwendete Reduktionsschemata für  $v_t = 2$  und  $v_t=3$  und Abhängigkeiten der für die Reduktionstheorie relevanten Parameter von den Transformationsparametern. x bedeutet das Festhalten des Parameters auf den Wert Null sowohl für  $v_t=2$  als auch für  $v_t=3$ . Der Parameter  $f_{14}^l$  ist aufgrund seiner Vorfaktoren lediglich für  $v_t = 3$  zu berücksichtigen (+ in der Tabelle).

der Rotationskonstanten bzw. der quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten sind. Um die Konvergenz der Entwicklung von  $H_{red}$  zu gewährleisten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [12, 14]:

$$\begin{aligned}
s &\gg \kappa^2 \\
t, o &\gg \kappa^4 \\
u, v, w, p, r &\gg \kappa^6 \\
x, y, z &\gg \kappa^8
\end{aligned}$$

Eine Reihe der in (1.23) - (1.32) enthaltenen Parameter enthalten nun eine Abhängigkeit von den elf Transformationsparametern. Anhand eines einfachen Beispiels soll nun die prin-

zipielle Wirkungsweise der sog. Reduktionstheorie erläutert werden, die erklärt, warum sich auftretende Korrelationen u.U. durch Festlegung bestimmter Parameter auflösen lassen.

In der Tabelle 1.3 sind in den rechten Spalten die Abhängigkeiten eben jener Parameter von den Reduktionsparametern aufgeführt, die relevant im Rahmen der Reduktionstheorie für den Schwingungszustand  $v_t = 2$  bzw.  $v_t = 3$  sind. Die folgenden vier Parameter sind z.B. abhängig von den Reduktionsparametern  $s$  und  $t$ , diese Abhängigkeit wird durch den hochgestellten Index  $R$  verdeutlicht.

$$(q_{12})^R = q_{12} + \frac{1}{2}Fs \quad (1.44)$$

$$(d_t)^R = d_t + 2q_{22}s - 6A\zeta t \quad (1.45)$$

$$(\epsilon)^R = \epsilon + 3(A - B)t \quad (1.46)$$

$$(q_{12}^l)^R = q_{12}^l - \frac{1}{2}Gs \quad (1.47)$$

Hierbei wurde  $F = A - B + 2A\zeta$  verwendet<sup>3</sup>. Die ursprünglichen Größen  $q_{12}$ ,  $d_t$ ,  $\epsilon$  und  $q_{12}^l$  auf den rechten Seiten der obigen Gleichungen werden auch als *wahre Parameter* bezeichnet. Die vier sog. *reduzierten Parameter*  $(q_{12})^R$ ,  $(d_t)^R$ ,  $(\epsilon)^R$  und  $(q_{12}^l)^R$  hängen also neben den wahren Parametern lediglich von zwei Reduktionsparametern ab. Der Versuch, die Werte aller vier Parameter aus den gemessenen Spektren zu bestimmen, muß also mißlingen, da die Korrelation zwischen ihnen nicht aufzulösen ist. Nötig ist also eine Festsetzung von zwei der vier reduzierten Parameter auf einen willkürlichen Wert. Hierfür wird i.Allg. der Wert Null gewählt, dies wird als sog. *constraint* dieser Parameter bezeichnet. Im Folgenden ist mit dem Begriff „Festlegung“ immer das Festhalten eines Parameters auf den Wert Null gemeint. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich, wenn für bestimmte Parameter zuverlässige Werte etwa aus quantenchemischen Rechnungen verfügbar sind. Dann ist alternativ auch das Festsetzen dieser Parameter auf die so gewonnenen Werte möglich.

In jedem Fall gilt, daß beim Versuch, zwei geeignete der vier oben genannten Werte aus einem Fit zu bestimmen, die Reduktionsparameter  $s$  und  $t$  festgelegt sind.

Je nach Wahl der festgelegten Parameter spricht man von verschiedenen Reduktionen des effektiven Hamilton-Operators. Es können also in diesem Beispiel fünf Reduktionen gewählt

---

<sup>3</sup>Traditionsgemäß wird diese Größe unglücklicherweise mit demselben Buchstaben bezeichnet wie der Normierungsfaktor der Drehimpulsleiteroperatoren (1.19).

werden:

$$\begin{aligned}
\text{Q – Reduktion :} & \quad (q_{12})^Q = 0 \quad \text{und} \quad (\epsilon)^Q = 0 \quad [13], \\
\text{D – Reduktion :} & \quad (d_t)^D = 0 \quad \text{und} \quad (\epsilon)^D = 0 \quad [13], \\
\text{QD – Reduktion :} & \quad (q_{12})^{QD} = 0 \quad \text{und} \quad (d_t)^{QD} = 0 \quad [21]. \\
\text{L – Reduktion :} & \quad (\epsilon)^L = 0 \quad \text{und} \quad (q_{12}^l)^L = 0 \quad [14], \\
\text{LD – Reduktion :} & \quad (d_t)^{LD} = 0 \quad \text{und} \quad (q_{12}^l)^{LD} = 0 \quad [14].
\end{aligned}$$

Wie man sehr leicht aus (1.44) bis (1.47) ableiten kann, gelten für die so ermittelten Werte  $(d_t)^Q$ ,  $(q_{12})^D$ ,  $(\epsilon)^{QD}$  und  $q_{12}^l$  bestimmte Beziehungen. So müssen die Gleichungen

$$\begin{aligned}
(q_{12})^D &= -\frac{F}{4q_{22}}(d_t)^Q, \\
(\epsilon)^{QD} &= \frac{A-B}{2A\zeta}(d_t)^Q, \\
(q_{12}^l)^D &= \frac{G}{4q_{22}}(d_t)^L, \\
(\epsilon)^{LD} &= \frac{A-B}{2A\zeta}(d_t)^L,
\end{aligned}$$

erfüllt sein. Mit solchen sog. Äquivalenzrelationen kann man die Reduktionstheorie verifizieren und die innere Konsistenz eines Datensatzes prüfen. Natürlich sollten dabei die gemessenen Spektren durch die Parametersätze jeder Reduktion in gleicher Güte reproduziert werden. Neben der Erfüllung der angesprochenen Äquivalenzrelationen ist also die Reproduktion der Spektren mit vergleichbareren Standardabweichungen eine Forderung an sog. *unitär äquivalente Parametersätze*.

In analoger Weise werden nun weiterhin in den fünf Reduktionen die Transformationsparameter  $u$  und  $x$  durch die geeignete Festlegung von zwei geeigneten der vier Parameter  $f_{12}^J$ ,  $d_t^J$ ,  $\epsilon_J$  und  $f_{12}^{lJ}$ , welche die  $J$ -Abhängigkeiten der entsprechenden Wechselwirkungsterme beschreiben, bestimmt.

In allen fünf Reduktionen für die Schwingungszustände  $v_t = 2$  und  $v_t = 3$  wird  $f_{14}$  durch geeignete Wahl von  $o$  festgelegt. Der Vorfaktor des hierzu korrespondierenden Parameters  $f_{14}^l$  der (4,1)-Wechselwirkung (1.29) ist allerdings für  $v_t = 2$  identisch Null. Daher ist dieser Parameter lediglich für  $v_t = 3$  zu bestimmen, wie es durch das Symbol + in Tab. 1.3 symbolisiert ist.

Bis jetzt sind durch die ausgewählten Festlegungen von Parametern in der  $Q$ ,  $D$ ,  $QD$ ,  $L$  oder  $LD$ -Reduktion die Reduktionsparameter  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $x$  und  $o$  festgelegt worden.

Die verbleibenden sechs Reduktionsparameter ergeben sich für alle fünf Reduktionen aus der Festlegung der sechs Parameter  $\epsilon_k$ ,  $d_t^K$ ,  $f_{12}^K$ ,  $\tau_K$ ,  $f_{12}^{lK}$  und  $f_{22}^{lK}$ .

Wie man anhand der Tabelle 1.3 sehen kann, sind also in allen Reduktionen jeweils elf Parameter festgelegt, um die Werte der elf Reduktionsparameter eindeutig zu bestimmen und Korrelationsprobleme zu verhindern.

Es gibt natürlich neben den oben genannten Größen noch weitere Parameter, die von bestimmten Reduktionsparametern abhängen. Diese Parameter sind also abhängig von der gewählten Reduktion. Für sie lassen sich in ähnlicher Weise wie oben ausgeführt Äquivalenzrelationen herleiten. Die explizite Rechnung hierzu soll hier nicht angegeben werden, es sei auch in diesem Punkt auf [12] und [14] verwiesen.

Abschließend muß noch erwähnt werden, daß die Anwendung einer Reduktion wegen der Vorfaktoren der Reduktionsparameter scheitern kann. So kann nach (1.44) z.B.  $(q_{12})^R$  für sehr kleine Werte von  $F = A - B + 2A\zeta$  nicht durch eine geeignete Wahl von  $s$  auf Null festgelegt werden, da  $s$  sonst die erlaubte Größenordnung überschreitet. In solchen Fällen scheitern also beispielsweise die  $Q$ - und die  $QD$ -Reduktion. Im Falle des untersuchten Moleküls  $\text{CF}_3\text{CCH}$  waren allerdings bei der Analyse der gemessenen  $\ell$ -Typ-Resonanz-Spektren der Schwingungszustände  $v_{10} = 2$  und  $v_{10} = 3$  Probleme diesbezüglich nicht zu berücksichtigen.

## 1.9 Aufnahme der Spektren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Frequenzen von etwa 650  $\ell$ -Typ-Resonanzübergängen von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  in den Schwingungszuständen  $v_{10} = 2$  und  $v_{10} = 3$  bestimmt. Zusätzlich wurden im Schwingungszustand  $v_{10} = 2$  die Rotationsübergänge  $J + 1 \leftarrow J$  mit  $J = 1, 2$  und im Schwingungszustand  $v_{10} = 3$  mit  $J = 1, 2, 3$  gemessen. Auf die Auswertung von  $J = 4 \leftarrow 3$  für  $v_{10} = 2$  wurde wegen der außerordentlich hohen Liniendichte der Spektren verzichtet.

Genutzt wurden zwei Fourier-Transform Spektrometer im Bereich 8-17 GHz [19] und 18-

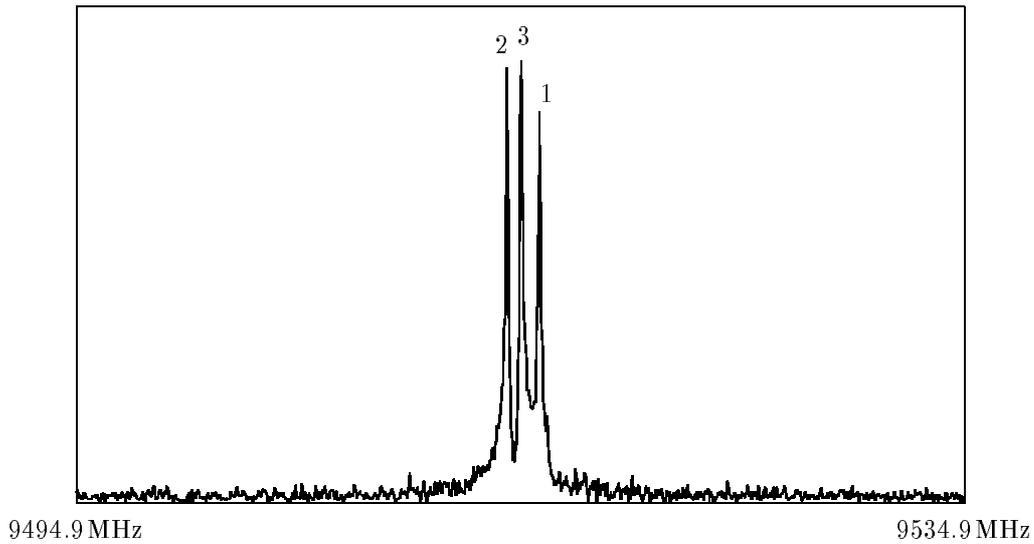


Abbildung 1.1: Beispiel eines aufgenommenen Spektrums. Erläuterungen s. Text.

26.5 GHz [20]. Gemessen wurde jeweils an einer molekularen Probe von etwa 2 mTorr bei Raumtemperatur. Die Abtastrate des molekularen Signals in der Zeitdomäne betrug 10 ns, die Aufnahmetiefe i.Allg. 1024 Datenpunkte.

$\text{CF}_3\text{CCH}$  ist in für spektroskopische Zwecke ausreichender Reinheit käuflich erhältlich. Es wurde eine von der Firma *Fluorochem* gelieferte Probe verwendet.

Stellvertretend für die gemessenen Spektren ist in Abb. 1.1 eine Aufnahme bei einer Polarisationsfrequenz von 9514.9 MHz gezeigt. Die drei hieraus bestimmten Frequenzen konnten drei  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergängen zugeordnet werden, die zufälligerweise zu  $v_{10} = 1, 2, 3$  gehören. Diese sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

$$\begin{array}{llll}
 1 : & |v_{10} = 1, J = 49, k = 1, \ell = -1\rangle & \leftarrow & |1, 49, 3, 1\rangle & 9515.767 \text{ MHz} & [1] \\
 2 : & & & |2, 39, 9, 2\rangle & \leftarrow & |2, 39, 7, 0\rangle & 9514.2983 \text{ MHz} \\
 3 : & & & |3, 33, 18, 3\rangle & \leftarrow & |3, 33, 16, 1\rangle & 9514.9182 \text{ MHz}
 \end{array}$$

Die Frequenzangaben und die hier nicht wiedergegebenen Fehlerangaben stammen jeweils aus einem sog. Decay-Fits des in der Zeitdomäne aufgenommenen Signals.

Alle gemessenen Frequenzen aus dem Mikrowellenbereich sind im Anhang dieser Arbeit aufgelistet.

## 1.10 Struktur der direkten $\ell$ -Typ-Resonanz-Spektren

### G-Banden-Struktur

Zum qualitativen Verständnis der allgemeinen Struktur der aufgenommenen Spektren ist es ausreichend, lediglich die Diagonalelemente der Hamilton-Matrix bis zur ersten Ordnung und als einzigen außerdiagonalen Beitrag die  $(\Delta\ell = 2, \Delta k = 2)$ -Wechselwirkung nach (1.24) zu berücksichtigen.

Zur Erklärung der Frequenzen von direkten  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergängen ergeben sich dann einfache Untermatrizen der Hamilton-Matrix für  $v_t = 2$ , die die Basiszustände  $|k - 2, -2\rangle$ ,  $|k, 0\rangle$  und  $|k + 2, 2\rangle$  verbinden:

$$\begin{pmatrix} Dia. & Q_{22} & \\ Q_{22} & Dia. & Q_{22} \\ & Q_{22} & Dia. \end{pmatrix}.$$

In dieser symbolischen Schreibweise steht *Dia.* für die diagonalen Matrixelemente nach (1.23):

$$Dia. \hat{=} g_{ll}\ell^2 + BJ(J+1) + (A-B)k^2 - 2A\zeta k\ell, \quad (1.48)$$

und  $Q_{22}$  für die Terme niedrigster Ordnung der  $(2,2)$ -Wechselwirkung nach (1.24):

$$Q_{22} \hat{=} \sqrt{8}q_{22} F(J, k) F(J, k+1).$$

Die analoge Matrix für den Schwingungszustand  $v_t = 3$  mischt die Basiszustände  $|k - 3, -3\rangle$ ,  $|k - 1, -1\rangle$ ,  $|k + 1, 1\rangle$  und  $|k + 3, 3\rangle$  und lautet in obiger Schreibweise

$$\begin{pmatrix} Dia. & Q_{22} & & \\ Q_{22} & Dia. & Q_{22} & \\ & Q_{22} & Dia. & Q_{22} \\ & & Q_{22} & Dia. \end{pmatrix}$$

mit  $Q_{22} \hat{=} M(v_t = 3, -[\ell + 2]) q_{22} F(J, k) F(J, k+1)$ .

Wenn man nun die noch einzuführenden  $A_1/A_2$ -Aufspaltungen mit Ausnahme des Falles  $G' = 0$  gänzlich vernachlässigt, so gilt, daß für alle drei bzw. vier Basiszustände dieser

Untermatrizen der Hamilton-Matrix der Wert der Quantenzahl  $G = |G'|$  derselbe ist. Prinzipiell sind also sämtliche Übergänge zwischen diesen Niveaus auf Grund der Mischung der beteiligten Basisvektoren möglich.

Für  $k = \ell, \ell + 1, \ell + 2, \dots$  ergeben sich für  $v_t = 2$  drei mögliche Übergangstypen:

$\Delta k = \Delta \ell = 2$	$\Delta k = \Delta \ell = 4$
$ k + 2, 2\rangle \leftrightarrow  k, 0\rangle$	$ k + 2, 2\rangle \leftrightarrow  k - 2, -2\rangle$
$ k, 0\rangle \leftrightarrow  k - 2, -2\rangle$	

Die verschiedene Typen von Übergängen lassen sich also entsprechend der beiden beteiligten Werte von  $\ell$  unterscheiden.

Entsprechend gibt es für  $v_t = 3$  sechs mögliche Übergangstypen:

$\Delta k = \Delta \ell = 2$	$\Delta k = \Delta \ell = 4$	$\Delta k = \Delta \ell = 6$
$ k - 1, -1\rangle \leftrightarrow  k - 3, -3\rangle$	$ k + 1, 1\rangle \leftrightarrow  k - 3, -3\rangle$ $ k + 3, 3\rangle \leftrightarrow  k - 1, -1\rangle$	$ k + 3, 3\rangle \leftrightarrow  k - 3, -3\rangle$
$ k + 1, 1\rangle \leftrightarrow  k - 1, -1\rangle$		
$ k + 3, 3\rangle \leftrightarrow  k + 1, 1\rangle$		

Für kleine Werte der Drehimpulsquantenzahl  $J$  ist die Funktion  $F(J, k)$  nach ihrer Definition (1.19) klein, so daß in solchen Fällen im Wesentlichen die Diagonalmatrixelemente das Energieniveauschema bestimmen, welches aus obigen Matrizen resultiert. Für größere Werte von  $J$  wird dann der Einfluß der Außerdiagonalelemente auf die Spektren immer entscheidender. Es werden deshalb folglich die beiden Grenzfälle - alleinige Berücksichtigung der Diagonalelemente für kleine  $J$ -Werte und alleinige Berücksichtigung der Außerdiagonalelemente für große  $J$ -Werte - in der Folge getrennt betrachtet.

Bei Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente ergeben sich für einen  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergang des Typs

$$|k + \Delta, \ell + \Delta\rangle \leftrightarrow |k, \ell\rangle$$

(mit  $k = \ell, \ell + 1, \ell + 2, \dots$  und  $\Delta = 2, 4, 6$ ) die Übergangsfrequenzen nach (1.23) zu

$$\begin{aligned} \nu &= \left| 2\Delta(A - B - A\zeta)(k + \Delta/2) + 2\Delta(g_u - A\zeta)(\ell + \Delta/2) \right| \\ &= \left| \underbrace{2\Delta(A - B - A\zeta)}_{\text{Abstand der Banden}} G' + \underbrace{2\Delta(A - B - 2A\zeta + g_u)}_{\text{Bandenursprung}}(\ell + \Delta/2) \right|. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Der Bandenursprung bezeichnet die Frequenz für  $G' = k - \ell = 0$ . Bemerkenswert ist, daß für den Fall  $\ell + \Delta/2 = 0$  dieser bei 0 MHz liegt. Dies ist für  $v_t = 2$  für Übergänge des Typs  $\ell = 2 \leftrightarrow -2$  der Fall. Für  $v_t = 3$  ergibt sich ein solcher Fall für die Übergänge  $\ell = 1 \leftrightarrow -1$  und  $\ell = 3 \leftrightarrow -3$ .

Für  $G' = 1$  erhält man eine Frequenz, die dem Betrage nach um einen Abstand  $2\Delta|A-B-A\zeta|$  gegenüber dem Bandenursprung verschoben ist. Für höhere Werte von  $G'$  gilt entsprechendes. Es sind nun generell zwei Fälle zu unterscheiden:

Es gibt erstens Typen von Übergängen, die, ausgehend vom Bandenursprung, mit wachsendem  $G'$  zunächst fallende Frequenzen aufweisen und erst ab einem bestimmten Wert von  $G'$  monoton mit  $G'$  wachsen.

Der zweite Typ von Übergängen weist schon ab dem Bandenursprung immer höhere Frequenzen für höher werdende Werte von  $G'$  auf, wobei der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten von  $G'$  auf der Frequenzachse immer konstant bleibt.

Zu welchem der beiden Fälle ein bestimmter Typ von Übergängen gehört, hängt nach (1.49) vom Vorzeichen des Verhältnisses

$$\frac{(A - B - 2A\zeta + g_u)(\ell + \Delta/2)}{(A - B - A\zeta)}$$

ab. Für  $\text{CF}_3\text{CCH}$  gilt ungefähr

$$\begin{aligned} A - B - A\zeta &\approx -500 \text{ MHz} \\ A - B - 2A\zeta + g_u &\approx 4500 \text{ MHz} . \end{aligned}$$

Mit diesen Werten ließe sich nun das Verhalten der verschiedenen Übergangstypen erklären. Hierauf wird aber an dieser Stelle verzichtet, da alle Fälle sich im Prinzip aus (1.49) ergeben. Exemplarisch soll deshalb hier nur auf Abbildung 1.2 hingewiesen werden, in der das Verhalten der Banden der Übergänge vom Typ  $|v_t = 2, k + 2, 2\rangle \leftrightarrow |v_t = 2, k, 0\rangle$  zu erkennen ist. Deutlich ist der hier vorliegende Fall zu erkennen, daß zunächst für größere Werte von  $G = |G'|$  die Banden bei kleineren Frequenzen liegen, um dann ab einem bestimmten Wert von  $G$  dieses Verhalten umzukehren.

Ausgehend von den oben diskutierten Frequenzen eines bestimmten Übergangstyps mit einem festen Wert von  $G'$  für sehr kleine Werte von  $J$  bilden sich nun für höhere  $J$ -Werte auf Grund des immer stärkeren Einflusses der (2,2)-Wechselwirkung sog. Banden. Trotz des kleinen Wertes des führenden Parameters der (2,2)-Wechselwirkung  $|q_{22}| \approx 1$  MHz wirkt sich dieser Einfluß wegen der Faktoren  $F(J, k)F(J, k + 1)$  nach (1.24) immer mehr auf den Verlauf dieser Banden aus. Entscheidend ist hier, daß man für  $J > 30$  und nicht zu große Werte von  $k$  diesen Faktor nach (1.19) etwa mit

$$F(J, k)F(J, k + 1) \approx J^2$$

abschätzen kann.

In einem sog. Fortrat-Diagramm, in dem die Quantenzahl  $J$  gegen die Übergangsfrequenzen für verschiedene Werte von  $G$  aufgetragen ist, sind für die verschiedenen oben diskutierten Übergangstypen diese Banden zu erkennen. Wegen der näherungsweise quadratischen Abhängigkeit des Außerdiagonalelementes der (2,2)-Wechselwirkung von  $J$  ergeben sich parabelartige Verläufe. Diese jeweils zu verschiedenen Werten von  $G = |G'|$  gehörigen Banden verhalten sich bezüglich ihrer Abhängigkeit von  $G$  in ähnlicher Weise, wie oben für kleine Werte von  $J$  diskutiert wurde.

Abbildung 1.2 zeigt ein solches Fortrat-Diagramm für einen Teil der gemessenen Frequenzen des diskutierten Typs von Übergängen  $|v_t = 2, k + 2, 2\rangle \leftrightarrow |v_t = 2, k, 0\rangle$ . Gut zu erkennen sind die Banden mit verschiedenen Werten von  $G$  und der soeben erklärte parabelartige Verlauf der Serien in dieser Auftragung. Ebenfalls ist in dieser Abbildung die diskutierte Tatsache zu erkennen, daß für diesen Übergangstyp bis zu einem bestimmten Wert von  $G$  Serien mit höheren Werten von  $G$  jeweils bei niedrigeren Frequenzen liegen, und danach sich dieser Zusammenhang umkehrt.

Angemerkt sei allgemein zu solchen Fortrat-Diagrammen, daß die Verbindung zweier Punkte in diesen Diagrammen wegen der Diskontinuität der Quantenzahlen lediglich der Übersichtlichkeit dient und keine physikalische Bedeutung hat.

Entsprechende Fortrat-Diagramme für Übergänge mit  $\Delta k = \Delta \ell > 2$  weichen von denjenigen mit  $\Delta k = \Delta \ell = 2$  in zwei Punkten ab. Als Beispiel hierzu ist in Abbildung 1.3 das entsprechende Fortrat-Diagramm eines Teils der gemessenen Frequenzen für den Übergangstyp

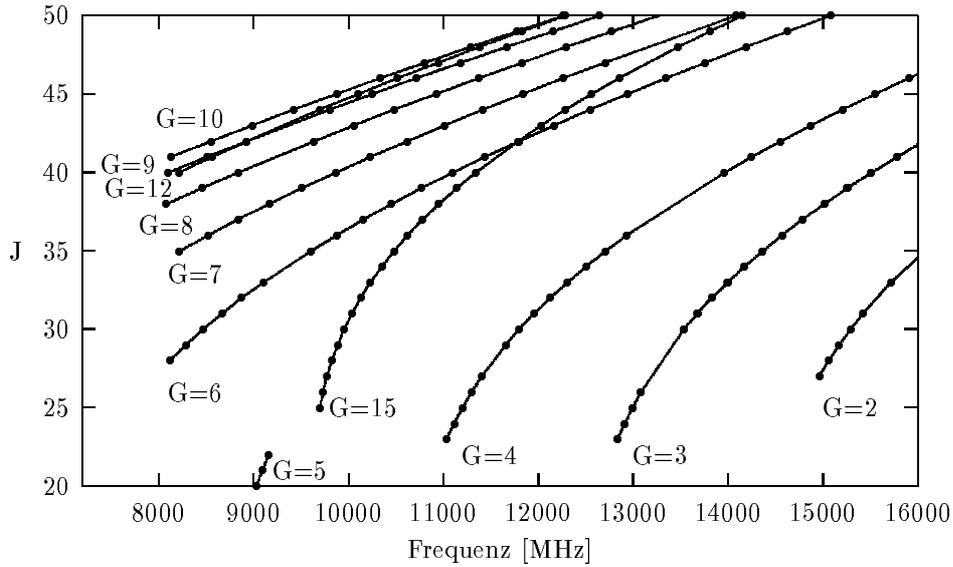


Abbildung 1.2: Fortrat-Diagramm eines Teils der gemessenen Übergänge vom Typ  $|v_t = 2, k + 2, 2\rangle \leftrightarrow |v_t = 2, k, 0\rangle$ . Lücken ergeben sich in den Banden ausschließlich aus experimentellen Gründen. Es ist  $G = |G'|$ .

$|v_t = 3, k + 4, 3\rangle \leftrightarrow |v_t = 3, k, -1\rangle$  dargestellt. Erstens ist der Zusammenhang zwischen der Frequenz und  $J$  in einer bestimmten  $G$ -Serien hier nicht mehr rein monoton. Dies liegt daran, daß im Gegensatz zu Übergängen mit  $\Delta k = \Delta \ell = 2$  in diesem Fall die beiden hauptsächlich beteiligten Basiszustände nicht direkt über die (2,2)-Wechselwirkung gekoppelt sind, sondern gewissermaßen über zwei dieser Wechselwirkungsmatrixelemente. Zweitens liegen grundsätzlich die Parabeln, die Serien mit einem bestimmten Wert von  $G$  bei vergleichbaren Frequenzen bilden, für  $\Delta \ell = 4$  bei höheren Werten von  $J$  als für  $\Delta \ell = 2$ . Dies ist damit zu erklären, daß nach (1.49) der energetische Abstand der beiden durch  $\Delta \ell = 4$  getrennten Niveaus schon durch den diagonalen Beitrag bereits höher ist als für  $\Delta \ell = 2$ . Da im Rahmen einer Störungsrechnung das Verhältnis von diagonalen und außerdiagonalen Beiträgen entscheidenden Einfluß hat, macht sich der außerdiagonale Beitrag der (2,2)-Wechselwirkung in diesem Falle erst bei höheren Werten von  $J$  in ähnlicher Weise im Fortrat-Diagramm bemerkbar wie bei  $\Delta \ell = 2$ -Übergängen.

### $A_1/A_2$ -Aufspaltungen

Wie im Abschnitt über *Symmetrie und Auswahlregeln* bereits angemerkt, gibt es für einen

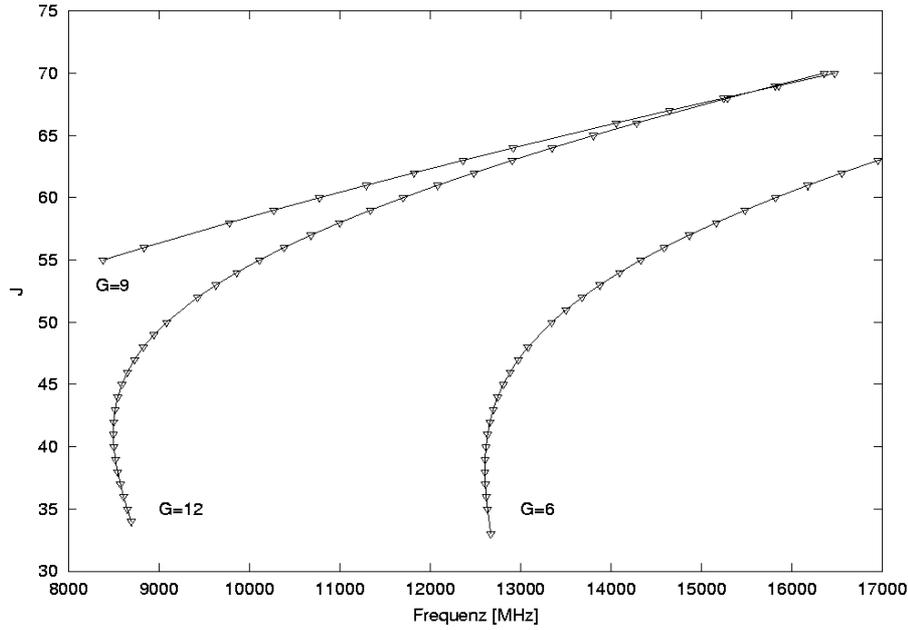


Abbildung 1.3: Fortrat-Diagramm für Übergänge  $|v_t = 3, k + 4, 3\rangle \leftrightarrow |v_t = 3, k, -1\rangle$ . Erläuterungen s. Text.

festen Wert von  $J$  für jeden Wert von  $G = |G'| = |k - \ell| = 3n$  zwei unterschiedliche Niveaus  $|\pm k, \pm \ell\rangle$  mit  $A_1/A_2$ -Symmetrie. Durch die (2,2)-Wechselwirkung in Zusammenarbeit mit den außerdiagonalen  $\Delta G = 0, 6$ -Matrixelementen sind diese Niveaus auch energetisch unterschiedlich.

Wegen dieses Energieunterschiedes sind zwischen den beteiligten Niveaus Übergänge möglich. Auch diese Übergänge liegen u.U. im Mikrowellengebiet und sind teilweise ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit gemessen worden.

Als besonders einfache Beispiele von Übergängen diesen Typs seien hier allgemein die Übergänge zwischen je zwei Niveaus mit  $G = 0$  erwähnt:

$$|2, 2\rangle \leftrightarrow |-2, -2\rangle \text{ (für } v_t = 2\text{)}$$

$$|1, 1\rangle \leftrightarrow |-1, -1\rangle \text{ (für } v_t = 3\text{)}$$

$$|3, 3\rangle \leftrightarrow |-3, -3\rangle \text{ (für } v_t = 3\text{)}$$

Der zweite angegebene Typ von Übergängen wird auch als  $\ell$ -type-doubling Übergang bezeichnet.

Entsprechende Übergänge gibt es auch für  $G = 3n$  mit  $n \neq 0$ . Die direkten  $\ell$ -Resonanz-Übergänge weisen auf Grund der  $A_1/A_2$ -Aufspaltung u.U. im Spektrum Aufspaltungen auf. So sind z.B. für  $v_t = 2$  und  $G = 3$  für  $J = 23 - 64$  jeweils die zwei Übergänge

$$\begin{aligned} |5, 2\rangle &\leftrightarrow | -3, 0\rangle \\ &\text{und} \\ | -5, -2\rangle &\leftrightarrow | 3, 0\rangle \end{aligned}$$

gemessen worden. Die Differenz der beiden Frequenzen dieser Übergänge ist allerdings klein gegenüber den absoluten Frequenzen. So ist dieser Effekt auf die ( $G=3$ )-Bande in Abb. 1.2 nicht zu erkennen.

Allgemein nehmen diese sog.  $A_1/A_2$ -Aufspaltungen mit zunehmendem  $G$  ab und mit größerem  $J$  zu.

## 1.11 Der Schwingungszustand $v_{10} = 2$

### Datensätze

Die Zahl der im Rahmen dieser Arbeit zum Schwingungszustand  $v_{10} = 2$  gemessenen Übergangsfrequenzen von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  ist in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Rotationsübergänge ( $\Delta J = 1$ )	16 Frequenzen
direkte $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta \ell = 2$ )	262 Frequenzen
direkte $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta \ell = 4$ )	82 Frequenzen
„verbotene“ Übergänge	6 Frequenzen

Die Intensitäten der Spektren waren bei günstigen Werten von  $J$  und  $G$  mindestens gleich denen des einfach angeregten Schwingungszustandes. Die Genauigkeit der Frequenzbestimmung lag bei einigen kHz.

Der Bereich der Quantenzahlen  $J$  und  $G$ , der bei den Messungen überstrichen wurde, ist den Frequenztabellen im Anhang zu entnehmen.

### Energieniveausystem und Parameterbestimmung

An dieser Stelle soll auf zwei Besonderheiten des Energieniveauschemas dieses Schwin-

gungszustandes und ihre Auswirkungen auf die Messungen bzw. die Bestimmung der Parameter hieraus hingewiesen werden.

Für  $v_t = 2$  existieren für einen gegebenen Wert von  $J$  für  $G = 3$  sechs Niveaus:

$$\begin{aligned} &|J, k = \pm 1, \ell = \mp 2\rangle, \\ &|J, \pm 5, \pm 2\rangle \quad \text{und} \\ &|J, \pm 3, 0\rangle. \end{aligned}$$

Zwischen diesen Niveaus sind u.U. jeweils - unter Beachtung der Auswahlregel  $A_1 \leftrightarrow A_2$  - im Mikrowellengebiet beobachtbare Übergänge möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Übergänge

$$|\pm 5, \pm 2\rangle \leftarrow |\mp 3, 0\rangle$$

für  $J = 23 - 64$  und die Übergänge

$$|\mp 1, \pm 2\rangle \leftarrow |\pm 5, \pm 2\rangle$$

für  $J = 44 - 66$  gemessen. Die Frequenzdifferenzen der  $A_1/A_2$ -Komponenten dieser Übergänge bewegte sich in dem Bereich von 35 kHz bis 20 MHz. Der dritte, prinzipiell ebenfalls beobachtbare Übergang  $|\mp 1, \pm 2\rangle \leftarrow |\pm 3, 0\rangle$  liegt oberhalb des Frequenzbereiches der in Kiel zur Verfügung stehenden Spektrometer.

Wie im vorigen Abschnitt ebenfalls ausgeführt, sind für die  $A_1/A_2$ -Aufspaltungen, die zu einer Aufspaltung der gemessenen Linien führen, die  $\Delta G = 6$ -Wechselwirkungen (dies sind die (2,-4)-, die (4,-2)-, und die (0,6)-Wechselwirkungen) maßgeblich. Die entsprechenden Parameter für  $v_t = 2$  lauten  $f_{42}$ ,  $f_{24}$  und  $h_3$ .

Auf Grund der Vielzahl von gemessenen Komponenten konnten alle drei oben genannten Parameter bestimmt werden, wenngleich auch die Korrelation zwischen den Parametern  $f_{42}$  und  $h_3$  einen relativ hohen Wert aufwies. Die Bestimmung von  $h_3$  für  $\text{CF}_3\text{CCH}$  gelang hiermit erstmals. Aus den Untersuchungen des Schwingungsgrundzustands und des Schwingungszustands  $v_{10} = 1$  [1] konnte  $h_3$  lediglich zu maximal  $9 \mu\text{Hz}$  abgeschätzt werden.

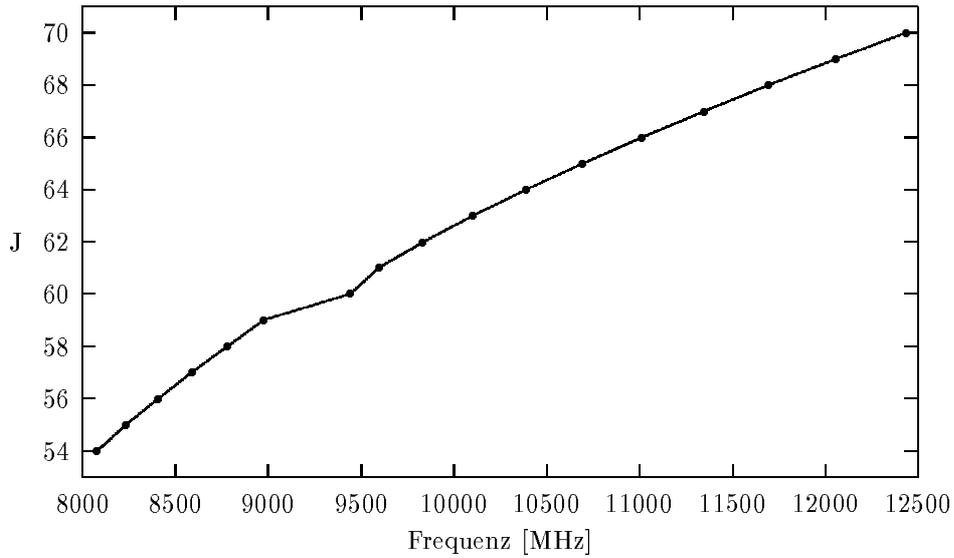


Abbildung 1.4: Fortrat-Diagramm der gemessenen Frequenzen der Übergänge  $|v_t = 2, J, k = 0, \ell = 2\rangle \leftarrow |2, J, 4, 2\rangle$ . Deutlich ist für  $J = 60$  der Einfluß der im Text diskutierten Störung dieser Bande zu erkennen. Es ist  $G = |G'| = 2$ .

Einen zweiten interessanter Aspekt resultiert aus der Tatsache, daß die beiden durch die (0,3)-Wechselwirkung (1.26) gekoppelten Niveaus  $|1, 2\rangle$  ( $G' = -1$ ) und  $|4, 2\rangle$  ( $G' = 2$ ) zunächst energetisch immer weniger getrennt sind und schließlich bei  $J = 60$  ihre relative Lage zueinander ändern. Dies wird als *level-crossing* bezeichnet. Die hieraus resultierende Störung zeigt sich deutlich im Fortrat-Diagramm der gemessenen Frequenzen des Übergangs  $|0, 2\rangle \leftarrow |4, 2\rangle$  in Abbildung 1.4.

Eine weitere Folge der starken Mischung auf Grund der Resonanz der beiden Basiszustände  $|1, 2\rangle$  und  $|4, 2\rangle$  ist, daß „verbotene“ Übergänge zwischen den Zuständen  $|0, 2\rangle$  und  $|1, 2\rangle$  für  $J = 58 - 63$  beobachtet werden konnten.

Ebenso sollten durch diese Mischung auch Übergänge zwischen  $|3, 2\rangle$  und  $|4, 2\rangle$  beobachtbar werden, die entsprechenden Frequenzen liegen aber unterhalb von 8 GHz und waren somit nicht im experimentell zugänglichen Bereich.

### Anpassung der Parameter

Der größte Teil der in der effektiven Hamilton-Matrix enthaltenen Parameter wurde unter Berücksichtigung der Reduktionsschemata für  $v_t = 2$  (Tab. 1.3) aus einem Fit der 366 im

Rahmen dieser Arbeit im Mikrowellengebiet gemessenen Frequenzen zusammen mit 473 der von Carpenter et al. [3] gemessenen Übergangsfrequenzen von Rotationsübergängen mit  $\Delta J = 1$  bestimmt. Hierbei wurden die Frequenzen der  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge mit den aus den Decay-Fits erhaltenen Fehlern und die Daten aus [3] mit den dort angegebenen Fehlern gewichtet. Die von Carpenter et al. angegebene Frequenz des Übergangs  $J = 35 \leftarrow 34, k\ell = -2$  wurde als offensichtliche Fehlangebe nicht berücksichtigt.

In den folgenden Tabellen sind die so erhaltenen Parametersätze der fünf verschiedenen Reduktionen zusammengestellt.

Hierbei wurden einige Parameter auf bestimmten Werten festgehalten, da sonst die Stabilität des Fits nicht gewährleistet war. Dieses ist - ebenso wie die Festlegungen, die aus der Reduktionstheorie folgen - in den Tabellen mit einem Index  $c$  gekennzeichnet. So wurde  $D_K^{(0)}$  auf einen Wert festgelegt, der einer *ab initio* Rechnung entstammt [1]. Von den sextischen Zentrifugalverzerrungskonstanten  $H$  wurde lediglich  $H_{JK}$  für beide Werte von  $|\ell|$  bestimmt.  $H_J$  und  $H_{KJ}$  wurden für  $\ell = 0$  auf den Werten für den Schwingungsgrundzustand [1] festgehalten, so daß faktisch nur die Differenz zwischen den jeweiligen Werten für  $\ell = 0$  und  $|\ell| = 2$  bestimmt wurde.  $H_K$  wurde nicht bestimmt, der Wert wurde in der Q-, D- und L-Reduktion jeweils auf Null festgehalten. In der QD- und der LD-Reduktion wurden die Werte der festgehaltenen  $H$ -Konstanten - zu denen in diesen Fällen auch  $H_K$  gehört - über die Gleichungen

$$\Delta H_J = \frac{1}{15} \Delta H_{KJ} = -\frac{1}{7} \Delta H_K = \frac{(d_i^{(X)})^2 (A - B)}{2(A\zeta)^2}$$

(mit  $\Delta H = H^{(XD)} - H^{(X)}$ , X=Q,L) bestimmt [14, 21].

In der QD-Reduktion wurde ferner  $\epsilon_J$  auf Null festgehalten, da beim Versuch, diesen Wert zu bestimmen, der Fehler den Betrag des Parameters überstieg.

Da die Größe  $|A - B - A\zeta| \approx 450$  MHz einen relativ kleinen Wert besitzt, konnte die Zwangsbedingung  $f_{22}^K = 0$  zur Festlegung des Transformationsparameters  $w$  aus der Kontakttransformation (1.39) nicht realisiert werden [12]. Statt dessen wurde die Festlegung  $\tau_K = 0$  gewählt. Der Coriolisparameter  $\tau_{JK}$  konnte aus dem verwendeten Datensatz nicht bestimmt werden und war deshalb kein freier Parameter in den Anpassungen, sondern wurde auf den Wert Null gesetzt.

Es wurden so die fünf wiedergegeben Parametersätze erhalten. Die Standardabweichungen dieser Fits sind in folgender Tabelle in kHz zusammengefaßt.

Datensatz	Anzahl der Frequenzen	D-Red.	Q-Red.	QD-Red.	L-Red.	LD-Red.
aus [3]	473	49.1	49.1	49.1	49.1	49.1
diese Arbeit	366	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

Wie man eindrucksvoll sieht, lassen sich die gemessenen Daten mit allen fünf Parametersätzen mit exakt der gleichen Güte reproduzieren.

Hohe Werte der Korrelationskoeffizienten traten in allen fünf Anpassungen im Wesentlichen für identische Paare von Parametern auf. Grundsätzlich sind die beiden Werte eines Diagonalparameters für  $\ell = 0$  und  $|\ell| = 2$  hoch korreliert. Dieses Problem resultiert hauptsächlich dadurch, daß vom Programm `simfit` beide Diagonalparameter und nicht einer der beiden und die Differenz zwischen ihnen als freie Parameter verwendet werden. Aus den Auswahlregeln für direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge resultieren grundsätzlich hohe Korrelationen. Trotz der ermittelten hohen Korrelationskoeffizienten ( $\approx 0.98$ ) zwischen  $A^{(0)}$  bzw.  $A^{(2)}$  und  $A\zeta$ , zwischen  $\eta_J$  und  $D_{JK}$ , und zwischen  $\tau_J$  und  $H_{JK}$  [2, Gleichung 178] konnten diese Parameter hinreichend genau bestimmt werden. Ferner waren die verschiedenen Parameter der (2,2)-Wechselwirkung und jene der (2,-1)-Wechselwirkung jeweils untereinander stark korreliert. Die auftretenden Korrelationen zwischen  $h_3$  und  $f_{42}$  wurde bereits erwähnt.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß Carpenter et al. einen Parametersatz angeben, der aus einem Fit ohne Berücksichtigung der Parameter  $d_t$ ,  $\epsilon$  und  $q_{12}^l$  resultiert. Da die impliziten Festlegungen dieser Parameter keiner der in Tab. 1.3 angegebenen Reduktionen entspricht, sind die Parameterwerte von Carpenter et al. nicht uneingeschränkt mit denen hier angegebenen Parametersätzen zu vergleichen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß in der angegebenen Quelle die Rotationskonstante  $A$  kein freier Parameter im Fit war, sondern auf dem Wert für  $v_{10} = 1$  aus [1] festgehalten wurde.

Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert der Energiedifferenz zwischen den Niveaus mit  $\ell = 0$  und  $|\ell| = 2$  ( $\Delta E = E^{(2)} - E^{(0)} = 4g_{ll}$ ) stimmt trotzdem sehr gut mit demjenigen von Carpenter et al. überein.

**Parametersätze für CF<sub>3</sub>CCH im Schwingungszustand  $v_{10} = 2$**   
(Fehlerangaben in Einheiten der letzten genannten Stelle,  
der Index  $c$  kennzeichnet einen festgehaltenen Wert)

Parameter [MHz]	D-Reduktion	Q-Reduktion	QD-Reduktion
$E^{(0)}$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$B^{(0)}$	2888.97505(18)	2888.96857(18)	2888.96857(18)
$A^{(0)}$	5725.2557(21)	5725.2577(21)	5725.2578(21)
$D_J^{(0)}$ /10 <sup>-4</sup>	2.8360(16)	2.8357(16)	2.8357(16)
$D_{JK}^{(0)}$ /10 <sup>-3</sup>	6.2036(12)	6.2036(12)	6.2036(12)
$D_K^{(0)}$ /10 <sup>-3</sup>	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>
$H_J^{(0)}$ /10 <sup>-11</sup>	3.195 <sup>c</sup>	3.195 <sup>c</sup>	4.180 <sup>c</sup>
$H_{JK}^{(0)}$ /10 <sup>-8</sup>	1.846(23)	1.844(23)	1.834(23)
$H_{KJ}^{(0)}$ /10 <sup>-8</sup>	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.14285 <sup>c</sup>
$H_K^{(0)}$ /10 <sup>-10</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	-0.68640 <sup>c</sup>
$E^{(2)}$	33040.348(11)	33040.347(11)	33040.347(11)
$B^{(2)}$	2888.85699(18)	2888.85937(18)	2888.85937(18)
$A^{(2)}$	5725.2754(21)	5725.2765(21)	5725.2766(21)
$D_J^{(2)}$ /10 <sup>-4</sup>	2.8331(16)	2.8332(16)	2.8332(16)
$D_{JK}^{(2)}$ /10 <sup>-3</sup>	6.2037(12)	6.2037(12)	6.2036(12)
$D_K^{(2)}$ /10 <sup>-3</sup>	-5.23655(54)	-5.23651(54)	-5.23657(52)
$H_J^{(2)}$ /10 <sup>-11</sup>	3.353(21)	3.352(21)	4.338(21)
$H_{JK}^{(2)}$ /10 <sup>-8</sup>	1.842(23)	1.840(23)	1.830(23)
$H_{KJ}^{(2)}$ /10 <sup>-8</sup>	-1.3207(86)	-1.3238(86)	-1.3085(85)
$H_K^{(2)}$ /10 <sup>-10</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	-0.68640 <sup>c</sup>
$A\zeta$	3298.9561(21)	3298.9567(21)	3298.9568(21)
$\eta_J$ /10 <sup>-2</sup>	2.54409(24)	2.50075(24)	2.50074(24)
$\eta_K$ /10 <sup>-2</sup>	-1.93258(85)	-1.88920(85)	-1.88929(83)
$\tau_J$ /10 <sup>-8</sup>	-7.502(47)	-7.315(47)	-7.322(47)
$q_{22}$	-0.90494682(43)	-0.90494648(43)	-0.90494637(43)
$f_{22}^J$ /10 <sup>-6</sup>	1.07158(19)	1.09237(19)	1.09235(19)
$f_{22}^K$ /10 <sup>-6</sup>	-1.7180(13)	-1.7227(13)	-1.7200(13)
$f_{22}^{JJ}$ /10 <sup>-12</sup>	-2.488(23)	-2.535(23)	-2.530(22)
$f_{22}^{JK}$ /10 <sup>-11</sup>	3.180(37)	3.171(37)	3.172(36)
$q_{12}$	0.714840(63)	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$q_{12}^l$	-1.90840(13)	-0.406669(30)	-0.406673(29)
$f_{12}^J$ /10 <sup>-6</sup>	-2.714(17)	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$f_{12}^{lJ}$ /10 <sup>-6</sup>	8.885(34)	2.930(10)	3.0893(96)
$d_t$ /10 <sup>-4</sup>	0 <sup>c</sup>	2.74320(25)	0 <sup>c</sup>
$d_t^J$ /10 <sup>-10</sup>	0 <sup>c</sup>	-4.713(66)	0 <sup>c</sup>
$\epsilon$ /10 <sup>-4</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	1.1792046(17)
$\epsilon_J$ /10 <sup>-10</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$f_{24}$ /10 <sup>-3</sup>	0.55161(35)	-1.06876(23)	-1.0688(23)
$f_{24}^J$ /10 <sup>-9</sup>	-2.79(11)	5.954(76)	5.932(76)
$f_{42}$ /10 <sup>-8</sup>	-1.8451(50)	0.2046(50)	0.2076(50)
$h_3$ /10 <sup>-12</sup>	-1.714(77)	-1.538(77)	3.363(77)

(Fortsetzung)

Parameter		L-Reduktion	LD-Reduktion
$E^{(0)}$		$0^c$	$0^c$
$B^{(0)}$		2888.96836(18)	2888.96837(18)
$A^{(0)}$		5725.2578(21)	5725.2574(21)
$D_J^{(0)}$	$/10^{-4}$	2.8356(16)	2.8357(16)
$D_{JK}^{(0)}$	$/10^{-3}$	6.2035(12)	6.2036(12)
$D_K^{(0)}$	$/10^{-3}$	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>
$H_J^{(0)}$	$/10^{-11}$	3.195 <sup>c</sup>	4.779 <sup>c</sup>
$H_{JK}^{(0)}$	$/10^{-8}$	1.842(24)	1.831(23)
$H_{KJ}^{(0)}$	$/10^{-8}$	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.13381 <sup>c</sup>
$H_K^{(0)}$	$/10^{-10}$	$0^c$	-1.1085 <sup>c</sup>
$E^{(2)}$		33040.348(11)	33040.347(11)
$B^{(2)}$		2888.85953(18)	2888.85953(18)
$A^{(2)}$		5725.2766(21)	5725.2763(21)
$D_J^{(2)}$	$/10^{-4}$	2.8332(16)	2.8332(16)
$D_{JK}^{(2)}$	$/10^{-3}$	6.2036(12)	6.2037(12)
$D_K^{(2)}$	$/10^{-3}$	-5.23645(54)	-5.23646(54)
$H_J^{(2)}$	$/10^{-11}$	3.353(21)	4.937(21)
$H_{JK}^{(2)}$	$/10^{-8}$	1.838(23)	1.827(23)
$H_{KJ}^{(2)}$	$/10^{-8}$	-1.3220(86)	-1.2966(86)
$H_K^{(2)}$	$/10^{-10}$	$0^c$	-1.1085 <sup>c</sup>
$A\zeta$		3298.9570(21)	3298.9566(21)
$\eta_J$	$/10^{-2}$	2.50392(24)	2.50393(24)
$\eta_K$	$/10^{-2}$	-1.89228(85)	-1.89232(85)
$\tau_J$	$/10^{-8}$	-7.346(47)	-7.365(47)
$q_{22}$		-0.90494641(44)	-0.90494643(43)
$f_{22}^J$	$/10^{-6}$	1.10516(20)	1.08469(19)
$f_{22}^K$	$/10^{-6}$	-1.7279(13)	-1.6972(13)
$f_{22}^{JJ}$	$/10^{-12}$	-2.612(23)	-2.485(23)
$f_{22}^{JK}$	$/10^{-11}$	3.171(37)	3.161(37)
$q_{12}$		0.193578(15)	-1.93577(15)
$q_{12}^l$		$0^c$	$0^c$
$f_{12}^J$	$/10^{-6}$	1.3841(48)	1.4784(48)
$f_{12}^{lJ}$	$/10^{-6}$	$0^c$	$0^c$
$d_t$	$/10^{-4}$	3.48613(24)	$0^c$
$d_t^J$	$/10^{-10}$	-8.561(63)	$0^c$
$\epsilon$	$/10^{-4}$	$0^c$	1.49869(11)
$\epsilon_J$	$/10^{-10}$	$0^c$	-1.300(28)
$f_{24}$	$/10^{-3}$	-1.12001(23)	-1.11940(23)
$f_{24}^J$	$/10^{-9}$	6.46(76)	6.527(76)
$f_{42}$	$/10^{-8}$	1.4352(50)	-0.5325(50)
$h_3$	$/10^{-12}$	-1.250(78)	6.204(78)

## Unitäre Äquivalenz der Datensätze

Es wurden nun die fünf erhaltenen Datensätze anhand einer Reihe von Äquivalenzrelationen auf ihre unitäre Äquivalenz hin untersucht. Die Größen, die jeweils in Gruppen zusammengefaßt sind, sollen nach der ebenfalls angegebenen Literatur gleiche Werte aufweisen.

Die Größen  $A\zeta$ ,  $g_{ll}$ ,  $q_{22}$  und  $D_{JK}$  sind bis zur betrachteten Ordnung als reduktionsunabhängig anzusehen, was durch die Ergebnisse verifiziert wird. Für sie wird im Folgenden der Mittelwert aller fünf Reduktionen verwendet, für  $D_{JK}$  wurde zusätzlich über beide Werte von  $|\ell|$  gemittelt.

Für die nach der Theorie reduktionsabhängigen Rotationskonstanten  $A$  und  $B$  wurde in den folgenden Gleichungen ebenso ein Mittelwert aller Reduktionen und jeweils beider Werte von  $|\ell|$  verwendet. Auf die Problematik der Reduktionsabhängigkeit der Rotationskonstanten wird später eingegangen werden.

Es werden die Definitionen

$$\begin{aligned} F &= A - B + 2A\zeta \\ \text{und } G &= A\zeta + 2g_{ll} \end{aligned}$$

verwendet. Ferner gilt die Schreibweise

$$\Delta^{X,Y}P = P^{(X)} - P^{(Y)} \text{ mit } X, Y = D, Q, QD, L, LD.$$

Die Beziehungen der Parameterwerte in den einzelnen Reduktionen sind im Folgenden zusammengestellt, alle Angaben sind in MHz.

Zwischen Q- und D-Reduktion:

$$\begin{aligned} \frac{-2q_{12}^{(D)}}{F} &= -1.51542(13) \cdot 10^{-4} \quad [12] \\ \frac{d_l^{(Q)}}{2q_{22}} &= -1.51567(14) \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Die Größe  $P^{Q,D}$ , die zur übersichtlicheren Notation einer später aufgeführten Gleichung verwendet wird, ist als der Mittelwert der beiden oben angegebenen Größen definiert.

$$\begin{aligned}\frac{8(q_{12}^{(D)})^2}{F} &= 4.33314(77) \cdot 10^{-4} \quad [12] \\ \Delta^{D,Q} \eta_J &= 4.334(48) \cdot 10^{-4} \\ -\Delta^{D,Q} \eta_K &= 4.3(17) \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(q_{12}^l)^{(D)} &= -1.90840(13) \quad [15] \\ (q_{12}^l)^{(Q)} + \frac{d^{(Q)}G}{4q_{22}} &= -1.90863(17)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,D} f_{24} &= -1.62037(58) \cdot 10^{-3} \quad [14] \\ 4 \left[ -\frac{(q_{12}^{(D)})^2}{F} + 2\frac{(q_{12}^{(Q)})^2}{G} - 2\frac{(q_{12}^{(D)})^2}{G} \right] &= -1.619992(62) \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,D} f_{12}^{IJ} &= -5.955(44) \cdot 10^{-6} \quad [14] \\ \Delta^{Q,D} f_{12}^{IJ}(\text{ber.}) &= -5.945(50) \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

Der untere Wert berechnet sich hier nach

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,D} f_{12}^{IJ}(\text{ber.}) &= \frac{P^{Q,D}}{8} \left\{ \left( -4(\gamma_{ll}^B)^{(Q)} + (\gamma_{ll}^B)^{(D)} \right) + 2 \left( f_{24}^{(Q)} + f_{24}^{(D)} \right) - \frac{4G}{F} D_{JK} \right. \\ &\quad + \left( 1 - 2\frac{G}{F} \right) \left( \eta_J^{(Q)} + \eta_J^{(D)} \right) - 32 \frac{(q_{22})^2}{A - B - 4A\zeta} \\ &\quad \left. - 4 \left( \frac{1}{2}F + G \right) (P^{Q,D})^2 \right\} + \frac{G}{F} (f_{12}^J)^{(D)}. \quad (1.50)\end{aligned}$$

Zwischen Q- und L-Reduktion:

$$\begin{aligned}-2\frac{q_{12}^{(L)}}{F} &= 4.10375(32) \cdot 10^{-5} \quad [14] \\ -2\frac{(q_{12}^l)^{(Q)}}{G} &= 4.10380(30) \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Mit diesen beiden Größen wird der später verwendete Wert  $P^{Q,L}$  als deren Mittelwert definiert.

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,L} f_{24} &= 5.125(46) \cdot 10^{-5} \quad [14] \\ 4 \left[ 2\frac{(q_{12}^{(Q)})^2}{G} - \frac{(q_{12}^{(L)})^2}{F} \right] &= 5.0868(12) \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{Q,L} f_{22}^J &= -1.279(39) \cdot 10^{-10} \\
\Delta^{Q,L} f_{42} &= -1.231(10) \cdot 10^{-10} \\
\frac{2(q_{12}^l)^{(Q)}}{G} \left( d_t^{(Q)} + \frac{2(q_{12}^l)^{(Q)} q_{22}}{G} \right) &= -1.2782(13) \cdot 10^{-10} \quad [14]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{Q,L} d_t^J &= 3.85(13) \cdot 10^{-10} \quad [14] \\
\Delta^{Q,L} d_t^J(\text{ber.}) &= 3.761(19) \cdot 10^{-10}
\end{aligned}$$

Der berechnete Wert ist hier

$$\begin{aligned}
\Delta^{Q,L} d_t^J(\text{ber.}) &= P^{Q,L} \left\{ 2 \left[ f_{22}^{J(Q)} + f_{42}^{(L)} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{q_{22}}{F} \left( 2D_{JK} + \eta_J^{(Q)} + \eta_J^{(L)} \right) \right\} - \frac{4q_{22}}{F} f_{12}^{J(L)} \quad (1.51)
\end{aligned}$$

Zwischen Q- und QD-Reduktion:

$$\begin{aligned}
\frac{d_t^{(Q)}}{6A\zeta} &= 1.38589(13) \cdot 10^{-8} \quad [21] \\
\frac{\epsilon^{(QD)}}{3(A-B)} &= 1.385827(21) \cdot 10^{-8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2\Delta^{QD,Q} h_3 &= 9.80(31) \cdot 10^{-12} \quad [21] \\
\frac{(d_t^{(Q)})^2(A-B)}{2(A\zeta)^2} &= 9.8060(18) \cdot 10^{-12}
\end{aligned}$$

Auf die Überprüfung der ebenfalls in [21] aufgeführten Differenzen der  $H$ -Konstanten zwischen der  $Q$ - und  $QD$ -Reduktion wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da für  $\ell=0$  teilweise diese  $H$ -Konstanten nach der genannten Quelle berechnet und im Fit festgehalten wurden.

$$\begin{aligned}
\frac{d_t^{(Q)}}{6A\zeta} &= 1.38589(13) \cdot 10^{-8} \quad [21] \\
\frac{\epsilon^{(QD)}}{3(A-B)} &= 1.385827(21) \cdot 10^{-8}
\end{aligned}$$

Ferner sei noch auf die Gleichheit der beiden Werte von  $\eta_J$  bzw.  $\eta_K$  in den Reduktionen  $Q$  und  $QD$  hingewiesen, welche ebenfalls die unitäre Äquivalenz der Datensätze untermauert.

Zwischen L- und D-Reduktion:

$$\begin{aligned}
q_{12}^{(L)} &= -0.193578(15) \quad [14] \\
q_{12}^{(D)} + \frac{F}{G} q_{12}^{(D)} &= -0.19358(13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{L,D} f_{22}^J &= 3.358(39) \cdot 10^{-10} \\
\Delta^{L,D} f_{42} &= 3.281(10) \cdot 10^{-10} \\
-\frac{(q_{12}^{(D)})^2 d_4^{(L)}}{G} &= 3.35682(46) \cdot 10^{-10} \quad [14]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
8 \frac{(q_{12}^{(L)})^2 - (q_{12}^{(D)})^2}{F} &= -4.01538(82) \cdot 10^{-4} \quad [14] \\
\Delta^{L,D} \eta_J &= -4.017(48) \cdot 10^{-4} \\
-\Delta^{L,D} \eta_K &= -4.03(17) \cdot 10^{-4}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{2q_{12}^{(D)}}{G} &= -1.92582(13) \cdot 10^{-4} \quad [14] \\
\frac{d_4^{(L)}}{2q_{22}} &= -1.92615(13) \cdot 10^{-4}
\end{aligned}$$

$P^{L,D}$  ist der Mittelwert der beiden obigen Werte und wird in einer späteren Relation verwendet werden.

$$\begin{aligned}
\Delta^{L,D} \gamma_{ll}^B &= 2.31(18) \cdot 10^{-3} \quad [14] \\
-2 \left( \frac{(q_{12}^{(L)})^2}{F} - \frac{(q_{12}^{(D)})^2}{F} - 6 \frac{(q_{12}^{(D)})^2}{G} \right) &= 2.30552(32) \cdot 10^{-3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{L,D} f_{24} &= -1.67162(58) \cdot 10^{-3} \quad [14] \\
4 \left( -\frac{(q_{12}^{(D)})^2}{F} + \frac{(q_{12}^{(L)})^2}{F} - 2 \frac{(q_{12}^{(D)})^2}{G} \right) &= -1.670864(60) \cdot 10^{-3}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta^{L,D} f_{12}^J &= 4.098(22) \cdot 10^{-3} \quad [14] \\
\Delta^{L,D} f_{12}^J(\text{ber.}) &= 4.105(25) \cdot 10^{-3} \quad [14]
\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}
\Delta^{L,D} f_{12}^J(\text{ber.}) &= -\frac{1}{4} P^{L,D} \left\{ \left[ 2D_{JK} + \eta_J^{(L)} + \eta_J^{(D)} \right] - \frac{F}{2G} \left[ -4 \left( \gamma_{ll}^{B(L)} + \gamma_{ll}^{B(D)} \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + 2 \left( f_{24}^{(L)} + f_{24}^{(D)} \right) + \eta_J^{(L)} + \eta_J^{(D)} - 32 \frac{(q_{22})^2}{A - B - 4A\zeta} \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{F^2}{G} + 2F \right] (P^{L,D})^2 \right\} + \frac{F}{G} f_{12}^{LJ(D)} \quad (1.52)
\end{aligned}$$

Zwischen L- und LD-Reduktion:

$$\begin{aligned}\frac{d_t^{(L)}}{2A\zeta} &= 5.28369(37) \cdot 10^{-8} \quad [14] \\ \frac{\epsilon^{(LD)}}{(A-B)} &= 5.28386(31) \cdot 10^{-8}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{LD,L} f_{22}^J &= -2.047(39) \cdot 10^{-10} \\ \Delta^{LD,L} f_{42} &= -1.968(10) \cdot 10^{-10} \\ \frac{d_t^{(L)} q_{12}^{(L)}}{A\zeta} &= -2.04561(30) \cdot 10^{-10} \quad [14]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}2\Delta^{LD,L} h_3 &= 1.491(31) \cdot 10^{-11} \quad [14] \\ \frac{(d_t^{(L)})^2 (A-B)}{2(A\zeta)^2} &= 1.58367(22) \cdot 10^{-11}\end{aligned}$$

Hier gilt bezüglich der in der genannten Quelle aufgeführten Beziehungen der  $H$ -Konstanten das bereits bei den analogen Beziehungen zwischen  $Q$ - und  $QD$ -Reduktion Gesagte.

Für die Gleichheit der Werte von  $\eta_J$  bzw.  $\eta_K$  in den Reduktionen L und LD gilt entsprechendes.

Ferner sind noch die theoretische Reduktionsabhängigkeiten der Rotationskonstanten zu betrachten, die bisher nicht in der Literatur betrachtet wurde [15]. Als erste experimentell Verifikation dieser Beziehungen werden nun die folgenden Größen angegeben. Es stimmen die folgenden Größen der Theorie entsprechend sehr gut überein:

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,D} B^{(0)} &= -6.48(36) \cdot 10^{-3} \\ 8 \left( -2 \frac{(q_{12}^{(D)})^2}{F} - 4 \frac{(q_{12}^{(D)})^2 - (q_{12}^{(Q)})^2}{G} \right) &= -6.4800(10) \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{Q,D} B^{(2)} &= 2.38(36) \cdot 10^{-3} \\ 8 \left( -\frac{(q_{12}^{(D)})^2}{F} + 2 \frac{(q_{12}^{(D)})^2 - (q_{12}^{(Q)})^2}{G} \right) &= 2.37336(50) \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{L,D} B^{(0)} &= -6.69(36) \cdot 10^{-3} \\ -8 \left( 4 \frac{\left( q_{12}^{(D)} \right)^2}{G} + 2 \frac{\left( q_{12}^{(D)} \right)^2 - \left( q_{12}^{(L)} \right)^2}{F} \right) &= -6.68344(97) \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta^{L,D} B^{(2)} &= 2.54(36) \cdot 10^{-3} \\ -8 \left( -2 \frac{\left( q_{12}^{(D)} \right)^2}{G} + \frac{\left( q_{12}^{(D)} \right)^2 - \left( q_{12}^{(L)} \right)^2}{F} \right) &= 2.53864(48) \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

Hingewiesen muss an dieser Stelle auf die einfache Tatsache, daß bei der Bildung von kleinen Differenzen der relative Fehler oft sehr groß wird, da sich die absoluten Fehler in solchen Fällen addieren. Dies verhindert die zuverlässige experimentelle Verifikation der folgenden, ebenfalls unveröffentlichten Relationen:

$$\Delta^{Q,L} B^{(0)} = 8 \left( -2 \frac{\left( q_{12}^{(L)} \right)^2}{F} + 4 \frac{\left( q_{12}^{(Q)} \right)^2}{G} \right)$$

$$\Delta^{Q,L} B^{(2)} = 8 \left( -\frac{\left( q_{12}^{(L)} \right)^2}{F} - 2 \frac{\left( q_{12}^{(Q)} \right)^2}{G} \right)$$

$$\Delta^{Q,D} A^{(0)} = 32 \frac{\left( q_{12}^{(D)} \right)^2}{F}$$

$$\Delta^{L,D} A^{(0)} = -32 \frac{\left( q_{12}^{(L)} \right)^2 - \left( q_{12}^{(D)} \right)^2}{F}$$

$$\Delta^{Q,L} A^{(0)} = 32 \frac{\left( q_{12}^{(L)} \right)^2}{F}$$

$$\Delta^{Q,D} A^{(2)} = 16 \frac{\left(q_{12}^{(D)}\right)^2}{F}$$

$$\Delta^{L,D} A^{(2)} = -16 \frac{\left(q_{12}^{(L)}\right)^2 - \left(q_{12}^{(D)}\right)^2}{F}$$

$$\Delta^{Q,L} A^{(2)} = 16 \frac{\left(q_{12}^{(L)}\right)^2}{F}$$

## 1.12 Der Schwingungszustand $v_{10} = 3$

### Datensätze

Zum Schwingungszustand  $v_{10} = 3$  von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  wurden die in folgender Tabelle zusammengefaßten Datensätze gemessen.

Rotationsübergänge ( $\Delta J = 1$ )	36 Frequenzen
direkte $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta \ell = 2$ )	279 Frequenzen
direkte $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta \ell = 4$ )	131 Frequenzen
direkte $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta \ell = 6$ )	17 Frequenzen
„verbotene“ Übergänge	4 Frequenzen

Obwohl die Intensität der gemessenen Spektren bei vergleichbaren Werten von  $J$  und  $G$  für  $v_t = 3$  durchschnittlich um etwa einen Faktor zwei bis drei geringer war als für  $v_t = 2$ , konnten eine ähnlich große Anzahl von Frequenzen bestimmt werden. Die Ungenauigkeit der Frequenzbestimmung lag allerdings etwas höher als bei  $v_t = 2$ .

Der Bereich der Quantenzahlen  $J$  und  $G$ , der bei den Messungen überstrichen wurde, ist auch in diesem Fall den Frequenztabellen im Anhang zu entnehmen.

### Energieniveausystem

Es soll hier kurz auf Besonderheiten des Energieniveausystems des Schwingungszustands  $v_{10} = 3$  hingewiesen werden.

So war auch im Falle des dreifach angeregten Schwingungszustands die Beobachtung von sog. verbotenen Übergängen möglich. Diese resultiert aus der Tatsache, daß die Niveaus  $|4, 3\rangle$  und  $|5, 1\rangle$  bei  $J=43/44$  ihre relative Lage zueinander tauschen. Da beide Niveaus über die (2,-1)-Wechselwirkung gekoppelt sind, führt dies dazu, daß zusätzlich zu der beobachteten Bande von  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergängen  $|J, 3, -1\rangle \leftarrow |J, 5, 1\rangle$  auch für bestimmte Werte von  $J$  die Frequenzen der Übergänge  $|J, 3, -1\rangle \leftarrow |J, 4, 3\rangle$  gemessen werden konnten. Es konnten hier die vier Übergänge mit  $J=42 - 45$  beobachtet werden.

Aus demselben Grund resultiert eine Störung der Bande  $|J, 3, -1\rangle \leftarrow |J, 5, 1\rangle$  für die oben genannten Werte von  $J$ . Das Fortrat-Diagramm dieser Übergänge zeigt ein ähnliches Verhalten wie es bereits in Abbildung 1.4 für die dort diskutierten Übergänge gezeigt wurde. Allerdings ist die Störung in diesem Fall nicht in gleichem Maße ausgeprägt.

In dem genannten Bereich der Quantenzahl  $J$  liegen keine anderen direkten  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge, die mit dem Niveau  $|J, 4, 3\rangle$  gekoppelt sind, im Frequenzbereich der zur Verfügung stehenden Spektrometer. Deshalb war die Beobachtung von weiteren, durch dieses level-crossing verursachten, verbotenen Übergängen nicht möglich.

In ähnlicher Weise kommt es für die nach (1.26) über die (0, 3)-Wechselwirkung verbundenen Niveaus  $|J, 5, 3\rangle$  und  $|J, 2, 3\rangle$  zu einem level crossing bei Werten von  $J=69/70$ . Hierdurch entsteht eine äußerst starke Störung der beobachteten Bande von  $\ell$ -Typ-Resonanzübergängen mit  $G=2$  und  $\Delta\ell=\Delta k=6$ . Die (0,3)-Wechselwirkung verschiebt das Niveau  $|70, 5, 3\rangle$  um mehrere hundert Megahertz gegenüber der hypothetischen durch die (0,3)-Wechselwirkung unbeeinflussten Lage des Energieniveaus. Dies hat zur Folge, daß der gemessene  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergang  $|70, 1, 3\rangle \leftarrow |70, 5, 3\rangle$  nicht eindeutig im Rahmen der Meßgenauigkeit durch den Fit reproduziert werden konnte. Deshalb blieb diese Frequenz bei der Anpassung der Parameter unberücksichtigt.

### Anpassung der Parameter

Bei der Anpassung der Parameter an die gemessenen Spektren tauchten ein Reihe von Problemen auf, die bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst werden konnten.

Die größte Schwierigkeit basiert eventuell auf dem äußerst komplexen System von Energie-

niveaus mit  $G = 0, 3, 6$ , welches in diesem Fall vorliegt. Dies wird im Folgenden an Hand der Niveaus mit  $A_+$ -Symmetrie erläutert.

Die Niveaus mit  $G = 0$  sind

$$|1, 1\rangle \text{ und } |3, 3\rangle.$$

Für  $G = 3$  existieren entsprechend vier Niveaus:

$$|2, -1\rangle, |4, 1\rangle, |6, 3\rangle \text{ und } |0, 3\rangle.$$

Und schließlich treten noch vier weitere Niveaus mit  $G = 6$  zu diesem System hinzu:

$$|9, 3\rangle, |5, -1\rangle, |3, -3\rangle \text{ und } |7, 1\rangle.$$

Insgesamt bilden diese Niveaus ein Untersystem der Hamilton-Matrix, welches über eine Reihe von Wechselwirkungen gekoppelt ist. Wie für  $v_t=2$  treten hier u.a. die Parameter  $f_{24}$ ,  $f_{42}$  und  $f_{06}$  auf. Zudem kommen noch folgende Wechselwirkungen hinzu:

$$(2, 2), (4, 4), (2, -1), (0, 3), (1, 4) \text{ und } (6, 0),$$

welches die Analyse kompliziert gestalten.

Es stellte sich bei den Anpassungsrechnungen heraus, daß ein Fit der Parameter an alle gemessenen Frequenzen bei vertretbaren Korrelationskoeffizienten und plausiblen Werten der Parameter nicht zu erreichen war. Dieser Sachverhalt könnte auch auf Unzulänglichkeiten des Programms `simfit` (P. Pracna, Prag) zur Auswertung dieses Schwingungszustandes beruhen.

Deshalb sind in den folgenden Tabellen lediglich jene Parameter-Werte zusammengestellt, die aus einem Fit eines reduzierten Datensatzes zusammen mit den 169 von Carpenter et al. gemessenen Rotationsübergängen [4] resultieren.

Der reduzierte Datensatz umfaßte im Wesentlichen 217 Frequenzen von Übergängen mit  $\Delta k = \Delta \ell = 2$  ( $G$  von 0 bis 24 und  $J$  von 20 bis 57), 100 Übergänge mit  $\Delta k = \Delta \ell = 4$  ( $G$  von 3 bis 12 und  $J$  von 35 bis 70) und 13 Übergänge mit  $\Delta k = \Delta \ell = 6$  ( $G=2$ ,  $J$  von 71 bis 83). Ferner wurden, wie bereits erwähnt, „verbotene“ Übergänge ( $|3, -1\rangle \leftarrow |4, 3\rangle$ ) gemessen. Hier konnten vier Frequenzen zwischen  $J=42$  und 45 ermittelt werden. Zudem konnten auch insgesamt 36 Rotationsübergangsfrequenzen ( $\Delta J = 1$ ) gemessen werden.

In diesen Datensatz gehen insgesamt 93 Frequenzen nicht ein. Diese bilden den sog. unberück-  
sichtigten Datensatz. Alle diese Übergänge betreffen  $G=3n$  Niveaus mit  $A_+/A_-$ -Symmetrie,  
welche sowohl die Auswahlregeln  $\Delta k = 2$  (62 Frequenzen mit  $G=3$ ), als auch  $\Delta k = 4$  (31  
Frequenzen mit  $G=3,6$ ) betrafen.

Alle gemessenen Frequenzen finden sich im Anhang dieser Arbeit.

Die Standardabweichungen (in kHz) der fünf Anpassungen ergaben sich unter alleiniger  
Berücksichtigung des reduzierten Datensätzen zu:

Datensatz	Anz. der Frequenzen	D-Red.	Q-Red.	QD-Red.	L-Red.	LD-Red.
aus [4]	169	47.3	47.2	47.2	47.0	47.2
red. Datensatz	370	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2
unber. Datensatz	93	302	385	424	301	482

Die Parameter, die aus dieser Anpassung gewonnen wurden, finden sich in den Tabellen auf  
den folgenden Seiten.

Für die festgesetzten Werte von  $D_K^{(1)}$ ,  $H_J^{(1)}$ ,  $H_{KJ}^{(1)}$  und  $H_K$  gilt das bereits zu den Parame-  
tersätzen des zweifach angeregten Schwingungszustands Gesagte.

Da der unberücksichtigte Datensatz ausschließlich Übergänge der  $A$ -Symmetrie ( $G=3,6$ )  
beinhaltet, wurden ferner die Werte von  $f_{42}$ ,  $f_{24}^J$  und  $h_3$  ebenfalls auf den aus den Para-  
metersätzen zu  $v_{10} = 2$  entnommenen Werten festgehalten. Der Wert von  $h_3$  in der D-, Q-  
und L-Reduktion ist dabei der Mittelwert dieses Parameters aus den Werten in den entspre-  
chenden Reduktionen im Zustand  $v_{10} = 2$ .

**Diagonale Parameter für CF<sub>3</sub>CCH im Schwingungszustand  $v_{10} = 3$**   
(Fehlerangaben in Einheiten der letzten genannten Stelle,  
der Index (1) bzw. (3) bezieht sich auf den Wert von  $|\ell|$ ,  
 $c$  kennzeichnet einen festgehaltenen Wert)

Parameter [MHz]	D-Reduktion	Q-Reduktion	QD-Reduktion
$E^{(1)}$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$B^{(1)}$	2894.37179(16)	2894.36202(16)	2894.36202(16)
$A^{(1)}$	5731.5514(53)	5731.5540(54)	5731.5527(53)
$D_J^{(1)}$ /10 <sup>-4</sup>	2.9160(37)	2.9153(37)	2.9155(36)
$D_{JK}^{(1)}$ /10 <sup>-3</sup>	6.164(24)	6.1636(24)	6.1637(24)
$D_K^{(1)}$ /10 <sup>-3</sup>	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>
$H_J^{(1)}$ /10 <sup>-11</sup>	3.195 <sup>c</sup>	3.195 <sup>c</sup>	4.18 <sup>c</sup>
$H_{JK}^{(1)}$ /10 <sup>-8</sup>	1.77(12)	1.74(12)	1.74(12)
$H_{KJ}^{(1)}$ /10 <sup>-8</sup>	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.14285 <sup>c</sup>
$H_K^{(1)}$ /10 <sup>-11</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	-6.864 <sup>c</sup>
$A\zeta^{(1)}$	3302.8245(54)	3302.8280(54)	3302.8267(53)
$\eta_J^{(1)}$ /10 <sup>-2</sup>	2.53269(47)	2.48934(47)	2.48937(47)
$\eta_K^{(1)}$ /10 <sup>-2</sup>	-1.92681(44)	-1.88364(41)	-1.88374(41)
$\tau_J^{(1)}$ /10 <sup>-8</sup>	-7.34(23)	-7.05(23)	-7.08(23)
$\tau_{JK}^{(1)}$ /10 <sup>-8</sup>	-3.46(23)	-3.53(23)	-3.45(23)
$E^{(3)}$	65419.42(33)	65419.32(33)	65419.27(33)
$B^{(3)}$	2894.13744(15)	2894.14505(15)	2894.14505(15)
$A^{(3)}$	5731.529(10)	5731.530(10)	5731.528(10)
$D_J^{(3)}$ /10 <sup>-4</sup>	2.9108(37)	2.9115(37)	2.9115(37)
$D_{JK}^{(3)}$ /10 <sup>-3</sup>	6.1670(23)	6.1665(23)	6.1666(23)
$D_K^{(3)}$ /10 <sup>-3</sup>	-5.2306(19)	-5.2301(19)	-5.2293(18)
$H_J^{(3)}$ /10 <sup>-11</sup>	3.222(64)	3.207(62)	4.203(61)
$H_{JK}^{(3)}$ /10 <sup>-8</sup>	1.77(12)	1.74(12)	1.74(12)
$H_{KJ}^{(3)}$ /10 <sup>-8</sup>	-1.252(21)	-1.261(21)	-1.244(21)
$H_K^{(3)}$ /10 <sup>-11</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	-6.864 <sup>c</sup>
$A\zeta^{(3)}$	3303.731(16)	3303.733(16)	3303.727(16)
$\eta_J^{(3)}$ /10 <sup>-2</sup>	2.54133(48)	2.49796(49)	2.49802(49)
$\eta_K^{(3)}$ /10 <sup>-2</sup>	-1.9065(53)	-1.8620(53)	-1.8602(52)
$\tau_J^{(3)}$ /10 <sup>-8</sup>	-7.30(23)	-7.00(23)	-7.04(23)

(Fortsetzung)

Parameter		L-Reduktion	LD-Reduktion
$E^{(1)}$		$0^c$	$0^c$
$B^{(1)}$		2894.36178(16)	2894.36174(16)
$A^{(1)}$		5731.5490(54)	5731.5522(53)
$D_J^{(1)}$	$/10^{-4}$	2.9158(37)	2.9154(36)
$D_{JK}^{(1)}$	$/10^{-3}$	6.1638(25)	6.1636(24)
$D_K^{(1)}$	$/10^{-3}$	-5.23 <sup>c</sup>	-5.23 <sup>c</sup>
$H_J^{(1)}$	$/10^{-11}$	3.195 <sup>c</sup>	4.779 <sup>c</sup>
$H_{JK}^{(1)}$	$/10^{-8}$	1.77(12)	1.73(12)
$H_{KJ}^{(1)}$	$/10^{-8}$	-1.15756 <sup>c</sup>	-1.13381 <sup>c</sup>
$H_K^{(1)}$	$/10^{-10}$	$0^c$	-1.109 <sup>c</sup>
$A_\zeta^{(1)}$		3302.8233(54)	3302.8266(53)
$\eta_J^{(1)}$	$/10^{-2}$	2.49245(48)	2.49239(47)
$\eta_K^{(1)}$	$/10^{-2}$	-1.88707(42)	-1.88680(41)
$\tau_J^{(1)}$	$/10^{-8}$	-7.19(24)	-7.12(23)
$\tau_{JK}^{(1)}$	$/10^{-8}$	-3.25(23)	-3.40(23)
$E^{(3)}$		65419.12(33)	65419.23(33)
$B^{(3)}$		2894.14546(15)	2894.14547(15)
$A^{(3)}$		5731.518(11)	5731.524(10)
$D_J^{(3)}$	$/10^{-4}$	2.9118(38)	2.9116(37)
$D_{JK}^{(3)}$	$/10^{-3}$	6.1668(23)	6.1665(23)
$D_K^{(3)}$	$/10^{-3}$	-5.2274(19)	-5.2291(18)
$H_J^{(3)}$	$/10^{-11}$	3.250(63)	4.809(61)
$H_{JK}^{(3)}$	$/10^{-8}$	1.78(12)	1.73(12)
$H_{KJ}^{(3)}$	$/10^{-8}$	-1.252(21)	-1.234(21)
$H_K^{(3)}$	$/10^{-10}$	$0^c$	-1.109 <sup>c</sup>
$A_\zeta^{(3)}$		3303.717(16)	3303.725(16)
$\eta_J^{(3)}$	$/10^{-2}$	2.50124(50)	2.50102(49)
$\eta_K^{(3)}$	$/10^{-2}$	-1.8587(53)	-1.8626(52)
$\tau_J^{(3)}$	$/10^{-8}$	-7.18(23)	-7.08(23)

**Außerdiagonale Parameter für CF<sub>3</sub>CCH im Schwingungszustand  $v_{10} = 3$**   
(Fehlerangaben in Einheiten der letzten genannten Stelle,  
der Index  $c$  kennzeichnet einen festgehaltenen Wert)

Parameter [MHz]	D-Reduktion	Q-Reduktion	QD-Reduktion
$q_{22}$	-0.90496404(85)	-0.90493999(35)	-0.90494009(35)
$f_{22}^J / 10^{-6}$	1.06150(19)	1.08211(19)	1.08218(19)
$f_{22}^K / 10^{-6}$	-1.81083(73)	-1.81536(71)	-1.81257(70)
$f_{22}^l / 10^{-5}$	4.109(15)	3.7699(66)	3.7721(65)
$f_{22}^{JJ} / 10^{-12}$	-1.932(42)	-1.989(46)	-2.015(46)
$f_{22}^{JK} / 10^{-11}$	3.562(20)	3.552(21)	3.565(20)
$q_{12} / 10^{-1}$	7.1415(65)	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$q_{12}^l$	-1.8801(14)	-0.39365(16)	-0.39365(16)
$f_{12}^J / 10^{-6}$	-3.09(14)	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$f_{12}^{lJ} / 10^{-5}$	1.040(26)	0.3642(56)	0.3793(55)
$d_t / 10^{-4}$	0 <sup>c</sup>	2.7387(25)	0 <sup>c</sup>
$d_t^J / 10^{-10}$	0 <sup>c</sup>	-6.62(50)	0 <sup>c</sup>
$\epsilon / 10^{-4}$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	1.1764(11)
$\epsilon_J / 10^{-10}$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	-9.0(21)
$f_{24} / 10^{-4}$	6.84(71)	-8.32(73)	-8.38(72)
$f_{24}^J / 10^{-9}$	-2.79 <sup>c</sup>	5.954 <sup>c</sup>	5.932 <sup>c</sup>
$f_{42} / 10^{-8}$	-1.8451 <sup>c</sup>	0.2046 <sup>c</sup>	0.2076 <sup>c</sup>
$h_3 / 10^{-12}$	-1.551 <sup>c</sup>	-1.551 <sup>c</sup>	3.368 <sup>c</sup>
$f_{14}^l / 10^{-2}$	2.109(46)	1.344(44)	1.342(43)
$f_{06} / 10^{+1}$	2.553(51)	2.514(51)	2.516(51)
$f_{06}^J / 10^{-4}$	2.44(93)	1.94(98)	2.08(96)

Die unitäre Äquivalenz dieser Parametersätze konnte wiederum durch eine Reihe von Äquivalenzrelationen getestet werden. Es sollen hier aber nur einige wenige exemplarisch wiedergegeben werden. Die Quellen dieser Beziehungen sind an entsprechender Stelle zu  $v_{10} = 2$  dieser Arbeit aufgeführt. Die Werte sind wiederum in MHz angegeben.

Es gilt z.B.

$$\begin{aligned}
8q_{12}^{(D)}/F &= 4.3208(79) \cdot 10^{-4} \\
\Delta^{D,Q}\eta_J &= 4.336(97) \cdot 10^{-4} \\
-\Delta^{D,Q}\eta_K &= 4.36(11) \cdot 10^{-4}
\end{aligned}$$

(Fortsetzung)

Parameter [MHz]	L-Reduktion	LD-Reduktion
$q_{22}$	-0.90493594(26)	-0.90493581(25)
$f_{22}^J / 10^{-6}$	1.09478(19)	1.07473(18)
$f_{22}^K / 10^{-6}$	-1.82064(72)	-1.79087(70)
$f_{22}^l / 10^{-5}$	3.7088(50)	3.7113(49)
$f_{22}^{JJ} / 10^{-12}$	-2.204(47)	-1.943(45)
$f_{22}^{JK} / 10^{-11}$	3.593(21)	3.557(20)
$q_{12} / 10^{-1}$	-1.89135(74)	-1.89125(73)
$q_{12}^l$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$f_{12}^J / 10^{-6}$	1.730(27)	1.821(26)
$f_{12}^{lJ} / 10^{-5}$	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
$d_t / 10^{-4}$	3.4662(25)	0 <sup>c</sup>
$d_t^J / 10^{-10}$	-12.31(46)	0 <sup>c</sup>
$\epsilon / 10^{-4}$	0 <sup>c</sup>	1.4880(11)
$\epsilon_J / 10^{-10}$	0 <sup>c</sup>	-2.86(20)
$f_{24} / 10^{-4}$	-9.05(73)	-8.65(72)
$f_{24}^J / 10^{-9}$	6.46 <sup>c</sup>	6.527 <sup>c</sup>
$f_{42} / 10^{-8}$	-1.4352 <sup>c</sup>	-0.5325 <sup>c</sup>
$h_3 / 10^{-12}$	-1.551 <sup>c</sup>	6.202 <sup>c</sup>
$f_{14}^l / 10^{-2}$	1.148(44)	1.145(43)
$f_{06} / 10^{+1}$	2.524(52)	2.504(51)
$f_{06}^J / 10^{-4}$	2.5(10)	2.0(10)

Weitere gültige Äquivalenzrelationen niedriger Ordnung lauten:

$$\frac{q_{12}^{(L)}}{F} = -2.0029(85) \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{q_{12}^{(Q)}}{G} = -2.0026(79) \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{d^{(L)}}{2A\zeta} = 5.2473(38) \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{\epsilon^{(LD)}}{A-B} = 5.2446(31) \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{q_{12}^{(L)}}{F} = -2.0029(85) \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{q_{12}^{(Q)}}{G} = -2.0026(79) \cdot 10^{-5}$$

Als Beispiele für die Gültigkeit von Äquivalenzrelationen höherer Ordnung seien hier die folgenden Werte angegeben (Werte in MHz):

$$\begin{aligned} \Delta^{Q,D} f_{12}^{lJ} &= -6.78(32) \cdot 10^{-6} \\ \text{Wert nach (1.50)} : & \quad -6.72(30) \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta^{Q,L} d_t^J &= 5.7(11) \cdot 10^{-10} \\ \text{Wert nach (1.51)} : & \quad 5.11(10) \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta^{L,D} f_{12}^{lJ} &= 4.82(17) \cdot 10^{-7} \\ \text{Wert nach (1.52)} : & \quad 4.78(13) \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Ferner kann die Gleichheit von  $f_{06}$  in allen fünf Reduktionen innerhalb der Fehlergrenzen als Argument für die unitäre Äquivalenz der Datensätze nach den Ergebnissen der Reduktionstheorie angeführt werden [15]. Entsprechendes gilt für die identischen Werte von  $f_{06}^J$ ,  $f_{22}^l$ ,  $f_{14}^l$ ,  $\eta_J$  und  $\eta_K$  in den Reduktionen X und XD (X=Q,L).

## 1.13 Die Bestimmung der axialen Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand

Aus reinen Rotationsspektren ( $\Delta J = 1$ ,  $\Delta k = 0$ ) läßt sich auf Grund dieser Auswahlregeln der Wert der axialen Rotationskonstante  $A$  im Schwingungsgrundzustand nicht bestimmen. Über die Bestimmung des Wertes von  $A$  in verschiedenen Schwingungszuständen für verschiedene Werte von  $|\ell|$  ist es aber möglich, auf den Wert von  $A$  im Schwingungsgrundzustand zu extrapolieren.

Aus den Fits für  $v_{10} = 3$  ließ sich auf Grund der großen Fehler für die Effektivkonstante  $A^{(v_t=3,\ell)}$  keine eindeutige  $\ell$ -Abhängigkeit erkennen.

Deshalb wird zur Vereinfachung der Wert von  $A$  im Schwingungsgrundzustand aus den in dieser Arbeit gewonnenen Werten der D-Reduktion für  $v_{10} = 2$  ( $\ell = 0$  und  $|\ell| = 2$ ) und dem Wert für  $v_{10} = 1$   $A^{(v_t=1,|\ell|=1)}$ , und zwar  $= 5718.8436(71)$  MHz, der in [1] angegeben ist, berechnet. Die im Zusammenhang mit der unitären Äquivalenz der Parametersätze für  $v_{10} = 2$  erwähnte theoretische Reduktionsabhängigkeit der Rotationskonstanten wird hierbei als vernachlässigbarer Einfluß ignoriert. Die Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand überwiegt diese Reduktionsabhängigkeit insbesondere im Falle von  $A$  um mehrere Größenordnungen, so daß dies gerechtfertigt ist.

Es seien hier noch einmal die Ergebnisse für  $A$  aus dem Parametersatz der D-Reduktion für  $v_{10} = 2$  wiederholt:

$$\begin{aligned} A^{(v_t=2,|\ell|=0)} &= 5725.2558(21) \text{ MHz} \\ A^{(v_t=2,|\ell|=2)} &= 5725.2755(21) \text{ MHz} . \end{aligned}$$

Analog zu (1.5) gilt für den Wert von  $A$  im Schwingungszustand  $v_t$  bei einem Betrag der Quantenzahl des Schwingungsdrehimpulses von  $|\ell|$

$$A^{(v_t,|\ell|)} = A_0 - \alpha_t v_t + \gamma_{II}^A \ell^2 .$$

Hierbei ist  $A_0$  die Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand. Es lassen sich also

folgende drei Gleichungen für die beiden betrachteten Schwingungszustände aufstellen:

$$A^{(v_t=1,|\ell|=1)} = A_0 - \alpha_t + \gamma_{II}^A, \quad (1.53)$$

$$A^{(v_t=2,|\ell|=0)} = A_0 - 2\alpha_t \quad (1.54)$$

$$A^{(v_t=2,|\ell|=2)} = A_0 - 2\alpha_t + 4\gamma_{II}^A. \quad (1.55)$$

Mit Hilfe dieser drei Gleichungen können nun prinzipiell die drei Parameter  $A_0$ ,  $\alpha_t$  und  $\gamma_{II}^A$  bestimmt werden. Zur Vereinfachung werden aber lediglich die Werte von  $A_0$  und  $\gamma_{II}^A$  bestimmt.

Aus (1.54) und (1.55) folgt

$$\gamma_{II}^A = (A^{(v_t=2,|\ell|=2)} - A^{(v_t=2,|\ell|=0)}) / 4. \quad (1.56)$$

Man erhält so einen Wert für  $\gamma_{II}^A$  von

$$\gamma_{II}^A = 4.9(11) \text{ kHz}$$

Außerdem ergibt sich aus (1.53) und (1.54) folgender Ausdruck:

$$A_0 = 2A^{(v_t=1,|\ell|=1)} - A^{(v_t=2,|\ell|=0)} - 2\gamma_{II}^A.$$

Es ergibt sich also für die axiale Rotationskonstante  $A_0$  im Schwingungsgrundzustand von  $\text{CF}_3\text{CCH}$  ein Wert von

$$A_0 = 5712.422(19) \text{ MHz}.$$

# **2 Zweidimensionale Fourier-Transform Spektroskopie in der Mikrowellen-Radiofrequenz- -Domäne mit einer koaxialen Substanzzelle**

## **2.1 Einleitung**

Die Untersuchung der Rotationsspektren von molekularen Gasen im Radiofrequenzbereich erfordert auf Grund des geringen Besetzungszahlunterschiedes der beteiligten Energieniveaus und der kleinen Photonenenergie andere bzw. erweiterte als die sonst üblichen spektroskopischen Absorptions- oder Emissionsmethoden. Es bieten sich in diesem Zusammenhang insbesondere Doppelresonanzverfahren an, da es mit ihnen möglich ist, benachbarte Übergänge in Bezug auf größere Besetzungszahldifferenzen oder höhere Empfindlichkeit der Nachweismethode zu nutzen. Der Begriff der Doppelresonanz beinhaltet allgemein ein jedes Verfahren, in dem in einem quantenmechanischen Energieniveau-System zwei gekoppelte Übergänge ein genügend großes Übergangs-Dipolmoment aufweisen und diese Übergänge durch elektromagnetische Strahlung entsprechender Frequenz induziert werden. Diese Definition umfaßt Verfahren mit kontinuierlicher oder gepulster Strahlung, wobei letztere sowohl von der theoretischen Behandlung als auch vom experimentellen Aufwand her häufig aufwendiger sind.

Die Mikrowellen(MW)-Radiofrequenz(RF)-Doppelresonanz(DR)-Spektroskopie wurde von Autler und Townes erstmals realisiert [22] und in der Folge von verschiedenen Gruppen weiter entwickelt. Zusammenfassende Darstellungen hierzu finden sich beispielsweise bei Vogelsanger [23, Kap. 4] und Jäger [24, Kap. 1].

Die Methodik der zweidimensionalen Spektroskopie haben erstmals Jäger et al. im Bereich der MW-RF-DR anwenden können [25]. Der folgende Abschnitt führt kurz in die Beschreibung der Fourier-Transform-Spektroskopie mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus ein und erläutert die Methode der Doppelquanten-Korrelations-Technik, die in der 2D-MW-RF-Spektroskopie Anwendung findet.

Bei allen bisherigen Verfahren wurden die in der MW-Spektroskopie üblichen Rechteckhohlleiter verwendet, wobei zur Einkoppelung der niederfrequenten RF-Strahlung ein sogenanntes Stark-Septum genutzt wurde, da die RF-Frequenz grundsätzlich unterhalb der unteren Grenzfrequenz des Wellenleiters liegt. Die Verwendung solcher Stark-Zellen führt zu Reflexionen der MW-Strahlung, die bei zeitaufgelösten Experimenten häufig die Detektion des molekularen Signals erheblich erschwert.

Deshalb war es das Ziel dieser Untersuchung, ein Spektrometer mit koaxialem Wellenleiter als Substanzzelle, welcher keine untere Frequenzbegrenzung besitzt, für MW-RF-DR-Experimente zu erweitern.

## 2.2 Zweidimensionale Fourier-Transform-Spektroskopie

In diesem Abschnitt soll kurz das Prinzip der zweidimensionalen Fourier-Transform Spektroskopie vorgestellt werden. Die Beschreibung der transienten Spektroskopie mittels des sogenannten Dichtematrix-Formalismus ist z.B. bei McGurk et al. [26] in ihren Grundzügen durchgeführt. Vogelsanger [23] und Jäger et al. [25] beschreiben ebenfalls beide ausführlich ihre durchgeführten Experimente in ähnlichen Termini.

Im Rahmen einer Dirac-Notation ist der Dichteoperator eines Ensembles von  $N$  identischen Molekülen definiert als

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|.$$

Die Zeitabhängigkeit von  $\hat{\varrho}$  ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varrho} = [\hat{H}, \hat{\varrho}] , \quad (2.1)$$

wobei  $\hat{H}$  der - möglicherweise zeitabhängige - gemeinsame Hamilton-Operator aller Moleküle des Ensembles ist. Eine mögliche Basis für die Darstellung von  $\hat{\varrho}$  als Dichtematrix  $\underline{\varrho}$ , die per definitionem hermitesch ist, ist die Eigenzustandsbasis des von außen ungestörten Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$   $\{|a\rangle, |b\rangle, \dots\}$ , für die gilt

$$\hat{H}_0 |a\rangle = E_a |a\rangle, \quad \hat{H}_0 |b\rangle = E_b |b\rangle, \dots,$$

wobei  $E_a, E_b, \dots$  die Energieeigenwerte der ungestörten molekularen Systeme sind. In dieser Basis ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Matrixelemente von  $\underline{\varrho}$  im ungestörten Fall zu

$$\varrho_{nm}(t) = \varrho_{nm}|_{t=0} \exp\left(i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t\right) . \quad (2.2)$$

Dies bedeutet, daß die Diagonalterme  $\varrho_{nn}$ , die sogenannten Populationsterme, im ungestörten Zustand zeitlich konstant sind, während die Außerdiagonalelemente, die sogenannten Kohärenzterme, mit der Resonanzfrequenz

$$\omega_{nm}^0 = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (2.3)$$

oszillieren. Beide Aussagen beziehen sich nur auf den Rahmen dieser Beschreibung, es wurden insbesondere jegliche Relaxationsphänomene vernachlässigt, die dazu führen, daß das Ensemble ins thermische Gleichgewicht zurückkehrt, in dem die Dichtematrix diagonal ist. Berücksichtigt man hierzu noch den Zusammenhang zwischen dem Ensemble-Erwartungswert des Dipolmomentes  $\hat{\mu}$  und der Dichtematrix

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \text{Spur}(\underline{\mu} \cdot \underline{\varrho}) ,$$

so ergibt sich, daß die Erzeugung eines von Null verschiedenen Außerdiagonalelementes der Dichtematrix bei Anwesenheit eines nicht-verschwindenden Dipolmatrixelementes zu einer oszillierenden Polarisation führt, wenn entsprechende Übergangsdipolmatrixelemente vorhanden sind. Nach den Maxwell-Gleichungen ist eine solches makroskopisches oszillierendes

Dipolmoment aber Quelle von elektromagnetischer Strahlung, die somit Information über die Resonanzfrequenz  $\omega_{nm}^0$  enthält.

Wendet man nun elektromagnetische Strahlung in der Nähe der Resonanzfrequenz  $\omega_{nm}^0 = (E_m - E_n)/\hbar$  auf die molekulare Probe an, so kann man unter Berücksichtigung bestimmter Bedingungen (kurze, energiereiche Pulse) die sog. optischen Blochgleichungen aus (2.1) herleiten. Hierbei ist die Rabi-Frequenz

$$x_{ab} = \frac{\mu_{ab}\epsilon_{ab}}{\hbar}$$

(mit  $\mu_{ab}$ : Übergangsdipolmoment und  $\epsilon_{ab}$ : Amplitude der elektrischen Feldstärke) ein Maß für die Kopplung zwischen Strahlung und dem Übergang zwischen den beteiligten Energieniveaus  $a$  und  $b$ .

Es läßt sich mittels der Bloch-Gleichungen zeigen, daß durch Pulse geeigneter Dauer ( $x_{abt} = \pi/2$  bzw.  $x_{abt} = \pi$ ) gezielte Umwandlungen von Termen der Dichtematrix induziert werden können. So wird z.B. in den üblichen eindimensionalen Experimenten die Differenz der Populationsterme  $\rho_{aa}$  und  $\rho_{bb}$  in einen Außerdiagonalterm  $\rho_{ab}$  umgewandelt, dessen Oszillation Information über die Frequenz  $\omega_{ab}^0$  enthält.

Wie bereits erwähnt, sind solche Verfahren nicht in den RF-Bereich zu übertragen. Nimmt man Raumtemperatur an, so ist das Produkt  $kT$  etwa fünf Größenordnungen größer als die Photonenenergie bei 100 MHz, so daß der Boltzmannfaktor  $\exp(-h\nu/kT)$  praktisch identisch eins ist. Die beiden betreffenden Diagonalelemente der Dichtematrix sind damit im thermischen Gleichgewicht nahezu gleich. Deshalb ist dieser Frequenzbereich mit der Fourier-Transform-Technik nur über zweidimensionale Verfahren spektroskopisch zugänglich.

Vogelsanger und Bauder berichten von vier verschiedenen Formen der zweidimensionalen MW-Spektroskopie mit signifikant unterschiedlichen Frequenzen [27, 28]. Hiervon bietet sich die sogenannte „Doppelquanten-Korrelationstechnik“ für die Verwendung im RF-MW-Bereich besonders an, da hierbei die hohe Empfindlichkeit der Mikrowellenspektroskopie prinzipiell ohne Verlust auf den Radiofrequenzbereich übertragbar ist.

Abbildung 2.1 zeigt die verwendete Pulsfolge und den prinzipiellen Effekt der einzelnen Pulse in Bezug auf die Elemente der Dichtematrix. Mit  $\rho_{nn}$  ist symbolisch der Zustand des gesamten

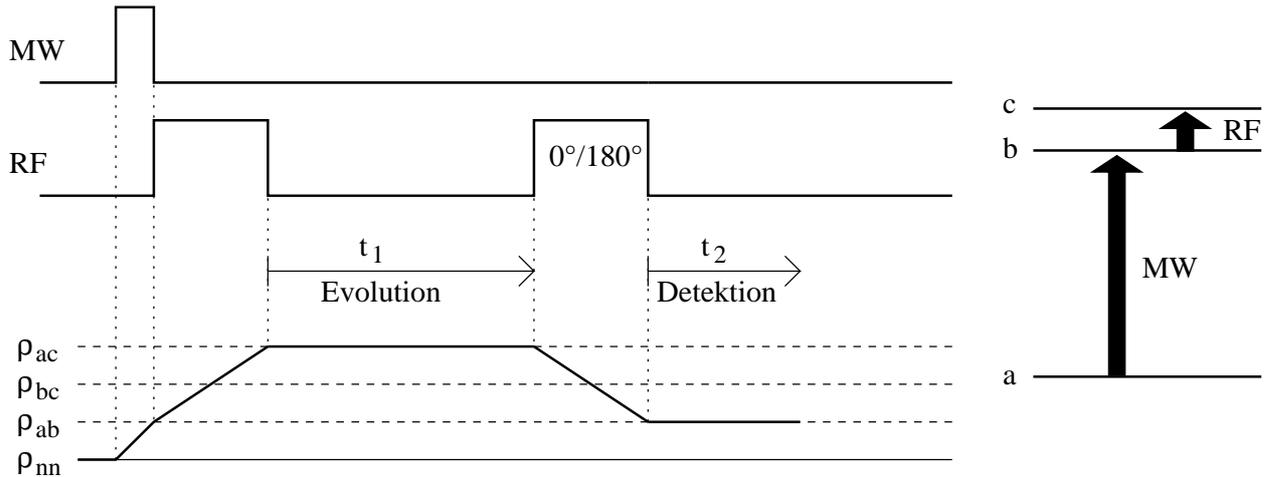


Abbildung 2.1: Pulssequenz des Doppelquanten-Kohärenz-Experiments und das dazu gehörige Energieniveau-Schema. Im unteren Teil der Abbildung ist schematisch das Verhalten der Elemente der Dichtematrix während der Pulssequenz gezeigt. Die relative Phase des zweiten RF-Pulses bezogen auf den ersten RF-Puls wird bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen mit identischem Pulsabstand  $t_1$  um  $180^\circ$  verändert, so daß durch Subtraktion beider erhaltener Signale Störsignale, die dieser Phasenänderung nicht folgen, unterdrückt werden (s.a. Text).

Ensembles im thermischen Gleichgewicht bezeichnet, in dem lediglich die Diagonalelemente von Null verschieden sind. Es wird dabei exemplarisch von einem ebenfalls abgebildeten progressiven Drei-Niveau-System ausgegangen. Alle anderen möglichen Verknüpfungen von RF- und MW-Übergang in einem Drei-Niveau-System führen zu einer identischen Beschreibung der verwendeten Pulsfolge. Der Übergang  $|b\rangle \leftarrow |a\rangle$  bezeichnet hier also den MW-Übergang, der Übergang  $|c\rangle \leftarrow |b\rangle$  den RF-Übergang. Die Pulsfolge besteht aus einem MW-Puls, der eine  $ab$ -Kohärenz erzeugt, die von einem ersten RF-Puls dann in eine  $ac$ -Kohärenz weitergeleitet wird. Diese Doppelquantenkohärenz entwickelt sich nun in der sog. Evolutionsphase gemäß (2.2). Nach einer Zeit  $t_1$  wird diese so modulierte Kohärenz durch einen zweiten RF-Puls zurück in die  $ab$ -Kohärenz überführt, und dort in der Detektionsphase (Zeitdomäne  $t_2$ ) abgetastet. Der Abstand der beiden RF-Pulse  $t_1$  wird während einer 2D-Sequenz z.B. 128mal um einen festen Betrag verlängert und die jeweils dazu gehörenden 1k Datenpunkte aus der Zeitdomäne  $t_2$  werden in einem Transientenaverager aufgenommen. Man erhält so einen Satz von  $128 \times 1024$  Datenpunkten, die sowohl - über die Abtastung der modulierten  $ac$ -Kohärenz in der  $t_1$ -Domäne - Information über den Energieabstand  $E_c - E_a$  enthalten, als auch - aus

der  $t_2$ -Domäne - die Resonanzfrequenz  $\omega_{ab}^0$  liefern. Die Kombination beider Informationen liefert also die gewünschte Frequenz  $\omega_{bc}^0$ , die im RF-Bereich liegt. Ohne Berücksichtigung der Relaxationsterme und bei einer willkürlichen Phasenwahl ist das so erhaltene Signal gegeben durch [25]

$$S(t_1, t_2) \sim \cos(\omega_{ab}^0 t_2 + \Delta\omega_{ac} t_1). \quad (2.4)$$

$\Delta\omega_{ac} = (\omega_{ab}^0 - \omega_{MW}) \pm (\omega_{bc}^0 - \omega_{RF})$  bezeichnet die Summe der Frequenzabweichungen von eingestrahelter MW bzw. RF von den exakten Resonanzfrequenzen. Das Vorzeichen der Frequenzabweichung im RF-Bereich ist hierbei abhängig von der Art der Verknüpfung der drei beteiligten Energieniveaus (+/- für progressive/regressive Schemata). Eine zweidimensionale Fourier-Transformation dieses Zeitsignals liefert so ein Spektrum der Frequenzdomänen  $\nu_1$ , verknüpft mit der Doppelquantenkohärenz, und  $\nu_2$ , verknüpft mit der  $ab$ -Kohärenz des MW-Überganges. Obwohl in dieser Betrachtung von einem Drei-Niveau-System ausgegangen wurde, ist Gleichung (2.4) ebenfalls näherungsweise gültig, wenn mehr als drei Niveaus simultan spektroskopisch zugänglich sind. Jede Drei-Niveau-Verknüpfung ist dann als isoliert zu betrachten.

Vogelsanger und Bauder diskutieren ebenfalls die Unterdrückung von Störsignalen in den gewonnenen Spektren, die durch eine unvollständige Konversion der einzelnen Kohärenzen entstehen. Ähnlich der in der eindimensionalen Fourier-Transform Spektroskopie üblichen *Phase Alternating Pulse Sequence* (PAPS) wird hierbei die Tatsache ausgenutzt, daß die relative Phase eines detektierten Signals grundsätzlich durch die relativen Phasen der anregenden Strahlungen bestimmt wird. So kann im Falle des Doppelquantenkorrelations-Experimentes durch die relative Phase der beiden RF-Pulse die Phase des Signals in der  $t_2$ -Domäne, welches aus der Hin- und Rückkonvertierung von  $ab$ - und  $ac$ -Kohärenz resultiert, direkt beeinflusst werden. Verändert man für eine zweite Messung den relativen Phasenunterschied zwischen den beiden RF-Pulsen also um  $180^\circ$  gegenüber einer ersten Messung mit identischem Pulsabstand  $t_1$ , so haben die beiden so gewonnenen Signale der  $t_2$ -Domäne ebenfalls relativ zueinander einen solchen Phasenunterschied. Anteile des Signals, die nicht aus der Umwandlung von  $ab$ - in  $ac$ -Kohärenz resultieren, haben dagegen bei beiden Messungen die gleiche relative Phase. Subtrahiert man also das Signal der zweiten Messung (relative Phase

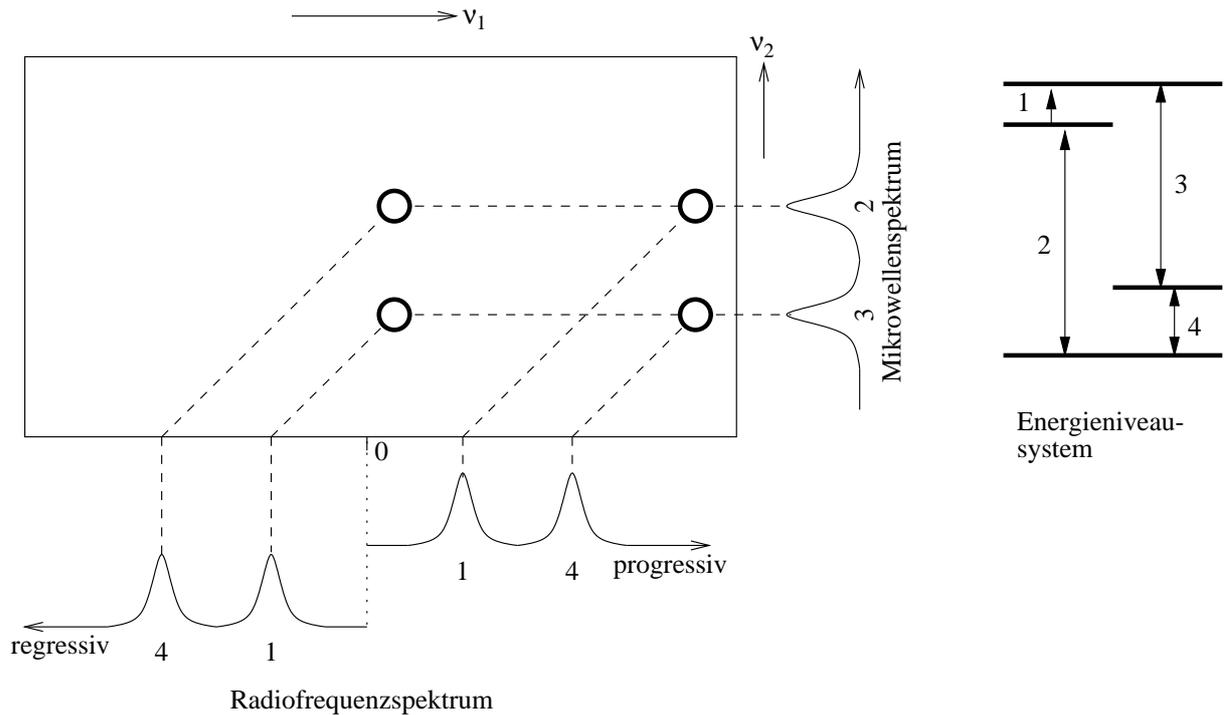


Abbildung 2.2: Beispiel für den Zusammenhang zwischen bestimmten Energieniveausystemen und den daraus resultierenden Doppelquanten-Korrelationspektren. Die zweimalige Auftragung des Radiofrequenzspektrums resultiert aus der Unterscheidung zwischen progressiven und regressiven Schemata in der Definition von  $\Delta\omega_{ac}$  in Gleichung (2.4).

zwischen den RF-Pulsen  $180^\circ$ ) von dem der ersten Messung (relative Phase  $0^\circ$ ), so werden diese Störsignale deutlich verringert, während das eigentlich erwünschte Signal aus beiden Messungen aufaddiert wird.

Abbildung 2.2 zeigt ein simuliertes 2D-Spektrum des abgebildeten Vier-Niveau-Systems und veranschaulicht das Entstehen der beobachteten Signale. Das System besteht aus zwei progressiven und zwei regressiven Verknüpfungen, wobei die vier dipol-erlaubten Übergänge eine geschlossene Schleife bilden. Beispiele für solche Systeme und die dadurch entstehenden Spektren sind in [29] und [30] zu finden.

Mit Abbildung 2.3 ist gut nachvollziehbar, daß in einem solchen Doppelquanten-Kohärenz-Experiment aus einem beobachteten Signal jeweils beide beteiligten Frequenzen unabhängig voneinander bestimmt werden können. Wenn insbesondere zwei Signale beispielsweise in der MW-Domäne signifikant unterschiedliche Frequenzen aufweisen, so können u.U. die beiden damit verbundenen Radiofrequenzen ebenfalls bestimmt werden, auch wenn die Signale in

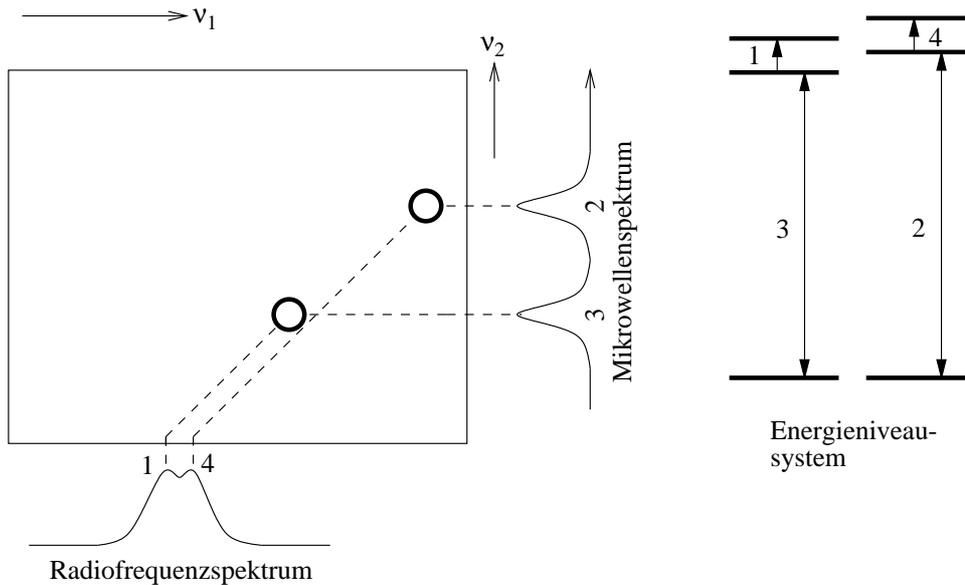


Abbildung 2.3: Die Trennung zweier dicht benachbarter Radiofrequenz-Linien in einem zwei-dimensionalen Spektrum. Sie resultiert lediglich aus der Trennung der beiden mit ihnen verbundenen Mikrowellenspektren.

der Radiofrequenz-Domäne sehr eng benachbart sind. Die getrennte Bestimmung beider Radiofrequenzen ist in diesem Fall nicht von Faktoren wie der Linienbreite oder der Genauigkeit der Frequenzangabe in der Doppelquanten-Domäne abhängig, sondern nur von der Trennung beider 2D-Signale in der MW-Domäne.

## 2.3 Das ursprüngliche 2D-MW-RF-Experiment

Der von Jäger et al. [25] verwendete experimentelle Aufbau basierte auf einem Brückenspektrometer im K-Band (18-26.5 GHz), welches mit überdimensionierten X-Band-Rechteckhohlleitern ausgestattet war [31, 32, 33]. Die Konstruktion als Brückenspektrometer war notwendig, da die Form der Hohlleiter und das Stark-Septum zu starken Reflexionen der MW-Strahlung führt.

Der genaue experimentelle Aufbau dieses Spektrometers ist von Jäger [25, 24] dokumentiert worden. Mit diesem Spektrometer wurden Untersuchungen zu verschiedenen molekülspektroskopischen Fragestellungen durchgeführt. Gemessen werden konnten direkte  $\ell$ -Typ Doublets von linearen Molekülen [25], Rotationsspektren von asymmetrischen Kreiselmolekülen [25].

lekülen [34], direkte Quadrupolübergänge [29] und direkte  $A_1-A_2$  Übergänge von symmetrischen Kreiselmolekülen [35].

Anknüpfend an die letztgenannte Untersuchung wurden, teilweise im Rahmen dieser Arbeit, nach dem Wiederaufbau des Experimentes drei weitere Untersuchungen von direkten  $A_1-A_2$  Übergängen an den symmetrischen Kreiselmolekülen  $PF_3$  ( $v_4=1$ ) [36],  $SiDF_3$  ( $v_6=1$ ) [30] und  $SiHF_3$  ( $v_6=1$ ) [37] durchgeführt. Die theoretischen Grundlagen zum Zustandekommen dieses Typs von Übergängen sind im ersten Kapitel dieser Arbeit erläutert.

## 2.4 Koaxiale Substanzzellen

In der MWFT-Spektroskopie sind üblicherweise Rechteck- oder Rundhohlleiter gebräuchlich. Rechteckhohlleiter haben gemeinhin einen Querschnitt  $a \times b$  mit  $a \approx 2b$ , wobei die obere Grenzwellenlänge für den Grundmode  $H_{10}$  dieses Hohlleitertypen sich über  $\lambda_c = 2a$  ergibt [38, S. 57ff]. Soll also die untere Grenzfrequenz, englisch *cutoff frequency*, bei 1 GHz liegen, so muss der Hohlleiter einen Querschnitt von etwa  $15 \times 8$  cm aufweisen. Dieser verhältnismäßig große Querschnitt von  $120 \text{ cm}^2$  führt bei einer geforderten Anregungsleistung von etwa  $10 \text{ W/cm}^2$  zu unerfüllbaren Ansprüchen an den MW-Verstärker bzw. den PIN-Diodenschalter zum Schutz der Empfangselektronik.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß in einem Rechteckhohlleiter zum einen die Dämpfung durch die endliche Leitfähigkeit des Wandmaterials in der Nähe der Grenzfrequenz sehr groß wird [39, S. 230] und zweitens bei höheren Frequenzen andere Moden als der Grundmode  $H_{10}$  ausbreitungsfähig werden. Dies führt dazu, daß praktisch nur ein Frequenzbereich nutzbar ist, der etwa zwischen  $1.3\nu_c$  und  $2\nu_c$  liegt [38, S. 171], so daß nominell vier verschiedene Hohlleiterquerschnitte erforderlich wären, um den gesamten Frequenzbereich von 1-4 GHz abdecken zu können.

Rundhohlleiter werden für spektroskopische Zwecke im  $H_{01}$ -Mode betrieben, da dieser die geringste Dämpfung aufweist [39, S. 251]. Bei einer geforderten unteren Grenzfrequenz von 1 GHz wäre hierbei allerdings ein Radius des Hohlleiters von etwa 18 cm nötig, so daß der Querschnitt über  $1000 \text{ cm}^2$  liegen würde. Aus bereits genannten Gründen ist also auch dieser Hohlleitertyp nicht für diese Anwendung einsetzbar.

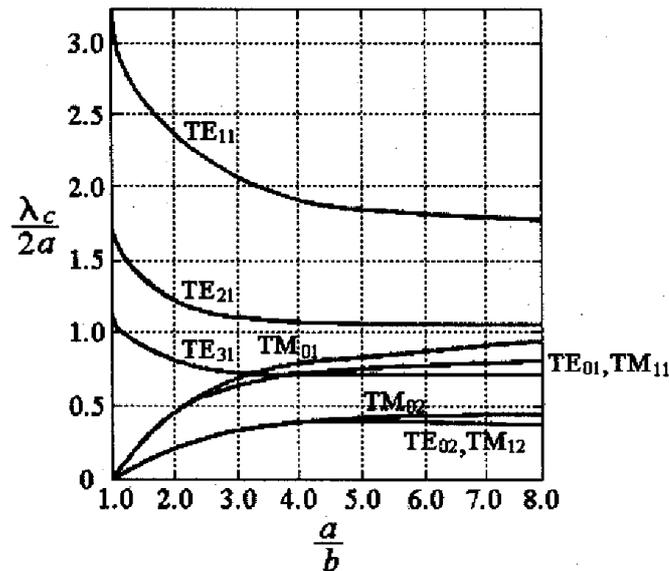


Abbildung 2.4: Die Grenzwellenlängen  $\lambda_c$  einiger TE- und TM-Moden einer koaxialen Leitung in Einheiten des Durchmessers des Außenleiters  $2a$  in Abhängigkeit des Verhältnisses der Radien von Außen- zu Innenleiter. Die Abbildung ist [39, S. 245] entnommen.

Soll also ein Hohlleiter für den Frequenzbereich von 1-4 GHz einsetzbar sein, so ist ein koaxialer Hohlleiter hierfür die einzige Möglichkeit. Eine koaxiale Leitung besteht aus einem Außenleiter mit Innenradius  $a$  und einem Innenleiter mit Radius  $b$ , zwischen denen sich in diesem Fall das molekulare Gas befindet. Hierbei wird für die Materialkonstanten des Gases  $\epsilon_r = \mu_r = 1$  angenommen. In diesem Typ von Wellenleitern sind sog. TEM (transversal elektromagnetische) Wellen ausbreitungsfähig. TEM-Wellen kennzeichnen sich dadurch aus, daß bei diesem Typ von Wellen sowohl die  $z$ -Komponente des elektrischen ( $E_z$ ) als auch des magnetischen ( $H_z$ ) Anteils der Welle verschwinden, wenn  $z$  die axiale Richtung des Hohlleiters bezeichnet. TEM-Wellen haben, im Gegensatz zu allen anderen Moden, keine untere Grenzfrequenz. Abbildung 2.4 zeigt die Grenzwellenlängen eines koaxialen Hohlleiters in Einheiten des Innendurchmessers des Außenleiters. Die verwendete Substanzzelle wird durch einen Außenleiter mit Innenradius  $a = 1,5$  cm und einen Innenleiter mit einem Radius von  $b = 0.65$  cm gebildet [40]. Man erkennt in Abbildung 2.4, daß bei diesen Abmessungen der Mode mit der niedrigsten Grenzfrequenz der  $TE_{11}$ -Mode mit  $\nu_{cTE_{11}} \approx 4.3$  GHz ist. Für den Bereich unterhalb von 4 GHz ist also einzig der TEM-Mode ausbreitungsfähig.

Die transversale elektrische Feldstärke  $E_t$  dieses TEM-Modes läßt sich aus einem Potential

$\phi$  herleiten, für das die Laplace-Gleichung in Zylinderkoordinaten  $(\rho, \varphi, z)$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \phi(\rho, \varphi) = 0$$

erfüllt sein muß. Das Potential  $\phi$  ergibt sich damit zu [39, S. 245]

$$\phi(\rho) = A + B \ln \rho,$$

wobei  $A$  und  $B$  sich aus den Randbedingungen ergeben. Das elektrische Feld besitzt also in Zylinderkoordinaten lediglich eine Komponente

$$E_\rho = \frac{E_0}{\rho} e^{-i(\omega t - kz)}.$$

Der Feldwellenwiderstand einer Koaxialleitung ergibt sich unter der Annahme  $\varepsilon_r = \mu_r = 1$  aus den Abmessungen zu [39, S. 246]

$$Z = \frac{\eta}{2\pi} \ln \frac{a}{b}$$

(mit  $\eta = 377 \Omega$ , Wellenwiderstand des Vakuums). Mit den bereits erwähnten Abmessungen ( $a = 1.5 \text{ cm}$ ,  $b = 0.65 \text{ cm}$ ) ergibt sich also ein Wellenwiderstand von  $50.2 \Omega$ , so daß bei einem auf  $50 \Omega$  abgestimmten Netzwerk keine Probleme durch Reflexionen beim Übergang in die Koaxialzelle entstehen.

## 2.5 Der experimentelle Aufbau

Basierend auf einem Spektrometer mit koaxialer Substanzzelle [40, 41, 42] wurde ein Experiment zur zweidimensionalen Fourier-Transform-Spektroskopie realisiert, welches die Frequenzbereiche von 1-4 GHz bzw. 1-600 MHz abdeckt. Kernstück dieses Aufbaus ist die koaxiale Substanzzelle, die die bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Durchmesser des Innen- bzw. Außenleiters ( $a = 1.5 \text{ cm}$ ,  $b = 0.65 \text{ cm}$ ) und eine Länge von 10 m aufweist. Der Querschnitt dieses Leiters beträgt also nur  $5.7 \text{ cm}^2$ , so daß eine genügend hohe Leistungsdichte der Anregungsleistung ohne Schwierigkeiten zu erreichen ist. Die Durchgangsdämpfung dieser Zelle beträgt bei einer Frequenz von 4 GHz lediglich etwa 2 dB und nimmt stetig zu kleineren Frequenzen hin ab [42]. Die Zelle weist ein Volumen von ca.  $5.7 \ell$  auf. Zur Erhöhung

Abbildung 2.5: Aufbau des Spektrometers und verwendete Folge von TTL-Pulsen.

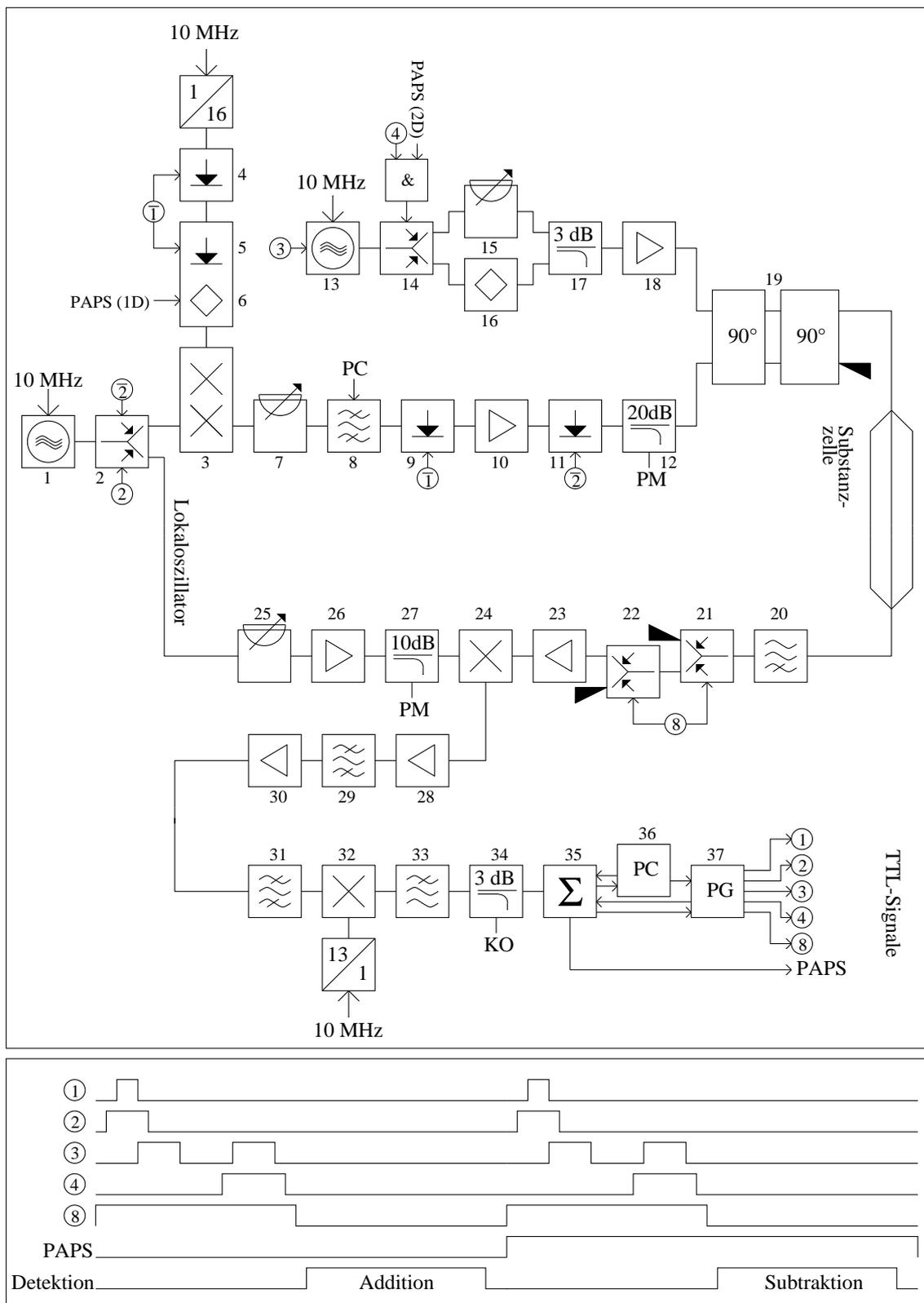


Abbildung 2.5: Verwendete Komponenten:

- 1 MW-Synthesizer HP 83711B
- 2 SPDT-PIN-Dioden-Schalter SMT DJD0520
- 3 Einseitenbandmischer RHG IRDS 1-4/160
- 4 PIN-Dioden-Schalter HP 33144A
- 5 PIN-Dioden-Schalter MiniCircuits YSW2-50DR
- 6 Mischer Mini Circuits ZAD 3H, betrieben als Biphasemodulator
- 7 Variables Dämpfungsglied Radiall R519157
- 8 YIG-Filter Watkins-Johnson 5272-004DA
- 9 PIN-Dioden-Schalter HP 33144A
- 10 Verstärker Trontech P42G
- 11 PIN-Dioden-Schalter HP 33144A
- 12 Directional Coupler Merrimac CTM-20M-2.5G
- 13 RF-Synthesizer HP8657B
- 14 SPDT-PIN-Dioden-Schalter MiniCircuits ZYSWA-2-50-DR
- 15 Variables Dämpfungsglied HP 335C
- 16 Mischer MiniCircuits ZAD 3H, betrieben als Biphas Modulator
- 17 Power Combiner TRM DL 203
- 18 RF-Verstärker, je nach Frequenzbereich ENI 310L (0.25-110 MHz),  
Hughes 46141H (50-500 MHz) oder Hughes 46148H (500-1000 MHz)
- 19  $2 \times 90^\circ$ -Hybride Anaren 10025-3
- 20 Hochpaßfilter FXR HD-20N (kann zur 1D-Spektroskopie entfallen)
- 21 SPDT-PIN-Dioden-Schalter MiniCircuits ZYSWA-2-50-DR
- 22 SPDT-PIN-Dioden-Schalter MiniCircuits ZYSWA-2-50-DR
- 23 Verstärker Trontec W40GA2
- 24 Image Rejection Mischer Miteq IR0104LC1C
- 25 Variables Dämpfungsglied Alan 50CA4-20PM
- 26 Verstärker Trontec W40GA2
- 27 Directional Coupler Merrimac CTM-20M-2.5G
- 28 Verstärker RHG LCFH160LN
- 29 Bandpaßfilter Lark Eng. 160-20
- 30 Verstärker RHG LCFH160LN
- 31 Bandpaßfilter Reactel 160-20
- 32 Mischer MiniCircuits ZFM3
- 33 Tiefpaßfilter K&L Microwave 5L340-25-B/B
- 34 Power Splitter Merrimac PD 20-50
- 35 Transientenrekorder Dr. Strauss TR-AV 100-8/32
- 36 PC zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme
- 37 Pulsgenerator, Eigenbau
- PM Leistungsmeßgerät
- KO Kathodenstrahloszilloskop

der Druckstabilität wurde ein Ballast-Gastank mit einem Volumen von ca. 12  $\ell$  mit der Zelle gekoppelt.

Abbildung 2.5 zeigt den elektrischen Aufbau des Spektrometers. Dieser Aufbau beinhaltet ein übliches MW-FT-Spektrometer mit superheterodynem Empfangszweig. Ein MW-Synthesizer (Nr. 1 in Abb. 2.5) erzeugt die sog. Lokaloszillatorfrequenz, die in einem Einseitenbandmischer (3) mit 160 MHz abgemischt wird, so daß die zur Anregung erforderliche Frequenz entsteht. Durch PIN-Dioden-Schalter (4,5,9) wird ein kurzer Puls geformt ( $\approx 1 \mu s$ ), durch den in der molekularen Probe ein makroskopisches Dipolmoment erzeugt wird. Die Antwort der Probe auf diese Störung wird verstärkt (23, 28, 30) und auf den Bereich der sog. Zwischenfrequenz (30 MHz) abgemischt (24, 32), die dann in einem Transientenrekorder (35) detektiert wird. Die Abtastfrequenz liegt dabei üblicherweise bei 100 MHz, die Aufnahmetiefe bei 1024 Datenpunkten. Dieses Signal wird nach Aufsummierung (mind. 32768 Wiederholungen) in einem PC verarbeitet und zum Beispiel der Fourier-Transformation unterzogen. Dieselbe Software steuert ebenfalls den Pulsgenerator (37), der die notwendigen TTL-Signale (Signale 1-4, 8) erzeugt. Genaue Beschreibungen der eindimensionalen Mikrowellen-Fourier-Transform-Spektroskopie findet man beispielsweise in [43, 44].

In dieses Spektrometer integriert ist ein zusätzlicher Aufbau (13-18), der die Einkopplung von gepulster RF-Strahlung erlaubt, so daß im Prinzip jede Art von Doppelresonanzverfahren im Bereich der bereits genannten MW-RF-Frequenzen möglich werden. Als Quelle dient hier ein RF-Synthesizer (13), der durch ein TTL-Signal (Signal Nr. 3) gepulst betrieben werden kann. Zur Durchführung der bereits beschriebenen Doppelquantenkorrelations-Experimente mit einem entsprechenden Phasenzklus ist mit einem Biphase-Modulator (16) und einem Schalter (14) die Umschaltung zwischen einer relativen Phase zweier aufeinanderfolgender RF-Pulse von  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  möglich. Ein variables Dämpfungsglied (15) stellt sicher, daß beide Signale gleiche Feldstärken aufweisen, wie es zur Durchführung des Experimentes notwendig ist. Die Verwendung eines Schalters (14) an dieser Stelle hat gegenüber der sonst üblichen Methode, den Biphase-Modulator direkt zwischen den betreffenden Pulsen zu schalten, den Vorteil geringerer Schaltzeiten. Ein Verstärker (18) schließlich erzeugt dann die notwendigen hohen Leistungen.

Abbildung 2.5 zeigt ebenfalls die für die zweidimensionale Doppelquantenkorrelations-Ex-

perimente genutzte Folge von TTL kompatiblen Signalen, die sämtliche beteiligten PIN-Dioden-Schalter steuern.

Die Einkopplung beider Strahlungen (MW und RF) in eine koaxiale Leitung, um sie dann der Substanzzelle zuzuführen, hat sich als eines der Hauptprobleme bei der Konstruktion des Experimentes erwiesen. Die Schnittstelle beider Frequenzbereiche muß bestimmte Anforderungen erfüllen.

- Der gesamte Frequenzbereich von 1 MHz bis 4 GHz muß überdeckt werden.
- Der Mangel an Leistungs-Verstärkern, die durchgängig diesen Bereich abdecken, führt dazu, daß beide Frequenzbereiche getrennt verstärkt werden und somit die verwendeten Bauteile zur Kopplung von MW- und RF-Frequenz hohe Leistungen im Bereich von etwa 10 Watt tolerieren müssen.
- Eventuell begrenzende Schaltzeiten zwischen dem MW- und dem RF-Zweig müssen, bedingt durch die Pulsfolge, unter etwa einigen 10 ns liegen.
- Die Schnittstelle darf nicht zu starken Reflexionen der MW-Strahlung führen. Dies schließt etwa die Verwendung einfacher „T-Stücke“ koaxialer Bauart aus.
- Die Kopplung zwischen den beiden Eingängen darf nicht zu groß sein.

PIN-Dioden-Schalter, die sämtliche oben genannten Anforderungen erfüllen, sind nicht kommerziell erhältlich. Mechanische Schalter weisen wesentlich zu hohe Schaltzeiten auf.

Dies führte zur Verwendung einer sog. *Diplexerschaltung*, die aus zwei 3dB-90°-Hybriden besteht. Ein solches Hybrid ist ein Netzwerk mit jeweils zwei Ein- und zwei Ausgängen. In einem spezifizierten Frequenzbereich hat es folgende Eigenschaften: Legt man eine Strahlung bestimmter Frequenz und Leistung an einen Eingang an, so wird diese Strahlung leistungsteilt, und mit einem festen Phasenversatz von 90° beiden Ausgängen zugeführt [45, Band 1, S. 195ff.]. Diese Hybride sind sowohl in koaxialer als auch in Hohlleiterbauweise realisierbar, im spezifizierten Frequenzbereich ist die Betrachtung der Wirkungsweise von der konkreten Ausführung unabhängig. Bei der Betrachtung des Radiofrequenzverhaltens beschränkt man sich dagegen naturgemäß nur auf koaxiale Hybride.

Um das Verhalten dieser Hybride zu verstehen, ist es hilfreich, eine komplexe Schreibweise zu verwenden, ein Signal mit der Amplitude  $E_0$ , der Frequenz  $\omega$  und der Phase  $\varphi$  also durch  $E_0 e^{-i(\omega t + \varphi)}$  zu kennzeichnen. Bei Anwendung von Frequenzen aus dem Spezifikationsbereich ergibt sich damit die Beziehung der Signale zwischen den beiden Eingängen  $E_1$  und  $E_2$  und den Ausgängen  $A_1$  und  $A_2$  durch eine einfache Matrixgleichung (vgl. [45, Band 1, S. 197]):

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Verbindet man nun zwei solcher Hybride direkt hintereinander, so ergibt sich

$$\begin{pmatrix} \tilde{A}_1 \\ \tilde{A}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}.$$

Dies bedeutet, daß bei einer solchen Diplexerschaltung eine Strahlung mit einer Frequenz aus dem spezifizierten Bereich vollständig vom Eingang  $E_1$  (bzw.  $E_2$ ) auf den Ausgang  $\tilde{A}_2$  (bzw.  $\tilde{A}_1$ ) übertragen wird. Der auftretende Phasensprung, repräsentiert durch den Faktor  $i$ , ist unerheblich, da es lediglich auf die vollständige Übertragung der Leistung ankommt. Arbeitet man dagegen weit unterhalb des spezifizierten Bereichs, d.h. in diesem Fall im Bereich 1-600 MHz, so ergibt sich die zu (2.5) analoge Gleichung zu

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

In diesem Frequenzbereich ergibt sich also bereits nach der Übertragung durch ein Hybrid eine vollständige Kopplung von  $E_1(E_2)$  nach  $A_2(A_1)$ . Ein Hintereinanderschalten führt damit auf

$$\begin{pmatrix} \tilde{A}_1 \\ \tilde{A}_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Dieses Netzwerk verhält sich also bei solch niedrigen Frequenzen wie eine einfache Übertragungsleitung.

Schaltet man nun zwei für den Mikrowellenbereich spezifizierten Hybride direkt hintereinander, speist in  $E_1$  die RF-Frequenz und in  $E_2$  die MW-Frequenz ein, so werden beide

Strahlungen quasi ohne Verlust auf den gemeinsamen Ausgang  $A_1$  übertragen. Da die verwendeten Hybride passive Elemente darstellen und in einer Mikrostreifenleitertechnik ausgeführt sind, ergeben sich aus einer solchen Schaltung keine Probleme aus den Begrenzungen der Leistungstoleranz oder aus auftretenden Schaltzeiten. In dem realisierten Aufbau wurden zwei 3dB-90°-Hybride des Herstellers Anaren (Modell-Nr. 10025-3) verwendet, die für einen Bereich von 1-4 GHz spezifiziert sind. Eine skalare Netzwerkanalyse ergab Übertragungsdämpfungen der Schaltung, die im gesamten genutzten MW-Bereich bei lediglich etwa 1 dB lagen. Im RF-Bereich steigt die Dämpfung mit der Frequenz kontinuierlich an und liegt bei 500 MHz bei etwa 6 dB. Die Kopplung zwischen beiden Eingängen erwies sich als gering, ferner waren keine durch die Schaltung bedingten signifikanten Reflexionen zu beobachten. An dieser Stelle sei angemerkt, daß diese Diplexer-Schaltung auch dazu genutzt werden kann, hohe und niedrige Frequenzen zu trennen, wenn sie entgegen der diskutierten Richtung betrieben wird. Es ist also z.B. die Trennung eines Nutzsignals von einem Gleichstromanteil möglich.

## 2.6 Radiofrequenzspektren des Ethylfluorids

Der in den letzten Abschnitten erläuterte experimentelle Aufbau zur zweidimensionalen MW-RF-Spektroskopie wurde erstmals zur Untersuchung von Radiofrequenzspektren des Ethylfluorids ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ) genutzt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die interne Rotation der Methylgruppe gelegt wurde.

Fliege et al. haben die Rotationskonstanten, sowie Parameter der Zentrifugalverzerrung und der internen Rotation aus einer Studie des Mikrowellen- und Millimeterwellenspektrums bestimmt [46]. Dabei wurden die interne Rotation und die Gesamt-Rotation bzw. Zentrifugalverzerrung des Moleküls getrennt analysiert.

Die interne Rotation eines Molekülteils mit  $C_{3v}$ -Symmetrie führt zu zwei völlig getrennten Energieniveau-Systemen, die bezüglich der Symmetrie der nicht entarteten bzw. zweifach entarteten Torsions-Eigenfunktionen mit  $A$  bzw.  $E$  bezeichnet werden [47], und zwischen denen keine beobachtbaren Übergänge möglich sind. Da die effektiven Rotationskonstanten zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies unterschiedlich sind, weisen die gemessenen Rotationslinien

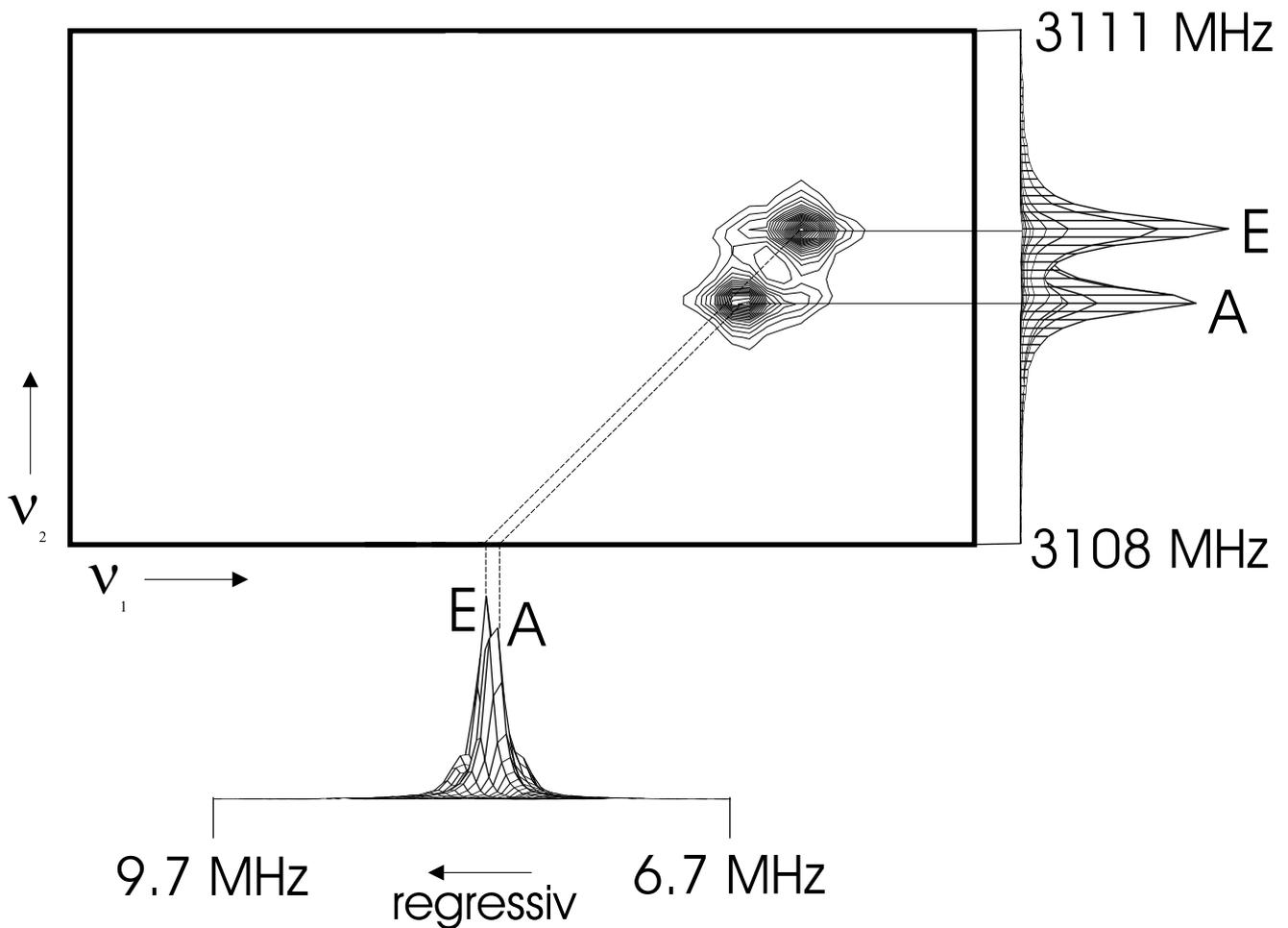


Abbildung 2.6: Beispiel für ein aufgenommenes zweidimensionales Spektrum. Einzelheiten hierzu und die wichtigsten Meßparameter sind dem Text zu entnehmen.

Aufspaltungen auf, die aber i.Allg. klein gegenüber der mittleren Frequenz sind. Beim Ethylfluorid ist die Achse der internen Rotation  $\tau$  nahezu mit der Hauptträgheitsachse  $a$ , verbunden mit dem kleinsten Trägheitsmoment, identisch, so daß hauptsächlich die Rotationskonstante  $A$  diese Abhängigkeit aufweist. Demzufolge konnten Fliege et al. Aufspaltungen zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies lediglich bei sog.  $b$ -Typ Linien beobachten, die stark von  $A$  abhängen.

Aus den nicht aufgelösten bzw. auf Mittelfrequenzen zurückgerechneten Splittings wurden von Fliege et. al in einer zweiten Analyse die Rotationskonstanten und die Parameter der Zentrifugalverzerrung bestimmt.

Diese Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um Systeme, bestehend aus drei Energieniveaus mit jeweils einem dipol-erlaubten MW- bzw. RF-Übergang im beob-

achtbaren Frequenzbereich, zu berechnen. Ethylfluorid ist ein nahezu symmetrisches Kreiselmolekül, der Asymmetrieparameter  $\kappa$ , definiert über die Rotationskonstanten als  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$  ist mit  $\kappa = -0.92$  nahe an dem Grenzwert für ein „prolate top“-Molekül von  $\kappa_{prolate} = -1$ . Deshalb gibt es eine Reihe von niederfrequenten Übergänge zwischen sog.  $k$ -Doublets, die aus der leichten Asymmetrie des hierfür als starren Kreisel angenommenen Moleküls resultieren. Üblicherweise werden die Rotationsenergieniveaus eines asymmetrischen Kreiselmoleküls mit  $J_{K_-,K_+}$  bezeichnet, wobei  $K_-$  bzw.  $K_+$  sich auf die zugehörigen Grenzfälle für „prolate top“- bzw. „oblate top“-Moleküle beziehen [48, S. 229f]. In dieser Nomenklatur sind solche  $k$ -Doublets vom Typ  $J_{K_-,K_+} \leftarrow J_{K_-,1+K_+}$ .

Abbildung 2.6 zeigt ein Beispiel für ein aufgenommenes zweidimensionales Spektrum. Es wurde hierfür ein Datensatz von  $128 \times 1024$  Datenpunkten in der Zeitdomäne aufgenommen. Die Mikrowellenfrequenz der anregenden Strahlung betrug 3108.0 MHz, die Radiofrequenz 8.2 MHz. Die Pulslänge des MW-Pulses betrug  $1 \mu\text{s}$ , die der RF-Pulse 500 ns. Die Leistungen betragen während des MW-Pulses ca. 200 mW, während der RF-Pulse ca. 1.2 W. Die Abtastintervalle waren 40 ns in der  $t_1$ - und 10 ns in der  $t_2$ -Domäne. Der Druck des Ethylfluorids in der Substanzzelle betrug ca. 3 mTorr während der Messung.

Die Trennung eng benachbarter Radiofrequenz-Linien durch die signifikante Trennung der korrespondierenden Mikrowellenübergänge ist in dieser Abbildung deutlich zu erkennen (vgl. hierzu Abb. 2.3).

In Tabelle 2.6 sind die gemessenen Übergangsfrequenzen im RF- und MW-Bereich angegeben. Alle Frequenzen sind aus dem Decay-Fit der jeweiligen Messung bestimmt worden. Die Frequenzen des MW-Überganges  $14_{4,10} \leftarrow 13_{5,9}$  sind zweimal bestimmt worden, die angegebenen Übergangsfrequenzen sind Mittelwerte, die unter Berücksichtigung des Fehlers der Frequenzangabe in diesem Decay-Fit berechnet wurden. Die Einzelmessungen dieses Überganges weisen eine Differenz der Mikrowellenfrequenzen von etwa 8 kHz auf, was darauf schließen läßt, daß der Fehler der MW-Frequenzen etwa bei 10 kHz liegt, der Fehler der Radiofrequenzen wird somit im gleichen Bereich liegen.

Die in Tabelle 2.6 zusammengefaßten Übergangsfrequenzen dienten mit den in [46] angegebenen Frequenzen für Übergänge bis  $J = 20$  als Basis für einen globalen Fit der Gesamtrotation, der Zentrifugalverzerrung und der internen Rotation [49]. Die neu bestimmten Frequenzen

Übergang			MW-Freq. [MHz]	Diff. [kHz]	Übergang			RF-Freq. [MHz]	Diff. [kHz]
4 <sub>2,2</sub> ← 5 <sub>1,5</sub>	A		3559.001	8	4 <sub>2,2</sub> ← 4 <sub>2,3</sub>	A	556.542	1	
	E		3558.748	15		E	556.543	2	
8 <sub>2,7</sub> ← 7 <sub>3,4</sub>	A		2222.108	8	7 <sub>3,4</sub> ← 7 <sub>3,5</sub>	A	155.482	4	
	E		2222.445	-13		E	155.484	1	
11 <sub>3,9</sub> ← 10 <sub>4,6</sub>	A		3346.696	-11	10 <sub>4,6</sub> ← 10 <sub>4,7</sub>	A	36.766	-11	
	E		3347.114	18		E	36.776	17	
14 <sub>4,10</sub> ← 13 <sub>5,9</sub>	A		3109.410	-1	13 <sub>5,8</sub> ← 13 <sub>5,9</sub>	A	7.994	-2	
	E		3109.835	8		E	8.068	2	
					14 <sub>4,10</sub> ← 14 <sub>4,11</sub>	A	520.926	4	
						E	520.929	5	

Tabelle 2.1: Die mit der 2D-MW-RF-Methode bestimmten Übergangsfrequenzen von Ethylfluorid und die Abweichungen der gemessenen und berechneten Frequenzen (s. Text). Es wurden insgesamt fünf Messungen durchgeführt, wobei die Frequenzen des MW-Überganges 14<sub>4,10</sub>←13<sub>5,9</sub> in zwei Messungen bestimmt wurden. Die angegebenen Werte für diesen Übergang sind Mittelwerte, die unter Berücksichtigung des Fehlers der Frequenzangabe im Decay-Fit berechnet wurden.

wurden dabei mit einem Fehler von 10 kHz gewichtet. Die in [46] angegebene Frequenz des Übergangs 14<sub>2,12</sub>←13<sub>3,11</sub> wurde in diesem Fit nicht berücksichtigt, da hierbei offensichtlich ein Druckfehler vorliegt. Die sextischen Zentrifugalverzerrungsparameter wurden aus [46] übernommen und waren keine freien Parameter in diesem Fit. Aus dieser Analyse ergaben sich keine signifikanten Änderungen der Parameter der internen Rotation. So ergab sich die Höhe der Potentialbarriere zu  $V_3=3.344(21)$  kcal/mol und der Winkel zwischen interner Rotationsachse  $\tau$  und Hauptträgheitsachse  $a$  zu  $\angle=33.5(11)^\circ$ , wobei der Fehler in den Klammern in Einheiten der letzten gegebenen Stelle angegeben ist. Das Trägheitsmoment der Methylgruppe als internem Rotator wurde mit  $I_\tau=3.155$  uÅ angenommen. Die Standardabweichung dieses Fits betrug 21 kHz und lag damit im Bereich der experimentellen Fehler.

Die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten sind ebenfalls der Tabelle 2.6 zu entnehmen. Die beiden Werte stimmen insbesondere für die RF-Übergänge jeweils gut überein.

## Diskussion der Ergebnisse

Im Falle einer hohen Hinderungsbarriere der internen Rotation, wie sie beim Ethylfluorid vorliegt, wird der Hamilton-Operator, der die Gesamttrotation des Moleküls und die interne Rotation eines Molekülteils umfaßt, im Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls aufgestellt. Man spricht dann von der sog. *Principal Axis Method* (PAM). Dieser Hamilton-Operator gliedert sich dann wie folgt [50, S. 197ff]:

$$H = H_r + Fp^2 + V(\tau) + F\pi^2 - 2Fp\pi. \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $H_r = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2$  (mit  $A > B > C$ ) der Teil des Operators, der die Rotation des als starr angenommenen Moleküls beschreibt und  $Fp^2 + V(\tau)$  der reine Torsionsanteil des Hamilton-Operators, wobei  $\tau$  den Drehwinkel der internen Rotation und  $p = -i\frac{\partial}{\partial\tau}$  den hierauf bezogenen Drehimpulsoperator beschreibt<sup>1</sup>. Für einen internen Rotor mit einer dreizähligen Symmetrieachse als Drehachse, wie er im Falle einer Methylgruppe vorliegt, ergibt sich das Potential unter Vernachlässigung höherer Terme der Fourier-Entwicklung desselben zu  $V(\tau) = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\tau)$ .

Die letzten beiden Teile des oben angegebenen Operators beschreiben die Kopplung zwischen der Gesamttrotation und der internen Rotation.  $F$  ist eine reduzierte Rotationskonstante des internen Rotors [50, S. 200], für die im Falle von Ethylfluorid etwa  $F \approx 194$  GHz gilt. Der Operator  $\pi$  ist definiert als

$$\pi = \sum_{\alpha=a,b,c} \lambda_\alpha \frac{I_\tau}{I_\alpha} P_\alpha. \quad (2.9)$$

Hierbei wiederum sind  $I_\alpha$  ( $\alpha=a,b,c$ ) die Trägheitsmomente des gesamten Moleküls,  $I_\tau$  dasjenige der internen Rotation und  $\lambda_\alpha$  die Richtungscosinusse der Achse der internen Rotation, bezogen auf die Hauptträgheitsachsen. Von diesen verschwindet  $\lambda_c$ , da die interne Rotationsachse senkrecht auf der Hauptträgheitsachse  $c$  steht [51].

Der kinetische Anteil von (2.8) läßt sich nun im Rahmen einer Störungsrechnung entwickeln. Herschbach [52] gibt das Ergebnis in allgemeiner Form als

$$H_{v,A/E} = H_r + F \sum_{n=0}^{\infty} W_{v,A/E}^{(n)} \pi^n \quad (2.10)$$

---

<sup>1</sup>Der Drehimpuls wird dabei in Einheiten von  $\hbar$  gemessen.

an. Die gemessenen Spektren gehören zum Torsions-Grundzustand ( $v = 0$ ) und der Index  $A/E$  bezieht sich, wie bereits erwähnt, auf die Symmetrie der Torsions-Eigenfunktionen. Die Störkoeffizienten  $W_{v,A/E}^{(n)}$  sind in diesem Falle nur vom reduzierten Potential  $s = 4V_3 / 9F \approx 80$  abhängig, da höhere Terme der Fourier-Entwicklung des Potentials der internen Rotation als  $V_3$  nicht zu berücksichtigen sind. Ihre Werte sind beispielsweise in [53, S. 427ff] tabelliert.

Diese Entwicklung konvergiert schnell, sie ist in diesem, wie in den meisten Fällen, nach den in  $\pi$  quadratischen Gliedern abubrechen. Die Terme  $FW_{0,A/E}^{(0)}$  sind in diesem Falle nicht spektroskopisch zugänglich und werden somit im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Die Koeffizienten  $W_{0,A}^{(1)}$  verschwinden aus Symmetriegründen, so daß lineare Terme von  $\pi$ , bzw.  $P_a$ , usw. nur für die  $E$ -Spezies auftreten. Der Einfluß dieser Tatsache wird später diskutiert.

Die quadratischen Terme in (2.10) werden näherungsweise unter Vernachlässigung der Kreuzterme  $P_a P_b + P_b P_a$  zu

$$FW_{0,A/E}^{(2)} \left[ \lambda_a^2 \left( \frac{I_\tau}{I_a} \right)^2 P_a^2 + \lambda_b^2 \left( \frac{I_\tau}{I_b} \right)^2 P_b^2 \right] \quad (2.11)$$

umgeformt. In dieser Form modifizieren diese Terme die Rotationskonstanten  $A$  und  $B$  zu effektiven Konstanten  $A'$  bzw.  $B'$ , wobei die Struktur des Hamilton-Operators bezüglich der in  $P_a$  und  $P_b$  quadratischen Terme unverändert bleibt. Wichtig hierbei ist, daß es hierbei zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies durch die Differenz der Koeffizienten  $W_{0,A}^{(2)}$  und  $W_{0,E}^{(2)}$  zu unterschiedlichen Werten kommt. Der Effekt dieser unterschiedlichen effektiven Rotationskonstanten auf die beobachteten  $k$ -Dubletts soll nun als erstes abgeschätzt werden.

Der Winkel  $\angle(a, \tau)$  beträgt  $33.5^\circ$ , woraus sich die Richtungscosinusse zu  $\lambda_a \approx 0.83$  und  $\lambda_b = \sqrt{1 - \lambda_a^2} \approx 0.55$  ergeben. Aus den Rotationskonstanten ergeben sich die Trägheitsmomente zu  $I_a = 14.038 \text{ amu}\text{\AA}^2$  und  $I_b = 53.970 \text{ amu}\text{\AA}^2$ . Somit ergeben sich die quadratischen Beiträge der Entwicklung zu

$$FW_{0,A}^{(2)} \left[ \lambda_a^2 \left( \frac{I_\tau}{I_a} \right)^2 P_a^2 + \lambda_b^2 \left( \frac{I_\tau}{I_b} \right)^2 P_b^2 \right] \approx (66 \text{ kHz}) P_a^2 + (2 \text{ kHz}) P_b^2$$

bzw.

$$FW_{0,E}^{(2)} \left[ \lambda_a^2 \left( \frac{I_\tau}{I_a} \right)^2 P_a^2 + \lambda_b^2 \left( \frac{I_\tau}{I_b} \right)^2 P_b^2 \right] \approx (-33 \text{ kHz}) P_a^2 + (-1 \text{ kHz}) P_b^2.$$

Die Differenz der effektiven Rotationskonstanten zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies beträgt also  $\Delta A \approx 100$  kHz und  $\Delta B \approx 3$  kHz.

Die im RF-Bereich beobachteten  $k$ -Dubletts kommen, wie bereits erwähnt, durch die Asymmetrie des als starren Kreisel angenommenen Moleküls zustande. Um den Einfluß der geänderten Rotationskonstanten auf diese Übergänge zu verstehen, ist es sinnvoll, den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreiselmoleküls bezüglich der Rotation umzuschreiben zu

$$AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 = \frac{B+C}{2} (P_a^2 + P_b^2 + P_c^2) + \left( A - \frac{B+C}{2} \right) P_a^2 + \frac{B-C}{2} (P_b^2 - P_c^2) . \quad (2.12)$$

Der Hamilton-Operator weicht also lediglich um den Asymmetrie-Term  $((B-C)/2) (P_b^2 - P_c^2)$  von dem eines starren symmetrischen Kreisels ab. Deshalb sind die Aufspaltungen der  $k$ -Dubletts eines nahezu symmetrischen gestreckten Kreisels (*prolate top*) proportional zu  $(B-C)/2$ .

Da aber nun die Differenz der Rotationskonstanten zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies nur eine kleine relative Änderung derselben darstellt, ist die relative Änderung der  $k$ -Dublett-Aufspaltungen zwischen den beiden Spezies in erster Näherung gleich der relativen Änderung des Vorfaktors  $(B-C)/2$ . Diese beträgt

$$\Delta B/(B-C) \approx 3 \text{ kHz}/1200 \text{ MHz} = 2.5 \cdot 10^{-6} .$$

Die größten beobachteten Frequenzen im RF-Bereich lagen bei ca. 500 MHz und wären nach obiger Betrachtung theoretisch in  $A$ - und  $E$ -Komponenten aufgespalten, die ca. 1.3 kHz getrennt wären. Da diese Splittings unterhalb der Auflösung des Experimentes liegen, ist also der Einfluß der unterschiedlichen effektiven Rotationskonstanten auf die beobachteten RF-Übergänge zu vernachlässigen.

Der zweite wesentliche Einfluß der unterschiedlichen Spezies ist das Auftreten eines in  $P_a$  und  $P_b$  linearen Terms im Hamilton-Operator für die  $E$ -Spezies, nicht aber für die  $A$ -Spezies. Dieser Term fügt sich additiv zu dem Hamilton-Operator der  $E$ -Spezies, so daß (2.12) um einen Term

$$\begin{aligned} FW_{0,E}^{(1)}\pi &= FW_{0,E}^{(1)} \left( \lambda_a \frac{I_z}{I_a} P_a + \lambda_b \frac{I_z}{I_b} P_b \right) \\ &\approx (-290 \text{ kHz}) P_a + (-50 \text{ kHz}) P_b \end{aligned} \quad (2.13)$$

zu erweitern ist.

Wie oben bereits erläutert, ist näherungsweise lediglich der vom symmetrischen Kreisel-Modell abweichende Asymmetrie-Term  $((B - C)/2)(P_b^2 - P_c^2)$  im Hamilton-Operator des starren asymmetrischen Kreisels für das Entstehen der beobachteten  $k$ -Dubletts verantwortlich. Deshalb soll auch bei der Untersuchung des Einflusses der in  $P_a$  und  $P_b$  linearen Beiträge nur dieser Term mit (2.13) verglichen werden.

In der aus  $2J + 1$  Elementen bestehenden, geordneten Eigenzustands-Basis

$$\{|J, J\rangle, |J, J - 1\rangle, \dots, |J, -J + 1\rangle, |J, -J\rangle\}, \quad (2.14)$$

einer zu  $J$  gehörenden Untermatrix der Rotations-Hamilton-Matrix eines „prolate top“-Moleküls, besteht dieser Term, abgesehen von dem Faktor  $(B - C)/2$ , lediglich aus Außerdiagonalelementen

$$\langle J, k \mp 1 | (P_b^2 - P_c^2) | J, k \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(J(J+1) - k(k-1))(J(J+1) - k(k+1))},$$

wobei die Projektionsquantenzahl  $k_-$  der Übersichtlichkeit halber als  $k$  bezeichnet wird. Der Operator  $P_a$  hingegen besitzt, wieder ohne Berücksichtigung des Vorfaktors, in dieser Basis lediglich Diagonalelemente der einfachen Form

$$\langle J, k | P_a | J, k \rangle = k. \quad (2.15)$$

Sieht man vorerst von dem in  $P_b$  linearen Term ab, wird die Matrix, die sowohl den Term  $P_a^2 - P_b^2$  und den in  $P_a$  linearen Term umfaßt, also aus kleinen Diagonalelementen - resultierend vom Operator  $P_a$  - und vergleichsweise großen Außerdiagonalelementen - resultierend vom Operator  $P_a^2 - P_b^2$  - gebildet. Dafür sind sowohl die die oben angegebenen Matrixelemente, als auch die Vorfaktoren ausschlaggebend, die etwa -290 kHz im Falle von  $P_a$  und 600 MHz im Falle von  $P_a^2 - P_b^2$  betragen.

Das Auftreten kleiner Diagonal- und großer Außerdiagonalelemente legt eine Transformation der verwendeten Basis nahe. Im Falle des leicht asymmetrischen Kreisels bietet sich die Verwendung der sog. Wang-Transformation an [48, S. 237ff]. Die unitäre Transformationsmatrix

$U$  ist hierbei bezüglich der Basis (2.14) gegeben durch

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \ddots \\ & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \\ & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & \\ & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \\ \ddots & & & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Die Wang-Transformation transformiert also jeweils die zwei Basisvektoren der bisher verwendeten symmetrischen Kreisbasis  $|J, k\rangle$  und  $|J, -k\rangle$  zu den neuen Basiszuständen  $\frac{1}{2}(|J, k\rangle + |J, -k\rangle)$  und  $\frac{1}{2}(|J, k\rangle - |J, -k\rangle)$ . Diese Transformation führt zwar nicht exakt auf die Eigenzustandsbasis des asymmetrischen Rotors, aber gerade für hohe Werte von  $k$  handelt es sich um eine gute Näherung. Wenn man nun die Matrixdarstellungen der Operatoren  $P_b^2 - P_c^2$  und  $P_a$  mittels der unitären Transformation  $U X U$  in die Darstellungen in der Wang-Basis überführt, ergeben sich näherungsweise bezüglich der zwei an einem  $k$ -Dublett beteiligten Zustände  $2 \times 2$ -Submatrizen. Diese Näherung vernachlässigt alle Beiträge anderer Basisvektoren. Die Diagonalelemente dieser Untermatrizen werden aus der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände ohne die Wirkung der linearen Terme in  $P_a$  bestimmt. Diese sind experimentell aus den Messungen der  $A$ -Spezies-Aufspaltungen bestimmbar. Die beiden Außerdiagonalelemente dieser  $2 \times 2$ -Matrizen sind in der Wang-Basis die Beträge der vorher diagonalen Terme, die durch den Beitrag von  $P_a$  gebildet wurden. Sie lauten also  $|(-290 \text{ kHz}) \cdot k|$ . Es ergeben sich also Matrizen der Form

$$\begin{pmatrix} -\Delta E & A \\ A & +\Delta E \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Im Falle des  $k$ -Dubletts  $13_{5,8} \leftarrow 13_{5,9}$  ist  $\Delta E$  etwa  $8/2 \text{ MHz}$  und  $A$  in etwa dem Betrage nach  $5 \times 290 \text{ kHz}$ . Die Diagonalisierung von obiger Matrix führt mit diesen Werten auf die zwei Energieeigenwerte von ca.  $\pm 4.250 \text{ MHz}$ . Die Änderung der Aufspaltung dieses  $k$ -Dubletts zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies wird also im Gegensatz zu der experimentell bestimmten Änderung von ca.  $70 \text{ kHz}$  mit etwa  $500 \text{ kHz}$  berechnet. Diese Diskrepanz läßt sich durch die Tatsa-

che erklären, daß auch in der Wang-Basis die beiden an einem  $k$ -Dublett beteiligten Zustände nicht alleine aus der Wechselwirkung zweier isolierter Basiszustände zu erklären ist. Um zu exakten Ergebnissen zu gelangen, müßten die Beiträge aller anderen Basiszustände ebenfalls berücksichtigt werden. Trotz allem gelangt man mit dieser einfachen Abschätzung zu Ergebnissen der richtigen Größenordnung. Insbesondere wird deutlich, daß bei größeren Aufspaltungen der  $k$ -Dubletts der Unterschied zwischen  $A$ - und  $E$ -Spezies immer geringer wird, wie dies auch die Messungen nach Tab. 2.6 bestätigen.

Wesentlich exaktere Abschätzungen müßten mit dieser Betrachtung für höhere Werte von  $|k|$  möglich sein, da - wie bereits erwähnt - die Wang-Basis in jenen Fällen eine sehr viel bessere Approximation der asymmetrischen Kreisel-Basis darstellt.

Die Wang-Transformation der Matrixdarstellung des Operators  $P_b$ , der aufgrund seines kleinen Vorfaktors verglichen mit  $P_a$  ohnehin nur einen relativ kleinen Beitrag liefert, führt auf die Tatsache, daß die Matrixdarstellung von  $P_b$  in der Wang-Basis keine Außerdiagonalelemente enthält, die die beiden an dem  $k$ -Dublett primär beteiligten Zustände verbinden. Deshalb ist die Vernachlässigung dieses Terms in obiger Abschätzung gerechtfertigt.

Ausdrücklich sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der Einfluß der linearen Terme in (2.10) lediglich bei den hier beobachteten  $k$ -Dubletts direkt meßbar wird, da bei Übergängen mit Auswahlregeln  $\Delta J \neq 0$  und/oder  $\Delta k_- \neq 0$  der Einfluß der unterschiedlichen effektiven Rotationskonstanten sehr viel stärker wird als bei dem hier betrachteten Typus von Übergängen.

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Aspekte der Mikrowellenspektroskopie behandelt.

Im ersten Kapitel der Arbeit wurde ausführlich auf die Analyse von  $\ell$ -Typ-Resonanzübergängen von Trifluorpropin  $\text{CF}_3\text{CCH}$  in den Schwingungszustände  $v_{10} = 2$  und  $v_{10} = 3$  eingegangen. Es wurden in beiden Zuständen jeweils große Datensätze, die mehrere hundert Frequenzen umfassen, mit der Mikrowellen-Fouriertransform Spektroskopie gewonnen. Diese Datensätze decken große Wertebereiche der Quantenzahlen  $J$  und  $k$  ab und umfassen jeweils mehrere Typen von Übergängen mit Auswahlregeln  $\Delta k = 2, 4, 6$ .

Für den Schwingungszustand  $v_{10} = 2$  gelang es, Parametersätze aus fünf verschiedene Reduktionen zu erhalten, die sich in der theoretisch begründeten Wahl von bestimmten Festlegungen einiger Parameter unterscheiden. Die unitäre Äquivalenz dieser Parametersätze konnte mit den aus der Reduktionstheorie des effektiven Hamilton-Operators für Moleküle mit  $C_{3v}$ -Symmetrie folgenden Äquivalenzrelationen erwiesen werden. Diese Ergebnisse stützen in beeindruckender Weise die Ergebnisse der Reduktionstheorie.

Weiterhin konnten für  $v_{10} = 2$  sehr genaue Werte der Energiedifferenz der Niveausysteme mit  $\ell=0$  und  $\ell=2$  bestimmt werden. Die Angabe beider Werte von  $A$  im Schwingungszustand  $v_{10} = 2$  führt dazu, daß in Verbindung mit einem veröffentlichten Wert für  $A$  im Zustand  $v_{10} = 1$  der Wert von  $A$  für  $\text{CF}_3\text{CCH}$  im Schwingungsgrundzustand, der spektroskopisch sonst nur schwer zugänglich ist, sehr präzise ermittelt werden kann.

Die Analyse des Schwingungszustande  $v_{10} = 3$  ergab allerdings Probleme bei der Anpassung der molekularen Parameter an die gemessenen Spektren. Es konnte lediglich ein reduzierter Datensatz im Rahmen der erwarteten vergleichbaren Standardabweichungen der verschiede-

nen Reduktionen angepasst werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein neues Verfahren in der zweidimensionalen Radiofrequenz-Mikrowellenspektroskopie eingeführt. Dieses Verfahren basiert auf der Verwendung einer koaxialen Substanzzelle. Diese hat gegenüber den sonst verwendeten Rechteckhohlleitern den Vorteil, daß für einen koaxialen Wellenleiter keine untere Grenzfrequenz existiert. Deshalb ist eine solche Substanzzelle sehr geeignet für Doppelresonanzverfahren im Radiofrequenz-Mikrowellenbereich. Das Problem der simultanen Einkopplung von Radiofrequenzen (1-600 MHz) und Frequenzen aus dem Mikrowellengebiet (1-4 GHz) in die koaxiale Leitung konnte dabei durch die Verwendung einer sog. Diplexerschaltung bestehend aus zwei Hybrid-Elementen gelöst werden.

Diese neue experimentelle Technik wurde mit einer spektroskopischen Messreihe am Ethylfluorid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$  erprobt. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Analyse der Auswirkung der internen Rotation der Methylgruppe auf die Spektren gelegt. Hierbei konnte der Einfluß eines in den Drehimpulsoperatoren linearen Termes im Hamilton-Operator unmittelbar gemessen werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Harder, C. Gerke, H. Mäder, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, D. Papoušek, and K. Sarka, *J. Mol. Spectr.* **167**, 24 (1994).
- [2] K. Sarka, D. Papoušek, J. Demaison, H. Mäder, and H. Harder, in “Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 9: Vibrational-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics” (D. Papoušek, Ed.), 116, WorldScientific, Singapore, 1997.
- [3] J. H. Carpenter, M. Motamedi, and J. G. Smith, *J. Mol. Spectr.* **171**, 468 (1995).
- [4] J. H. Carpenter, M. Motamedi, and J. G. Smith, *J. Mol. Spectr.* **174**, 106 (1995).
- [5] H. Harder and J. G. Smith, Poster N24, 14<sup>th</sup> *International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prag, September 1996.
- [6] M. Gnida, Diplomarbeit, Kiel 1998.
- [7] D. Papoušek and M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1982.
- [8] M. R. Aliev and J. K. G. Watson, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research Volume 3* (Ed. K. N. Rao), Chapter 1, Academic Press, Orlando, 1985.
- [9] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [10] I. M. Mills, *Mol. Phys.* **16**, 345 (1969).
- [11] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

- [12] J. K. G. Watson, C. Gerke, H. Harder, and K. Sarka, *J. Mol. Spectr.* **187**, 131 (1998).
- [13] E. I. Lobodenko, O. N. Sulakshina, V. I. Perevalov, and V. G. Tyuterev, *J. Mol. Spectr.* **126**, 159 (1987).
- [14] K. Sarka and H. Harder, *J. Mol. Spectr.* **197**, 254 (1999) und  
K. Sarka and H. Harder *Erratum, pers. Mitteilung.*
- [15] H. Harder, *pers. Mitteilung.*
- [16] H. Bürger, J. Cosléou, J. Demaison, C. Gerke, H. Harder, H. Mäder, M. Paplewski,  
D. Papoušek, K. Sarka, and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectr.* **182**, 34 (1997).
- [17] J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433 (1962).
- [18] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [19] G. Bestmann and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **38a**, 452 (1983).
- [20] V. Meyer, W. Jäger, R. Schwarz, and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **46a**, 445 (1991).
- [21] H. Harder, *J. Mol. Spectr.* **194**, 145 (1999).
- [22] S. H. Autler and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **100**, 703-722 (1955).
- [23] B. Vogelsanger, Dissertation, Zürich 1988.
- [24] W. Jäger, Dissertation, Kiel 1989.
- [25] W. Jäger, J. Haekel, U. Andresen, and H. Mäder, *Mol. Phys.* **68**, 1287-1309 (1989).
- [26] J. C. McGurk, T. G. Schmalz, and W. H. Flygare, *Adv. Chem. Phys.* **25**, 1 (1974).
- [27] B. Vogelsanger, M. Andrist, and F. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 180 (1988).
- [28] B. Vogelsanger and F. Bauder, *J. Chem. Phys.* **92**, 4101 (1990).
- [29] H. Harder, H.-W. Nicolaisen, H. Dreizler, and H. Mäder, *J. Mol. Spectr.* **160**, 244 (1993).

- [30] L. Margulès, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, E. B. Mkadmi, H. Bürger, U. Wötzel, H. Harder, and H. Mäder, *J. Mol. Spectr.* **196**, 175 (1999).
- [31] H. Dreizler, W. Schrepp, and R. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **34a**, 571 (1979).
- [32] H. Bomsdorf, H. Dreizler, and H. Mäder, *Z. Naturforsch.* **35a**, 723 (1980).
- [33] P. Wolf and H. Mäder, *Mol. Phys.* **64**, 43 (1988).
- [34] W. Jäger, H. Krause, H. Mäder, and M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectr.* **143**, 50 (1990).
- [35] H. Harder, H.-W. Nicolaisen, H. Dreizler, and H. Mäder, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 265 (1993).
- [36] E. Thiessen, J. Cosléou, P. Drean, H. Harder, H. Mäder, L. Margulès, K. Sarka, and U. Wötzel, *J. Mol. Struct.* **517-518**, 91 (2000).
- [37] M. Gnida, L. Margulès, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, E. B. Mkadmi, H. Bürger, H. Harder, and H. Mäder, *J. Mol. Spectr.* **200**, 40 (2000).
- [38] A. J. Baden Fuller, *Mikrowellen*, Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [39] K. Zhang and D. Li, *Electromagnetic Theory for Microwaves and Optoelectronics*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1998.
- [40] C. Gerke and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **47a**, 1058 (1992).
- [41] H. Harder, Diplomarbeit, Kiel 1989
- [42] C. Gerke, Dissertation, Kiel 1996.
- [43] H. Dreizler, *Mol. Phys.* **59**, 1(1986).
- [44] A. Bauder, in *Vibrational Spectra and Structure* (Ed. J. Durig) Vol. **20**, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1993, S. 157-188.
- [45] E. Pehl, *Mikrowellentechnik*, Hüthig, Heidelberg, 1984.

- [46] E. Fliege, H. Dreizler, J. Demaison, D. Boucher, J. Burie, and A. Dubrulle, *J. Chem. Phys.* **78**, 3541 (1983).
- [47] H. Dreizler, *Fortschr. chem. Forsch.* **10**, 59 (1968).
- [48] W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley&Sons, New York, 3rd edition, 1984.
- [49] H. Hartwig and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 923 (1996).
- [50] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York, 1992.
- [51] M. Hayashi, M. Fujitake, T. Inagusa, and S. Miyazaki, *J. Mol. Struct.* **216**, 9 (1990).
- [52] D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **27**, 1420 (1957).
- [53] J. E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*, Academic Press, New York, 1967.

# Publikationsliste

The influence of an off-resonant pump radiation in Fourier transform microwave spectroscopy,  
U. Wötzel, W. Stahl, and H. Mäder,  
*Can. J. Phys.* **75**, 821 (1997),

Radio-Frequency, Centimeter-Wave, Millimeter-Wave, and Infrared Spectra of SiDF<sub>3</sub> in the  
 $v_6 = 1$  Excited state,  
L. Margulès, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, E. B. Mkadmi, H. Bürger, U. Wötzel,  
H. Harder, and H. Mäder,  
*J. Mol. Spectr.* **196**, 175 (1999),

Radiofrequency, centimeter-, millimeter- and submillimeterwave spectra of PF<sub>3</sub> in the  $v_4 = 1$   
vibrational state,  
E. Thiessen, J. Cosléou, P. Drean, H. Harder, H. Mäder, L. Margulès, K. Sarka, and U. Wötzel,  
*J. Mol. Struct.* **517-518**, 91 (2000),

Spectroscopy of the Formaldehyde Isotopomer H<sub>2</sub><sup>13</sup>CO in the Microwave to Terahertz Region,  
H. S. P. Müller, R. Gendriesch, L. Margulès, F. Lewen, G. Winnewisser, R. Bocquet, J. De-  
maison, U. Wötzel, and H. Mäder,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3401 (2000),

Radiofrequency spectra of ethyl fluoride recorded with two-dimensional Fourier transform  
spectroscopy using a coaxial sample cell,  
U. Wötzel, H. Harder, and H. Mäder,  
zur Veröffentlichung angenommen in *J. Mol. Struct.*,

# Danke!

Ganz herzlich muß und möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Heiner Mäder danken, der mich durch alle Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet hat und sich mehr als einmal sehr vehement für den Fortgang dieser Arbeit eingesetzt hat.

Mindestens in gleichem Maße danke ich Herrn Dr. Hauke Harder, ohne dessen verinnerlichtes Wissen über symmetrische Kreisel-moleküle und ohne seine Geduld und manchmal auch Ungeduld diese Arbeit nicht so wäre, wie sie ist.

Ein ganz herzliches Dankeschön auch an Herrn Dr. Uwe Andresen, der mitgewirkt hat, die Probleme des 2D-Experimentes und viele andere zu lösen und auch sonst immer geholfen hat, wo er konnte.

Herrn Dr. Rudolf Schwarz danke ich in diesem Zusammenhang für den entscheidenden Tip. Im Laufe dieser Arbeit konnte ich an den Universitäten in Lille/Frankreich und Bologna/Italien interessante und ergiebige Zeiten verbringen. Dafür und für die gewährte Unterstützung danke ich den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. J. Demaison und Herrn Prof. L. Fusina.

Alle – wirklich alle – Diplomanden und Doktoranden und die Examenskandidatin, die im Laufe der Jahre mit mir den fünften Stock und alle anderen Stockwerke des Instituts und manches andere geteilt haben, haben mir unendlich viel Hilfe, Unterstützung und Abwechslung beschert. Sie haben immer geholfen, daß Durststrecken bald überwunden waren. Einen ganz besonders herzlichen Dank an sie alle.

Ein vorläufiges Danke an alle, denen ich mit Sicherheit noch persönlich danken werde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit durch die finanzielle Unterstützung.

# Anhang

## Frequenzlisten für $\text{CF}_3\text{CCH}$ ( $\nu_{10} = 2$ )

In der Folge sind die 366 in Kiel gemessenen Übergänge aufgelistet, die dem Schwingungszustand  $\nu_{10} = 2$  zugeordnet worden sind. Der Fehler resultiert aus der dreifachen Standardabweichung der Abpassung der Signale in der Zeitdomäne. In der rechten Spalte steht jeweils die Abweichung der gemessenen von der nach der D-Reduktion berechneten Frequenz.

Rotationsübergänge ( $\Delta J = 1, \Delta k = \Delta \ell = 0$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
2	0	0	1	0	0	11555.8391	0.0300	-0.0078
2	1	0	1	1	0	11555.8391	0.0300	0.0103
2	1	2	1	1	2	11555.6178	0.0051	0.0017
2	0	2	1	0	2	11555.4369	0.0051	0.0005
2	1	-2	1	1	-2	11555.2051	0.0200	-0.0078
2	-1	2	1	-1	2	11555.2051	0.0200	0.0101
3	0	0	2	0	0	17333.6986	0.0200	-0.0110
3	-2	-2	2	-2	-2	17333.5997	0.0400	0.0270
3	2	2	2	2	2	17333.5997	0.0400	-0.0429
3	1	2	2	1	2	17333.4304	0.0081	0.0035
3	1	0	2	1	0	17333.6986	0.0200	0.0165
3	0	2	2	0	2	17333.1541	0.0068	-0.0016
3	2	0	2	2	0	17333.5997	0.0400	-0.0001
3	1	-2	2	1	-2	17332.8060	0.0200	-0.0131
3	-1	2	2	-1	2	17332.8060	0.0200	0.0138
3	2	-2	2	2	-2	17332.3796	0.0050	0.0026

Direkte  $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta J = 0, \Delta k = \Delta \ell = 2$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
17	4	2	17	2	0	14406.7918	0.0209	0.0025
19	4	2	19	2	0	14467.6989	0.0112	0.0123
27	4	2	27	2	0	14965.1595	0.0072	0.0023
28	4	2	28	2	0	15064.2707	0.0228	0.0067
29	4	2	29	2	0	15173.1784	0.0058	0.0079
30	4	2	30	2	0	15292.3055	0.0122	0.0121
31	4	2	31	2	0	15422.0084	0.0073	-0.0067

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
33	4	2	33	2	0	15714.5691	0.0205	-0.0121
37	4	2	37	2	0	16438.8272	0.0149	-0.0019
38	4	2	38	2	0	16649.6270	0.0090	-0.0103
39	4	2	39	2	0	16872.3802	0.0283	-0.0030
40	4	2	40	2	0	17106.9866	0.0062	-0.0023
23	5	2	23	-3	0	12843.5163	0.0300	-0.0183
23	-5	-2	23	3	0	12843.5163	0.0300	0.0172
24	5	2	24	-3	0	12914.1684	0.0300	-0.0194
24	-5	-2	24	3	0	12914.1684	0.0300	0.0264
25	5	2	25	-3	0	12993.4181	0.0205	-0.0064
25	-5	-2	25	3	0	12993.3781	0.0181	0.0123
26	5	2	26	-3	0	13081.7851	0.0149	-0.0020
26	-5	-2	26	3	0	13081.7181	0.0137	0.0057
30	5	2	30	-3	0	13536.6849	0.0055	-0.0047
30	-5	-2	30	3	0	13536.5037	0.0050	-0.0042
31	5	2	31	-3	0	13678.0890	0.0056	-0.0010
31	-5	-2	31	3	0	13677.8672	0.0056	0.0011
32	5	2	32	-3	0	13831.3585	0.0048	-0.0042
32	-5	-2	32	3	0	13831.0884	0.0047	0.0003
33	5	2	33	-3	0	13996.8327	0.0073	-0.0026
33	-5	-2	33	3	0	13996.5008	0.0081	0.0012
34	5	2	34	-3	0	14174.7894	0.0040	0.0020
34	-5	-2	34	3	0	14174.3832	0.0040	0.0049
35	5	2	35	-3	0	14365.4522	0.0045	0.0047
35	-5	-2	35	3	0	14364.9525	0.0056	0.0025
36	5	2	36	-3	0	14568.9919	0.0093	0.0008
36	-5	-2	36	3	0	14568.3851	0.0126	-0.0020
37	5	2	37	-3	0	14785.5428	0.0062	0.0041
37	-5	-2	37	3	0	14784.8023	0.0053	-0.0036
38	5	2	38	-3	0	15015.1460	0.0145	-0.0097
38	-5	-2	38	3	0	15014.2558	0.0109	-0.0105
39	5	2	39	-3	0	15257.8500	0.0068	-0.0019
39	-5	-2	39	3	0	15256.7608	0.0084	-0.0100
40	5	2	40	-3	0	15513.5837	0.0063	0.0014
40	-5	-2	40	3	0	15512.2607	0.0056	-0.0035
41	5	2	41	-3	0	15782.2442	0.0129	-0.0046
41	-5	-2	41	3	0	15780.6277	0.0051	-0.0058
42	-5	-2	42	3	0	16061.7045	0.0050	-0.0023
43	5	2	43	-3	0	16357.7344	0.0141	-0.0111
44	5	2	44	-3	0	16664.1593	0.0205	0.0229
44	-5	-2	44	3	0	16660.9533	0.0102	-0.0028
48	5	2	48	-3	0	18007.0181	0.0087	0.0056

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
49	5	2	49	-3	0	18370.2554	0.0023	-0.0008
49	-5	-2	49	3	0	18294.5070	0.0017	0.0001
50	5	2	50	-3	0	18743.7168	0.0025	0.0029
50	-5	-2	50	3	0	18764.0009	0.0021	-0.0010
51	5	2	51	-3	0	19126.9702	0.0091	0.0039
51	-5	-2	51	3	0	19136.5642	0.0021	0.0000
52	5	2	52	-3	0	19519.5932	0.0035	0.0019
52	-5	-2	52	3	0	19525.5485	0.0072	0.0006
53	5	2	53	-3	0	19921.1694	0.0015	0.0003
53	-5	-2	53	3	0	19925.2032	0.0027	0.0027
54	5	2	54	-3	0	20331.2832	0.0034	-0.0039
54	-5	-2	54	3	0	20334.0548	0.0045	-0.0027
55	5	2	55	-3	0	20749.5440	0.0024	0.0003
55	-5	-2	55	3	0	20751.3750	0.0021	-0.0020
56	5	2	56	-3	0	21175.5490	0.0025	-0.0004
56	-5	-2	56	3	0	21176.6379	0.0019	0.0029
57	5	2	57	-3	0	21608.9207	0.0021	-0.0015
57	-5	-2	57	3	0	21609.4046	0.0020	0.0006
58	5	2	58	-3	0	22049.2609	0.0055	-0.0019
58	-5	-2	58	3	0	22049.3147	0.0049	-0.0006
59	5	2	59	-3	0	22496.0361	0.0200	0.0099
59	-5	-2	59	3	0	22496.0361	0.0200	-0.0088
60	5	2	60	-3	0	22947.2603	0.0071	0.0014
60	-5	-2	60	3	0	22949.3077	0.0026	-0.0003
61	5	2	61	-3	0	23420.9254	0.0063	0.0029
61	-5	-2	61	3	0	23408.8570	0.0033	0.0002
62	5	2	62	-3	0	23880.9946	0.0019	0.0009
62	-5	-2	62	3	0	23874.4774	0.0028	-0.0010
63	5	2	63	-3	0	24352.3464	0.0021	-0.0004
63	-5	-2	63	3	0	24345.9912	0.0033	-0.0025
64	5	2	64	-3	0	24830.0842	0.0017	0.0000
64	-5	-2	64	3	0	24823.2561	0.0017	0.0005
23	6	2	23	4	0	11038.6377	0.0097	-0.0009
24	6	2	24	4	0	11117.1451	0.0057	0.0016
25	6	2	25	4	0	11205.0975	0.0076	-0.0030
26	6	2	26	4	0	11303.0932	0.0279	0.0133
27	6	2	27	4	0	11411.6295	0.0052	0.0002
29	6	2	29	4	0	11662.4829	0.0040	0.0003
30	6	2	30	4	0	11805.7231	0.0038	0.0028
31	6	2	31	4	0	11961.3871	0.0028	0.0013
32	6	2	32	4	0	12129.8369	0.0034	0.0001
33	6	2	33	4	0	12311.3801	0.0033	-0.0009
34	6	2	34	4	0	12506.2734	0.0027	0.0004

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
35	6	2	35	4	0	12714.7165	0.0039	0.0029
36	6	2	36	4	0	12936.8498	0.0032	0.0017
40	6	2	40	4	0	13963.3039	0.0061	-0.0038
41	6	2	41	4	0	14254.1842	0.0032	-0.0007
42	6	2	42	4	0	14558.5049	0.0050	-0.0010
43	6	2	43	4	0	14876.0607	0.0030	-0.0001
44	6	2	44	4	0	15206.5986	0.0026	-0.0011
45	6	2	45	4	0	15549.8339	0.0068	-0.0028
46	6	2	46	4	0	15905.4495	0.0067	-0.0035
47	6	2	47	4	0	16273.1037	0.0089	0.0018
48	6	2	48	4	0	16652.4017	0.0156	-0.0102
49	6	2	49	4	0	17042.9905	0.0106	-0.0011
20	7	2	20	5	0	9036.6780	0.0074	0.0000
21	7	2	21	5	0	9097.6762	0.0062	-0.0050
22	7	2	22	5	0	9167.3714	0.0149	0.0008
28	8	2	28	6	0	8120.7159	0.0037	-0.0002
29	8	2	29	6	0	8289.6462	0.0028	-0.0021
30	8	2	30	6	0	8472.7613	0.0031	0.0008
31	8	2	31	6	0	8670.2782	0.0031	-0.0023
32	8	2	32	6	0	8882.3664	0.0031	-0.0036
33	8	2	33	6	0	9109.1262	0.0043	-0.0008
35	8	2	35	6	0	9606.7396	0.0046	0.0001
36	8	2	36	6	0	9877.5073	0.0040	-0.0001
37	8	2	37	6	0	10162.7774	0.0035	-0.0001
38	8	2	38	6	0	10462.3977	0.0037	0.0050
39	8	2	39	6	0	10776.1599	0.0084	0.0007
40	8	2	40	6	0	11103.8510	0.0025	-0.0006
41	8	2	41	6	0	11445.2173	0.0018	0.0004
42	8	2	42	6	0	11799.9778	0.0021	-0.0010
43	8	2	43	6	0	12167.8391	0.0024	-0.0019
44	8	2	44	6	0	12548.4915	0.0016	0.0009
45	8	2	45	6	0	12941.6009	0.0019	-0.0001
46	8	2	46	6	0	13346.8356	0.0040	0.0015
47	8	2	47	6	0	13763.8445	0.0025	0.0018
48	8	2	48	6	0	14192.2726	0.0023	0.0003
49	8	2	49	6	0	14631.7629	0.0025	0.0001
50	8	2	50	6	0	15081.9505	0.0025	0.0003
51	8	2	51	6	0	15542.4671	0.0047	-0.0006
52	8	2	52	6	0	16012.9488	0.0047	0.0017
35	9	2	35	7	0	8224.1113	0.0020	0.0011
36	9	2	36	7	0	8525.9252	0.0022	0.0003
37	9	2	37	7	0	8841.7391	0.0024	-0.0029
38	9	2	38	7	0	9171.2936	0.0029	0.0000

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
39	9	2	39	7	0	9514.2976	0.0028	-0.0007
40	9	2	40	7	0	9870.4647	0.0036	0.0006
41	9	2	41	7	0	10239.4914	0.0030	-0.0006
42	9	2	42	7	0	10621.0767	0.0033	-0.0011
43	9	2	43	7	0	11014.9140	0.0034	0.0002
44	9	2	44	7	0	11420.6912	0.0027	0.0004
45	9	2	45	7	0	11838.0995	0.0029	0.0016
46	9	2	46	7	0	12266.8251	0.0044	0.0010
47	9	2	47	7	0	12706.5524	0.0200	-0.0060
50	9	2	50	7	0	14088.7041	0.0030	0.0010
51	9	2	51	7	0	14569.3660	0.0055	-0.0001
52	9	2	52	7	0	15059.4901	0.0034	0.0014
54	9	2	54	7	0	16066.8823	0.0070	-0.0027
55	9	2	55	7	0	16583.5364	0.0040	-0.0120
56	9	2	56	7	0	17108.4568	0.0060	0.0052
38	10	2	38	8	0	8088.4466	0.0026	0.0012
39	10	2	39	8	0	8459.9703	0.0027	0.0014
40	10	2	40	8	0	8843.2156	0.0023	0.0007
42	10	2	42	8	0	9643.8507	0.0040	0.0017
43	10	2	43	8	0	10060.7371	0.0038	-0.0029
44	10	2	44	8	0	10488.3577	0.0037	0.0006
45	10	2	45	8	0	10926.4632	0.0034	-0.0001
46	10	2	46	8	0	11374.8235	0.0033	-0.0004
47	10	2	47	8	0	11833.2093	0.0033	0.0027
48	10	2	48	8	0	12301.3802	0.0037	0.0000
49	10	2	49	8	0	12779.1150	0.0034	0.0010
51	10	2	51	8	0	13762.3388	0.0065	-0.0013
52	10	2	52	8	0	14267.3715	0.0045	0.0017
56	10	2	56	8	0	16371.5023	0.0118	0.0111
57	10	2	57	8	0	16917.3474	0.0064	0.0010
40	11	2	40	9	0	8100.1154	0.0014	0.0007
41	11	2	41	9	0	8512.1747	0.0017	0.0010
42	11	2	42	9	0	8934.1063	0.0016	-0.0002
44	11	2	44	9	0	9807.0741	0.0024	0.0002
45	11	2	45	9	0	10257.8437	0.0021	-0.0003
46	11	2	46	9	0	10717.9579	0.0023	0.0001
47	11	2	47	9	0	11187.2763	0.0024	0.0004
48	11	2	48	9	0	11665.6558	0.0025	0.0010
49	11	2	49	9	0	12152.9470	0.0015	-0.0004
50	11	2	50	9	0	12649.0009	0.0017	-0.0009
52	11	2	52	9	0	13666.7667	0.0014	-0.0003
53	11	2	53	9	0	14188.1509	0.0020	-0.0007
55	11	2	55	9	0	15255.0757	0.0026	0.0006

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
56	11	2	56	9	0	15800.2610	0.0019	-0.0002
57	11	2	57	9	0	16353.0169	0.0041	-0.0046
58	11	2	58	9	0	16913.1666	0.0066	-0.0034
41	12	2	41	10	0	8135.5095	0.0022	0.0009
42	12	2	42	10	0	8557.8273	0.0029	0.0000
43	12	2	43	10	0	8989.5898	0.0024	-0.0005
44	12	2	44	10	0	9430.7096	0.0027	-0.0009
45	12	2	45	10	0	9881.0950	0.0032	-0.0004
46	12	2	46	10	0	10340.6483	0.0028	0.0005
47	12	2	47	10	0	10809.2676	0.0098	0.0024
48	12	2	48	10	0	11286.8384	0.0017	-0.0015
49	12	2	49	10	0	11773.2582	0.0030	-0.0004
50	12	2	50	10	0	12268.4019	0.0020	-0.0008
51	12	2	51	10	0	12772.1457	0.0028	-0.0021
53	12	2	53	10	0	13804.9160	0.0047	-0.0008
54	12	2	54	10	0	14333.6671	0.0033	0.0022
55	12	2	55	10	0	14870.4620	0.0045	-0.0008
57	12	2	57	10	0	15967.6071	0.0111	0.0075
58	12	2	58	10	0	16527.6219	0.0044	-0.0008
41	11	0	41	13	2	8155.5931	0.0023	-0.0007
42	11	0	42	13	2	8558.2687	0.0029	-0.0009
43	11	0	43	13	2	8971.5320	0.0027	0.0020
45	11	0	45	13	2	9829.0923	0.0033	-0.0008
46	11	0	46	13	2	10273.0570	0.0030	0.0009
47	11	0	47	13	2	10726.9286	0.0200	0.0075
48	11	0	48	13	2	11190.5276	0.0017	-0.0001
49	11	0	49	13	2	11663.7180	0.0037	0.0005
50	11	0	50	13	2	12146.3351	0.0027	0.0023
51	11	0	51	13	2	12638.2173	0.0029	0.0007
52	11	0	52	13	2	13139.2121	0.0040	0.0010
53	11	0	53	13	2	13649.1563	0.0027	-0.0014
54	11	0	54	13	2	14167.8969	0.0033	0.0005
55	11	0	55	13	2	14695.2672	0.0049	0.0014
56	11	0	56	13	2	15231.1071	0.0040	0.0050
57	13	2	57	11	0	15775.2410	0.0049	0.0012
58	13	2	58	11	0	16327.5127	0.0072	0.0017
59	13	2	59	11	0	16887.7445	0.0141	-0.0011
40	12	0	40	14	2	8216.0723	0.0014	-0.0007
41	12	0	41	14	2	8568.9166	0.0013	0.0011
42	12	0	42	14	2	8934.6402	0.0013	-0.0005
44	12	0	44	14	2	9703.5312	0.0024	-0.0015
45	12	0	45	14	2	10106.1241	0.0014	-0.0004
46	12	0	46	14	2	10520.4401	0.0085	-0.0084

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
47	12	0	47	14	2	10946.2491	0.0020	0.0051
48	12	0	48	14	2	11383.2591	0.0018	-0.0003
49	12	0	49	14	2	11831.2504	0.0009	-0.0015
50	12	0	50	14	2	12289.9866	0.0017	0.0003
51	12	0	51	14	2	12759.2342	0.0017	0.0004
54	12	0	54	14	2	14227.8528	0.0016	0.0003
56	12	0	56	14	2	15255.5360	0.0023	0.0031
57	12	0	57	14	2	15783.3326	0.0048	0.0012
58	12	0	58	14	2	16320.1616	0.0046	-0.0026
59	12	0	59	14	2	16865.8338	0.0043	0.0038
25	15	0	25	17	2	9701.3966	0.0095	-0.0004
26	15	0	26	17	2	9735.8437	0.0095	-0.0001
27	15	0	27	17	2	9778.3882	0.0069	-0.0018
28	15	0	28	17	2	9829.7103	0.0060	0.0064
29	15	0	29	17	2	9890.4437	0.0051	-0.0011
30	15	0	30	17	2	9961.2580	0.0038	0.0010
31	15	0	31	17	2	10042.7638	0.0027	-0.0001
32	15	0	32	17	2	10135.5614	0.0031	-0.0003
33	15	0	33	17	2	10240.2135	0.0028	-0.0004
34	15	0	34	17	2	10357.2461	0.0022	0.0001
35	15	0	35	17	2	10487.1398	0.0024	-0.0010
36	15	0	36	17	2	10630.3336	0.0041	-0.0009
37	15	0	37	17	2	10787.2134	0.0024	-0.0003
38	15	0	38	17	2	10958.1115	0.0024	-0.0018
39	15	0	39	17	2	11143.3171	0.0021	0.0015
40	15	0	40	17	2	11343.0480	0.0022	-0.0014
42	15	0	42	17	2	11786.7712	0.0019	0.0037
43	15	0	43	17	2	12030.9539	0.0019	-0.0006
44	15	0	44	17	2	12290.0827	0.0021	-0.0008
45	15	0	45	17	2	12564.1427	0.0019	-0.0002
46	15	0	46	17	2	12853.0806	0.0013	-0.0012
48	15	0	48	17	2	13475.2234	0.0021	0.0016
49	15	0	49	17	2	13808.1597	0.0031	0.0008
50	15	0	50	17	2	14155.4580	0.0020	0.0028
51	15	0	51	17	2	14516.9193	0.0021	-0.0006
52	15	0	52	17	2	14892.3439	0.0032	-0.0001
53	15	0	53	17	2	15281.5042	0.0060	-0.0003
54	15	0	54	17	2	15684.1666	0.0100	0.0009
55	15	0	55	17	2	16100.0834	0.0038	0.0006
56	15	0	56	17	2	16529.0012	0.0029	-0.0019
57	15	0	57	17	2	16970.6674	0.0020	-0.0011
63	2	2	63	-2	-2	8116.5189	0.0054	-0.0076
64	2	2	64	-2	-2	8510.0643	0.0051	-0.0029

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
65	2	2	65	-2	-2	8912.7069	0.0055	-0.0041
67	2	2	67	-2	-2	9745.3119	0.0076	-0.0021
68	2	2	68	-2	-2	10175.1603	0.0039	0.0022
69	2	2	69	-2	-2	10613.9299	0.0041	-0.0019
70	2	2	70	-2	-2	11061.5529	0.0060	-0.0026
52	1	2	52	3	2	5469.9200	0.0100	0.0101
53	1	2	53	3	2	5690.0260	0.0100	0.0090
61	1	2	61	3	2	8034.2273	0.0054	0.0007
62	1	2	62	3	2	8342.7506	0.0030	0.0003
63	1	2	63	3	2	8681.2494	0.0035	0.0010
64	1	2	64	3	2	9037.4813	0.0038	0.0004
65	1	2	65	3	2	9407.7357	0.0043	0.0010
66	1	2	66	3	2	9790.4731	0.0047	0.0012
67	1	2	67	3	2	10184.8644	0.0029	0.0046
68	1	2	68	3	2	10590.3256	0.0033	0.0046
69	1	2	69	3	2	11006.3092	0.0030	-0.0014
70	1	2	70	3	2	11431.9358	0.0030	0.0046

Direkte  $\ell$ -Typ-Resonanzübergänge ( $\Delta J = 0, \Delta k = \Delta \ell = 4$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
54	0	2	54	4	2	8080.8355	0.0037	-0.0013
55	0	2	55	4	2	8237.4006	0.0038	-0.0019
56	0	2	56	4	2	8407.5773	0.0031	-0.0034
57	0	2	57	4	2	8590.4333	0.0038	-0.0044
58	0	2	58	4	2	8783.1552	0.0038	-0.0002
59	0	2	59	4	2	8975.9722	0.0038	-0.0005
60	0	2	60	4	2	9442.3588	0.0046	-0.0019
61	0	2	61	4	2	9598.8455	0.0036	0.0033
62	0	2	62	4	2	9832.7504	0.0028	-0.0027
63	0	2	63	4	2	10099.6710	0.0027	0.0002
64	0	2	64	4	2	10387.4049	0.0033	0.0013
65	0	2	65	4	2	10692.2604	0.0023	0.0013
66	0	2	66	4	2	11012.6963	0.0011	-0.0008
67	0	2	67	4	2	11347.8729	0.0027	0.0001
68	0	2	68	4	2	11697.2129	0.0019	-0.0011
69	0	2	69	4	2	12060.2715	0.0030	-0.0006
70	0	2	70	4	2	12436.6607	0.0017	-0.0015
44	-1	2	44	5	2	10438.5536	0.0208	0.0298
44	1	-2	44	-5	-2	10447.0694	0.0044	-0.0001
45	-1	2	45	5	2	10432.7576	0.0059	-0.0012
45	1	-2	45	-5	-2	10441.6830	0.0065	0.0016
46	-1	2	46	5	2	10432.9681	0.0061	0.0013
46	1	-2	46	-5	-2	10442.2776	0.0196	0.0023

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
47	-1	2	47	5	2	10439.9016	0.0096	-0.0030
47	1	-2	47	-5	-2	10449.5997	0.0185	-0.0089
48	-1	2	48	5	2	10454.3384	0.0064	-0.0028
48	1	-2	48	-5	-2	10464.4528	0.0090	0.0020
49	-1	2	49	5	2	10477.0485	0.0053	-0.0015
49	1	-2	49	-5	-2	10487.5740	0.0032	-0.0019
50	-1	2	50	5	2	10508.8032	0.0054	0.0017
50	1	-2	50	-5	-2	10519.7533	0.0026	-0.0016
51	-1	2	51	5	2	10550.3521	0.0046	-0.0028
51	1	-2	51	-5	-2	10561.7519	0.0430	0.0040
52	-1	2	52	5	2	10602.4540	0.0042	0.0040
52	1	-2	52	-5	-2	10614.2944	0.0037	-0.0009
53	-1	2	53	5	2	10665.8022	0.0040	0.0034
53	1	-2	53	-5	-2	10678.1132	0.0041	0.0028
54	-1	2	54	5	2	10741.0787	0.0052	0.0007
54	1	-2	54	-5	-2	10753.8643	0.0075	-0.0063
55	-1	2	55	5	2	10828.9211	0.0031	0.0000
55	1	-2	55	-5	-2	10842.2104	0.0032	-0.0004
56	-1	2	56	5	2	10929.9131	0.0026	0.0011
56	1	-2	56	-5	-2	10943.7148	0.0027	-0.0014
57	-1	2	57	5	2	11044.5769	0.0021	-0.0023
57	1	-2	57	-5	-2	11058.9215	0.0024	0.0047
58	-1	2	58	5	2	11173.3897	0.0025	-0.0016
58	1	-2	58	-5	-2	11188.2846	0.0031	0.0017
59	-1	2	59	5	2	11316.7509	0.0025	-0.0024
59	1	-2	59	-5	-2	11332.2207	0.0026	-0.0007
60	-1	2	60	5	2	11475.0092	0.0024	0.0047
60	1	-2	60	-5	-2	11491.0756	0.0037	0.0018
61	-1	2	61	5	2	11648.4174	0.0032	-0.0009
61	1	-2	61	-5	-2	11665.1140	0.0022	-0.0019
62	-1	2	62	5	2	11837.2034	0.0037	0.0013
62	1	-2	62	-5	-2	11854.5582	0.0024	0.0003
63	-1	2	63	5	2	12041.5010	0.0031	0.0017
63	1	-2	63	-5	-2	12059.5480	0.0020	0.0016
64	-1	2	64	5	2	12261.3945	0.0025	0.0024
64	1	-2	64	-5	-2	12280.1693	0.0027	0.0021
65	-1	2	65	5	2	12496.9051	0.0021	-0.0002
65	1	-2	65	-5	-2	12516.4493	0.0024	0.0002
66	-1	2	66	5	2	12748.0093	0.0021	-0.0011
66	1	-2	66	-5	-2	12768.3659	0.0024	-0.0025

„Verbotene“ Übergänge:

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
58	0	2	58	1	2	9419.7182	0.0175	0.0067
59	0	2	59	1	2	9403.4325	0.0108	-0.0060
60	0	2	60	1	2	9130.0258	0.0039	0.0044
61	0	2	61	1	2	9183.0461	0.0091	-0.0047
62	0	2	62	1	2	9174.9989	0.0101	-0.0035
63	0	2	63	1	2	9150.2624	0.0140	-0.0060

## Frequenzlisten für CF<sub>3</sub>CCH ( $v_{10} = 3$ )

In der Folge sind die 467 in Kiel gemessenen Übergänge aufgelistet, die dem Schwingungszustand  $v_{10} = 3$  zugeordnet worden sind. Der Fehler resultiert aus der dreifachen Standardabweichung der Anpassung der Signale in der Zeitdomäne. In der rechten Spalte steht jeweils die Abweichung der gemessenen von der nach der D-Reduktion berechneten Frequenz.

Rotationsübergänge ( $\Delta J = 1, \Delta k = \Delta \ell = 0$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
2	1	1	1	1	1	11591.9887	0.0149	-0.0009
2	-1	-1	1	-1	-1	11563.0365	0.0102	0.0023
2	0	-1	1	0	-1	11577.6020	0.0104	0.0022
2	1	-1	1	1	-1	11577.3048	0.0133	-0.0005
2	1	3	1	1	3	11576.8543	0.0145	-0.0020
2	0	3	1	0	3	11576.5743	0.0200	-0.0088
2	0	-3	1	0	-3	11576.5743	0.0200	0.0006
2	1	-3	1	1	-3	11576.2493	0.0121	0.0014
3	-1	-1	2	-1	-1	17344.5259	0.0263	0.0086
3	0	-1	2	0	-1	17366.7892	0.0075	0.0011
3	2	1	2	2	1	17365.6187	0.0500	0.0059
3	2	3	2	2	3	17365.6187	0.0500	-0.0024
3	1	-1	2	1	-1	17366.1319	0.0154	-0.0045
3	1	3	2	1	3	17365.2894	0.0071	0.0073
3	2	-1	2	2	-1	17365.6623	0.0626	-0.0072
3	-2	1	2	-2	1	17365.6623	0.0626	-0.0071
3	0	3	2	0	3	17364.8635	0.0200	-0.0081
3	0	-3	2	0	-3	17364.8635	0.0200	0.0060
3	1	-3	2	1	-3	17364.3670	0.0045	-0.0011
3	2	-3	2	2	-3	17363.7917	0.0033	-0.0016
4	1	1	3	1	1	23183.8653	0.0165	-0.0034
4	-1	-1	3	-1	-1	23125.9540	0.0127	-0.0059
4	3	3	3	3	3	23154.5111	0.0600	-0.0018
4	-3	-3	3	-3	-3	23154.5111	0.0600	-0.0015
4	0	-1	3	0	-1	23156.4507	0.0092	0.0100
4	2	3	3	2	3	23154.1319	0.0264	-0.0266
4	1	-1	3	1	-1	23155.1577	0.0107	-0.0238
4	1	3	3	1	3	23153.7106	0.0072	0.0055
4	2	-1	3	2	-1	23154.4604	0.0600	0.0313
4	-2	1	3	-2	1	23154.4604	0.0600	0.0315
4	0	3	3	0	3	23153.1019	0.0600	-0.0544
4	0	-3	3	0	-3	23153.1019	0.0600	-0.0357
4	1	-3	3	1	-3	23152.4943	0.0135	0.0103
4	2	-3	3	2	-3	23151.7675	0.0321	0.0509
4	3	-3	3	3	-3	23150.8369	0.0600	-0.0086
4	-3	3	3	-3	3	23150.8369	0.0600	-0.0086

direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge ( $\Delta J = 0, \Delta k = \Delta \ell = 2$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
33	1	1	33	-1	-1	8032.2515	0.0039	0.0010
34	1	1	34	-1	-1	8508.0697	0.0074	0.0047
35	1	1	35	-1	-1	8995.9439	0.0042	-0.0010
36	1	1	36	-1	-1	9495.6250	0.0046	0.0005
37	1	1	37	-1	-1	10006.8161	0.0044	-0.0036
38	1	1	38	-1	-1	10529.2278	0.0047	-0.0001
39	1	1	39	-1	-1	11062.5271	0.0039	-0.0011
40	1	1	40	-1	-1	11606.3771	0.0070	-0.0046
41	1	1	41	-1	-1	12160.4311	0.0047	-0.0008
42	1	1	42	-1	-1	12724.3056	0.0046	0.0002
44	1	1	44	-1	-1	13879.9516	0.0113	0.0024
45	1	1	45	-1	-1	14470.8980	0.0057	0.0006
46	1	1	46	-1	-1	15070.0284	0.0242	0.0009
49	1	1	49	-1	-1	16912.0596	0.0205	-0.0154
33	0	-1	33	2	1	8239.0945	0.0082	0.0037
34	0	-1	34	2	1	8702.7357	0.0098	0.0055
35	0	-1	35	2	1	9180.1408	0.0061	0.0002
36	0	-1	36	2	1	9670.2138	0.0124	0.0080
37	0	-1	37	2	1	10172.5435	0.0076	0.0074
38	0	-1	38	2	1	10686.7452	0.0079	-0.0021
39	0	-1	39	2	1	11212.4479	0.0064	0.0001
40	0	-1	40	2	1	11749.2406	0.0068	0.0047
41	0	-1	41	2	1	12296.6874	0.0062	-0.0118
42	0	-1	42	2	1	12854.4127	0.0053	-0.0013
43	0	-1	43	2	1	13421.9417	0.0075	-0.0038
44	0	-1	44	2	1	13998.8500	0.0044	0.0014
45	0	-1	45	2	1	14584.6658	0.0050	-0.0031
46	0	-1	46	2	1	15178.9396	0.0030	-0.0039
47	0	-1	47	2	1	15781.1979	0.0073	-0.0050
48	0	-1	48	2	1	16390.9744	0.0076	0.0017
49	0	-1	49	2	1	17007.7783	0.0048	0.0022
50	0	-1	50	2	1	17631.1413	0.0045	0.0056
31	1	-1	31	3	1	8005.1729	0.0125	-0.0029
32	1	-1	32	3	1	8408.0841	0.0210	0.0104
33	1	-1	33	3	1	8828.1570	0.0300	0.0277
34	1	-1	34	3	1	9261.9502	0.0131	-0.0101
35	1	-1	35	3	1	9711.6337	0.0077	0.0084
36	1	-1	36	3	1	10175.8454	0.0057	0.0005
37	1	-1	37	3	1	10654.0798	0.0058	0.0066
38	1	-1	38	3	1	11145.7638	0.0062	-0.0145
39	1	-1	39	3	1	11650.4342	0.0098	0.0049

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
41	1	-1	41	3	1	12696.4430	0.0055	0.0043
43	1	-1	43	3	1	13787.8115	0.0091	-0.0042
44	1	-1	44	3	1	14349.1650	0.0060	-0.0013
45	1	-1	45	3	1	14920.2444	0.0070	0.0113
46	1	-1	46	3	1	15500.4796	0.0085	0.0086
47	1	-1	47	3	1	16089.3492	0.0120	0.0144
48	1	-1	48	3	1	16686.2812	0.0082	-0.0003
21	3	-1	21	5	1	8086.3028	0.0080	0.0012
22	3	-1	22	5	1	8216.8690	0.0136	0.0125
23	3	-1	23	5	1	8364.1523	0.0078	-0.0033
24	3	-1	24	5	1	8528.9444	0.0086	0.0017
25	3	-1	25	5	1	8711.8283	0.0132	-0.0172
26	3	-1	26	5	1	8913.3576	0.0117	-0.0110
27	3	-1	27	5	1	9133.8888	0.0111	-0.0006
28	3	-1	28	5	1	9373.6485	0.0203	-0.0100
29	3	-1	29	5	1	9632.7961	0.0132	-0.0054
30	3	-1	30	5	1	9911.3277	0.0065	0.0026
31	3	-1	31	5	1	10209.1258	0.0080	0.0023
32	3	-1	32	5	1	10526.0003	0.0103	0.0140
33	3	-1	33	5	1	10861.6042	0.0082	-0.0028
34	3	-1	34	5	1	11215.5946	0.0076	0.0044
35	3	-1	35	5	1	11587.4647	0.0351	0.0077
36	3	-1	36	5	1	11976.6471	0.0038	0.0006
37	3	-1	37	5	1	12382.5075	0.0044	-0.0013
38	3	-1	38	5	1	12804.2859	0.0050	0.0045
39	3	-1	39	5	1	13241.0273	0.0074	0.0014
40	3	-1	40	5	1	13691.4533	0.0040	-0.0007
41	3	-1	41	5	1	14153.3827	0.0048	-0.0051
42	3	-1	42	5	1	14621.6116	0.0051	0.0000
43	3	-1	43	5	1	15075.2543	0.0032	0.0002
44	3	-1	44	5	1	15801.5501	0.0118	-0.0024
45	3	-1	45	5	1	16242.0489	0.0116	-0.0029
46	3	-1	46	5	1	16750.6893	0.0050	0.0019
17	4	-1	17	6	1	9499.1013	0.0162	0.0043
20	4	-1	20	6	1	9703.0733	0.0202	0.0139
21	4	-1	21	6	1	9795.2617	0.0141	-0.0012
22	4	-1	22	6	1	9901.2110	0.0090	0.0023
23	4	-1	23	6	1	10021.8023	0.0073	-0.0080
24	4	-1	24	6	1	10157.9158	0.0067	-0.0001
25	4	-1	25	6	1	10310.2992	0.0080	0.0034
26	4	-1	26	6	1	10479.6269	0.0073	-0.0034
27	4	-1	27	6	1	10666.4977	0.0160	-0.0026
28	4	-1	28	6	1	10871.3748	0.0070	-0.0053

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
30	4	-1	30	6	1	11336.5031	0.0053	-0.0017
32	4	-1	32	6	1	11876.5367	0.0055	-0.0035
33	4	-1	33	6	1	12174.6446	0.0053	0.0027
34	4	-1	34	6	1	12491.2516	0.0042	-0.0014
37	4	-1	37	6	1	13548.9198	0.0088	-0.0055
38	4	-1	38	6	1	13935.9628	0.0058	0.0017
39	4	-1	39	6	1	14339.3349	0.0060	-0.0001
41	4	-1	41	6	1	15192.5674	0.0074	-0.0014
44	4	-1	44	6	1	16578.2325	0.0178	0.0013
20	5	-1	20	-7	-1	11468.5895	0.0068	0.0040
23	5	-1	23	-7	-1	11732.5434	0.0421	0.0003
24	5	-1	24	-7	-1	11846.9083	0.0049	-0.0026
25	5	-1	25	-7	-1	11975.8545	0.0056	0.0005
26	5	-1	26	-7	-1	12120.1122	0.0058	-0.0010
27	5	-1	27	-7	-1	12280.3416	0.0060	-0.0108
28	5	-1	28	-7	-1	12457.1502	0.0054	0.0008
29	5	-1	29	-7	-1	12650.9883	0.0039	0.0011
30	5	-1	30	-7	-1	12862.2505	0.0037	0.0036
31	5	-1	31	-7	-1	13091.2070	0.0061	0.0033
34	5	-1	34	-7	-1	13885.3715	0.0073	-0.0036
35	5	-1	35	-7	-1	14185.7076	0.0088	0.0065
36	5	-1	36	-7	-1	14503.4949	0.0136	0.0062
38	5	-1	38	-7	-1	15189.9782	0.0082	-0.0021
39	5	-1	39	-7	-1	15557.7449	0.0087	-0.0028
40	5	-1	40	-7	-1	15941.1187	0.0043	-0.0040
26	6	-1	26	8	1	13809.2996	0.0141	-0.0077
27	6	-1	27	8	1	13948.2263	0.0225	0.0005
28	6	-1	28	8	1	14102.2759	0.0139	0.0149
29	6	-1	29	8	1	14271.9295	0.0128	0.0007
30	6	-1	30	8	1	14457.6522	0.0100	-0.0008
32	6	-1	32	8	1	14878.4817	0.0094	0.0149
33	6	-1	33	8	1	15113.8974	0.0089	0.0064
34	6	-1	34	8	1	15366.0403	0.0124	0.0032
35	6	-1	35	8	1	15634.7967	0.0205	-0.0077
36	6	-1	36	8	1	15919.9893	0.0116	0.0003
37	6	-1	37	8	1	16221.2849	0.0174	-0.0053
38	6	-1	38	8	1	16538.3178	0.0054	0.0001
39	6	-1	39	8	1	16870.5865	0.0186	-0.0150
40	6	-1	40	8	1	17217.6090	0.0057	0.0054
26	18	3	26	-16	-1	8009.2950	0.0053	-0.0059
27	18	3	27	-16	-1	8163.5598	0.0040	-0.0010
28	18	3	28	-16	-1	8337.4594	0.0040	0.0044
29	18	3	29	-16	-1	8531.5139	0.0037	-0.0001

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
30	18	3	30	-16	-1	8746.1357	0.0300	0.0151
31	18	3	31	-16	-1	8981.5097	0.0037	-0.0027
33	18	3	33	-16	-1	9514.9182	0.0034	0.0009
34	18	3	34	-16	-1	9812.7523	0.0043	0.0023
35	18	3	35	-16	-1	10131.0342	0.0043	0.0026
36	18	3	36	-16	-1	10469.4151	0.0050	-0.0001
37	18	3	37	-16	-1	10827.4756	0.0043	0.0011
38	18	3	38	-16	-1	11204.7185	0.0031	0.0020
39	18	3	39	-16	-1	11600.6010	0.0116	0.0084
40	18	3	40	-16	-1	12014.5081	0.0028	-0.0005
41	18	3	41	-16	-1	12445.8339	0.0022	0.0000
42	18	3	42	-16	-1	12893.9054	0.0019	-0.0031
44	18	3	44	-16	-1	13837.5591	0.0031	0.0023
45	18	3	45	-16	-1	14331.7176	0.0032	0.0003
46	18	3	46	-16	-1	14839.7973	0.0084	-0.0118
47	18	3	47	-16	-1	15361.1067	0.0161	0.0016
48	18	3	48	-16	-1	15894.8781	0.0025	0.0016
49	18	3	49	-16	-1	16440.3964	0.0096	0.0007
50	18	3	50	-16	-1	16996.9410	0.0032	0.0011
41	21	3	41	-19	-1	8746.1405	0.0300	-0.0086
42	21	3	42	-19	-1	9264.0353	0.0033	0.0011
43	21	3	43	-19	-1	9794.0387	0.0039	0.0017
44	21	3	44	-19	-1	10335.8423	0.0035	0.0011
45	21	3	45	-19	-1	10889.1323	0.0037	0.0000
46	21	3	46	-19	-1	11453.5934	0.0034	-0.0013
47	21	3	47	-19	-1	12028.9076	0.0028	-0.0021
48	21	3	48	-19	-1	12614.7535	0.0029	0.0003
51	21	3	51	-19	-1	14432.1140	0.0040	-0.0035
52	21	3	52	-19	-1	15056.6975	0.0054	-0.0029
54	21	3	54	-19	-1	16331.9094	0.0081	-0.0007
55	21	3	55	-19	-1	16981.8006	0.0160	0.0035
42	22	3	42	20	1	8555.7269	0.0050	0.0014
43	22	3	43	20	1	9088.7827	0.0074	-0.0008
44	22	3	44	20	1	9632.9361	0.0253	-0.0006
45	22	3	45	20	1	10188.0030	0.0043	-0.0009
46	22	3	46	20	1	10753.7931	0.0050	0.0026
47	22	3	47	20	1	11330.0923	0.0029	0.0033
48	22	3	48	20	1	11916.6730	0.0051	-0.0050
49	22	3	49	20	1	12513.3223	0.0045	-0.0010
52	22	3	52	20	1	14361.0615	0.0086	0.0059
53	22	3	53	20	1	14995.3245	0.0180	0.0022
56	22	3	56	20	1	16949.0510	0.0200	0.0025
42	21	1	42	23	3	8223.1014	0.0085	0.0051

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
43	21	1	43	23	3	8736.9457	0.0101	0.0029
44	21	1	44	23	3	9263.1682	0.0170	0.0050
45	21	1	45	23	3	9801.4563	0.0094	0.0008
46	21	1	46	23	3	10351.5327	0.0095	0.0036
47	23	3	47	21	1	10913.1009	0.0121	0.0002
48	23	3	48	21	1	11485.8922	0.0128	0.0016
49	23	3	49	21	1	12069.6284	0.0108	0.0086
50	23	3	50	21	1	12664.0074	0.0100	-0.0005
53	23	3	53	21	1	14508.2595	0.0160	-0.0113
54	23	3	54	21	1	15142.4205	0.0123	0.0060
55	23	3	55	21	1	15785.7532	0.0094	0.0032
42	22	1	42	-24	-3	8309.3124	0.0033	0.0012
43	22	1	43	-24	-3	8779.1144	0.0042	-0.0021
44	22	1	44	-24	-3	9264.6141	0.0050	0.0025
45	22	1	45	-24	-3	9765.1733	0.0074	0.0029
46	22	1	46	-24	-3	10280.2167	0.0077	-0.0032
48	22	1	48	-24	-3	11351.7082	0.0044	-0.0054
49	22	1	49	-24	-3	11907.2042	0.0043	-0.0003
50	22	1	50	-24	-3	12475.2599	0.0053	-0.0068
51	22	1	51	-24	-3	13055.4814	0.0051	-0.0013
52	22	1	52	-24	-3	13647.4465	0.0055	-0.0033
53	22	1	53	-24	-3	14250.7824	0.0080	0.0049
54	22	1	54	-24	-3	14865.0925	0.0065	0.0081
55	22	1	55	-24	-3	15489.9997	0.0098	0.0041
56	24	3	56	-22	-1	16125.1404	0.0101	-0.0008
57	24	3	57	-22	-1	16770.1552	0.0129	0.0004
35	25	1	35	-27	-3	9426.4665	0.0098	-0.0039
36	25	1	36	-27	-3	9547.0467	0.0063	0.0009
37	25	1	37	-27	-3	9688.5709	0.0148	0.0029
38	25	1	38	-27	-3	9851.6581	0.0042	0.0034
39	25	1	39	-27	-3	10036.7667	0.0066	-0.0119
40	25	1	40	-27	-3	10244.2664	0.0067	-0.0001
41	25	1	41	-27	-3	10474.3044	0.0046	0.0004
43	25	1	43	-27	-3	11002.1148	0.0048	0.0022
44	25	1	44	-27	-3	11299.6312	0.0036	-0.0006
45	25	1	45	-27	-3	11619.2269	0.0090	0.0029
46	25	1	46	-27	-3	11960.5333	0.0036	0.0018
47	25	1	47	-27	-3	12323.1289	0.0034	-0.0005
49	25	1	49	-27	-3	13110.2456	0.0072	0.0015
50	25	1	50	-27	-3	13533.6925	0.0036	-0.0006
51	25	1	51	-27	-3	13976.3159	0.0042	-0.0017
52	25	1	52	-27	-3	14437.5346	0.0033	-0.0009
53	25	1	53	-27	-3	14916.7591	0.0034	0.0004

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
54	25	1	54	-27	-3	15413.3978	0.0036	-0.0002
55	25	1	55	-27	-3	15926.8682	0.0070	0.0009
56	25	1	56	-27	-3	16456.5860	0.0037	-0.0002
57	25	1	57	-27	-3	17001.9853	0.0052	0.0027

direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge ( $\Delta J = 0, \Delta k = \Delta \ell = 4$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
35	-9	-3	35	5	-1	12634.4142	0.0108	0.0005
35	9	3	35	-5	1	12634.4142	0.0108	0.0004
36	-9	-3	36	5	-1	12620.7888	0.0110	0.0010
36	9	3	36	-5	1	12620.7888	0.0110	0.0009
37	-9	-3	37	5	-1	12611.2911	0.0080	0.0007
37	9	3	37	-5	1	12611.2911	0.0080	0.0005
38	-9	-3	38	5	-1	12606.8974	0.0066	0.0029
38	9	3	38	-5	1	12606.8974	0.0066	0.0027
39	-9	-3	39	5	-1	12608.6251	0.0062	-0.0001
39	9	3	39	-5	1	12608.6251	0.0062	-0.0003
40	-9	-3	40	5	-1	12617.5502	0.0064	-0.0001
40	9	3	40	-5	1	12617.5502	0.0064	-0.0004
41	-9	-3	41	5	-1	12634.7679	0.0054	-0.0020
41	9	3	41	-5	1	12634.7679	0.0054	-0.0023
42	-9	-3	42	5	-1	12661.4043	0.0056	-0.0003
42	9	3	42	-5	1	12661.4043	0.0056	-0.0008
43	-9	-3	43	5	-1	12698.5819	0.0056	-0.0012
43	9	3	43	-5	1	12698.5819	0.0056	-0.0018
44	-9	-3	44	5	-1	12747.4294	0.0068	0.0007
44	9	3	44	-5	1	12747.4294	0.0068	0.0000
45	-9	-3	45	5	-1	12809.0457	0.0062	0.0000
45	9	3	45	-5	1	12809.0457	0.0062	-0.0009
46	-9	-3	46	5	-1	12884.5066	0.0054	0.0009
46	9	3	46	-5	1	12884.5066	0.0054	-0.0002
47	-9	-3	47	5	-1	12974.8357	0.0050	0.0020
47	9	3	47	-5	1	12974.8357	0.0050	0.0006
48	-9	-3	48	5	-1	13080.9952	0.0046	0.0002
48	9	3	48	-5	1	13080.9952	0.0046	-0.0017
50	-9	-3	50	5	-1	13344.3092	0.0142	-0.0003
50	9	3	50	-5	1	13344.3092	0.0142	-0.0030
51	-9	-3	51	5	-1	13502.9924	0.0090	0.0001
51	9	3	51	-5	1	13502.9924	0.0090	-0.0033
52	-9	-3	52	5	-1	13680.5539	0.0080	0.0023
52	9	3	52	-5	1	13680.5539	0.0080	-0.0018
53	-9	-3	53	5	-1	13877.5133	0.0092	0.0107
53	9	3	53	-5	1	13877.5133	0.0092	0.0057

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
55	-9	-3	55	5	-1	14331.1069	0.0270	0.0029
55	9	3	55	-5	1	14331.1069	0.0270	-0.0045
56	-9	-3	56	5	-1	14588.2515	0.0276	0.0042
56	9	3	56	-5	1	14588.2515	0.0276	-0.0048
57	-9	-3	57	5	-1	14865.7765	0.0262	0.0034
57	9	3	57	-5	1	14865.7765	0.0262	-0.0074
58	-9	-3	58	5	-1	15163.6730	0.0262	0.0009
58	9	3	58	-5	1	15163.6730	0.0262	-0.0120
59	-9	-3	59	5	-1	15481.8423	0.0276	-0.0005
59	9	3	59	-5	1	15481.8423	0.0276	-0.0160
60	-9	-3	60	5	-1	15820.0996	0.0292	0.0015
60	9	3	60	-5	1	15820.0996	0.0292	-0.0170
61	-9	-3	61	5	-1	16178.1811	0.0228	0.0076
61	9	3	61	-5	1	16178.1811	0.0228	-0.0144
62	-9	-3	62	5	-1	16555.7395	0.0262	0.0046
62	9	3	62	-5	1	16555.7395	0.0262	-0.0215
63	-9	-3	63	5	-1	16952.3904	0.0250	0.0034
63	9	3	63	-5	1	16952.3904	0.0250	-0.0275
55	12	3	55	-8	1	8383.9929	0.0045	-0.0004
56	12	3	56	-8	1	8835.6130	0.0042	0.0017
58	12	3	58	-8	1	9779.5825	0.0038	0.0049
59	12	3	59	-8	1	10271.3974	0.0039	0.0018
60	12	3	60	-8	1	10776.0858	0.0049	-0.0013
61	12	3	61	-8	1	11293.3917	0.0026	0.0002
62	12	3	62	-8	1	11823.0497	0.0024	0.0000
63	12	3	63	-8	1	12364.8031	0.0022	0.0005
64	12	3	64	-8	1	12918.3882	0.0022	-0.0030
66	12	3	66	-8	1	14060.0359	0.0025	0.0000
67	12	3	67	-8	1	14647.5775	0.0057	0.0091
69	12	3	69	-8	1	15854.7263	0.0092	-0.0033
70	12	3	70	-8	1	16473.8205	0.0112	-0.0001
34	11	-1	34	-15	-3	8693.9355	0.0084	-0.0108
35	11	-1	35	-15	-3	8650.7121	0.0073	0.0073
36	11	-1	36	-15	-3	8610.5131	0.0062	0.0021
37	11	-1	37	-15	-3	8574.4363	0.0069	-0.0019
39	11	-1	39	-15	-3	8519.4374	0.0074	0.0045
40	11	-1	40	-15	-3	8503.0998	0.0118	-0.0021
41	11	-1	41	-15	-3	8496.0645	0.0051	-0.0038
42	11	-1	42	-15	-3	8499.7840	0.0052	0.0051
43	11	-1	43	-15	-3	8515.7036	0.0033	0.0012
44	11	-1	44	-15	-3	8545.3098	0.0058	0.0054
45	11	-1	45	-15	-3	8590.0216	0.0029	0.0011
46	11	-1	46	-15	-3	8651.2253	0.0017	-0.0027

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
47	11	-1	47	-15	-3	8730.2192	0.0032	0.0011
48	11	-1	48	-15	-3	8828.1570	0.0300	-0.0131
49	11	-1	49	-15	-3	8946.1279	0.0035	-0.0007
50	11	-1	50	-15	-3	9084.9861	0.0041	0.0014
52	11	-1	52	-15	-3	9428.1155	0.0065	-0.0032
53	11	-1	53	-15	-3	9633.3309	0.0050	0.0020
54	11	-1	54	-15	-3	9861.3066	0.0040	0.0004
55	11	-1	55	-15	-3	10112.1079	0.0037	0.0029
56	11	-1	56	-15	-3	10385.6385	0.0031	0.0018
57	11	-1	57	-15	-3	10681.6899	0.0029	0.0034
59	11	-1	59	-15	-3	11339.9622	0.0030	-0.0004
60	11	-1	60	-15	-3	11701.2961	0.0025	-0.0002
61	11	-1	61	-15	-3	12083.3955	0.0028	-0.0026
62	11	-1	62	-15	-3	12485.6962	0.0035	0.0014
63	11	-1	63	-15	-3	12907.5841	0.0031	-0.0039
64	11	-1	64	-15	-3	13348.4648	0.0025	-0.0004
65	11	-1	65	-15	-3	13807.7082	0.0038	-0.0011
66	11	-1	66	-15	-3	14284.7061	0.0027	0.0007
68	11	-1	68	-15	-3	15289.5383	0.0037	0.0011
69	11	-1	69	-15	-3	15816.1994	0.0038	0.0024
70	11	-1	70	-15	-3	16358.2592	0.0067	-0.0026

direkte  $\ell$ -Typ-Resonanz-Übergänge ( $\Delta J = 0, \Delta k = \Delta \ell = 6$ ):

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
71	1	3	71	5	3	10719.1116	0.0216	0.0005
72	1	3	72	5	3	10793.1538	0.0066	-0.0004
73	1	3	73	5	3	10886.3794	0.0056	0.0003
74	1	3	74	5	3	11003.7474	0.0117	-0.0043
75	1	3	75	5	3	11145.7295	0.0184	0.0081
76	1	3	76	5	3	11311.8815	0.0104	0.0024
77	1	3	77	5	3	11501.6851	0.0171	0.0066
78	1	3	78	5	3	11714.6106	0.0081	0.0000
79	1	3	79	5	3	11950.2256	0.0149	0.0028
80	1	3	80	5	3	12208.0848	0.0160	-0.0124
81	1	3	81	5	3	12487.8258	0.0143	-0.0003
82	1	3	82	5	3	12788.9869	0.0107	-0.0066
83	1	3	83	5	3	13111.1733	0.0083	0.0037

„verbotene“ Übergänge:

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
42	3	-1	42	4	3	15472.8019	0.0132	0.0054
43	3	-1	43	4	3	15571.5516	0.0090	-0.0035
44	3	-1	44	4	3	15402.8750	0.0047	0.0000
45	3	-1	45	4	3	15523.6337	0.0149	0.0029

Frequenzen, die nicht bei der Anpassung der Parameter berücksichtigt waren:

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
28	-2	1	28	4	1	8025.2616	0.0058	0.0688
29	-2	1	29	4	1	8328.2806	0.0048	0.0798
30	-2	1	30	4	1	8650.5943	0.0092	0.0831
31	-2	1	31	4	1	8991.8595	0.0040	0.1019
32	-2	1	32	4	1	9351.6215	0.0081	0.1102
33	-2	1	33	4	1	9729.4206	0.0071	0.1273
34	-2	1	34	4	1	10124.7282	0.0059	0.1441
35	-2	1	35	4	1	10536.9954	0.0050	0.1631
36	-2	1	36	4	1	10965.6417	0.0047	0.1802
37	-2	1	37	4	1	11410.0662	0.0106	0.1901
38	-2	1	38	4	1	11869.6790	0.0088	0.2133
39	-2	1	39	4	1	12343.8262	0.0072	0.2176
40	-2	1	40	4	1	12831.9251	0.0044	0.2504
41	-2	1	41	4	1	13333.3060	0.0152	0.2777
42	-2	1	42	4	1	13847.3369	0.0076	0.3073
43	-2	1	43	4	1	14373.3745	0.0080	0.3376
44	-2	1	44	4	1	14910.7509	0.0093	0.3426
45	-2	1	45	4	1	15458.8920	0.0034	0.3885
46	-2	1	46	4	1	16017.1044	0.0132	0.4186
50	-2	1	50	4	1	18338.3510	0.0049	0.5586
51	-2	1	51	4	1	18937.7352	0.0033	0.6025
52	-2	1	52	4	1	19543.5807	0.0034	0.6434
53	-2	1	53	4	1	20155.3421	0.0060	0.6839
54	-2	1	54	4	1	20772.5062	0.0148	0.7358
55	-2	1	55	4	1	21394.5526	0.0044	0.7787
56	-2	1	56	4	1	22021.0234	0.0033	0.8281
57	-2	1	57	4	1	22651.4735	0.0033	0.8851
59	-2	1	59	4	1	23922.5973	0.0021	0.9910
60	-2	1	60	4	1	24562.3660	0.0034	1.0598
61	-2	1	61	4	1	25202.4422	0.0063	1.1066
28	2	-1	28	-4	-1	8025.7422	0.0111	-0.0408
29	2	-1	29	-4	-1	8328.8423	0.0087	-0.0338
30	2	-1	30	-4	-1	8651.2278	0.0043	-0.0522
31	2	-1	31	-4	-1	8992.5636	0.0037	-0.0651
32	2	-1	32	-4	-1	9352.4152	0.0200	-0.0787
33	2	-1	33	-4	-1	9730.2999	0.0224	-0.0970
34	2	-1	34	-4	-1	10125.7201	0.0071	-0.0986
35	2	-1	35	-4	-1	10538.1036	0.0044	-0.1047
36	2	-1	36	-4	-1	10966.8711	0.0049	-0.1186
37	2	-1	37	-4	-1	11411.4378	0.0037	-0.1299
38	2	-1	38	-4	-1	11871.1844	0.0033	-0.1479

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
39	2	-1	39	-4	-1	12345.5028	0.0049	-0.1595
40	2	-1	40	-4	-1	12833.7533	0.0040	-0.1750
41	2	-1	41	-4	-1	13335.3028	0.0102	-0.1922
42	2	-1	42	-4	-1	13849.5075	0.0050	-0.2160
43	2	-1	43	-4	-1	14375.7396	0.0045	-0.2332
44	2	-1	44	-4	-1	14913.3443	0.0070	-0.2576
45	2	-1	45	-4	-1	15461.6971	0.0078	-0.2745
46	2	-1	46	-4	-1	16020.1395	0.0257	-0.3068
50	2	-1	50	-4	-1	18342.5103	0.0036	-0.4150
51	2	-1	51	-4	-1	18942.2244	0.0023	-0.4417
52	2	-1	52	-4	-1	19548.4241	0.0027	-0.4731
53	2	-1	53	-4	-1	20160.5673	0.0027	-0.5055
54	2	-1	54	-4	-1	20778.1372	0.0026	-0.5333
55	2	-1	55	-4	-1	21400.6299	0.0054	-0.5641
56	2	-1	56	-4	-1	22027.5805	0.0081	-0.5952
57	2	-1	57	-4	-1	22658.5469	0.0079	-0.6321
58	2	-1	58	-4	-1	23293.1367	0.0088	-0.6636
59	2	-1	59	-4	-1	23930.9831	0.0021	-0.6878
60	2	-1	60	-4	-1	24571.7400	0.0041	-0.7178
61	2	-1	61	-4	-1	25215.1162	0.0030	-0.7491
59	-6	-3	59	2	-1	22701.0195	0.0029	0.3429
59	6	3	59	-2	1	22712.0357	0.0028	-0.6138
60	-6	-3	60	2	-1	22890.8772	0.0176	0.3372
60	6	3	60	-2	1	22903.3017	0.0083	-0.6383
62	-6	-3	62	2	-1	23327.2740	0.0200	0.3118
63	-6	-3	63	2	-1	23573.6568	0.0032	0.3068
63	6	3	63	-2	1	23591.4818	0.0026	-0.6701
64	-6	-3	64	2	-1	23838.5515	0.0036	0.2895
64	6	3	64	-2	1	23858.6280	0.0033	-0.6690
65	-6	-3	65	2	-1	24121.6527	0.0091	0.2543
65	6	3	65	-2	1	24144.2382	0.0142	-0.6740
66	-6	-3	66	2	-1	24422.6002	0.0105	0.2180
66	6	3	66	-2	1	24447.9674	0.0048	-0.6702
67	6	3	67	-2	1	24769.3854	0.0042	-0.6561
68	-6	-3	68	2	-1	25076.1373	0.0054	0.1006
68	6	3	68	-2	1	25108.0006	0.0063	-0.6269
69	-6	-3	69	2	-1	25427.6449	0.0054	0.0155
69	6	3	69	-2	1	25463.2528	0.0062	-0.5905
70	-6	-3	70	2	-1	25794.8554	0.0066	-0.0763
70	6	3	70	-2	1	25834.5373	0.0052	-0.5519
71	-6	-3	71	2	-1	26177.0961	0.0032	-0.1992
71	6	3	71	-2	1	26221.2219	0.0160	-0.5062
76	-9	-3	76	5	-1	23598.8025	0.0200	0.0800

$J_{upper}$	$k_{upper}$	$\ell_{upper}$	$J_{lower}$	$k_{lower}$	$\ell_{lower}$	Freq. [MHz]	Fehler [MHz]	Abw. [MHz]
76	9	3	76	-5	1	23598.8025	0.0200	-0.1428
77	-9	-3	77	5	-1	24203.1128	0.0200	0.0992
77	9	3	77	-5	1	24203.1128	0.0200	-0.1562
78	-9	-3	78	5	-1	24817.5544	0.0200	0.1182
78	9	3	78	-5	1	24817.5544	0.0200	-0.1738
79	-9	-3	79	5	-1	25441.5271	0.0200	0.1408
79	9	3	79	-5	1	25441.5271	0.0200	-0.1923
80	-9	-3	80	5	-1	26074.4459	0.0200	0.1698
80	9	3	80	-5	1	26074.4459	0.0200	-0.2092

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit selbständig und lediglich unter Verwendung der angegebenen Literatur und der Beratung durch meinen akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Mäder, angefertigt habe.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt und in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung angenommen.

Diese Arbeit ist kein Teil eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen.

Kiel, der 20. Dezember 2000

gez. Ulf Wötzel

## Lebenslauf

<b>Persönliche Daten:</b>	Name:	Ulf Wötzel
	Geboren am:	2. Mai 1969 in Nordhastedt
	Familienstand:	ledig
<b>Schulausbildung:</b>	1975 – 1979	Grundschule Nordhastedt
	1979 – 1988	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Heide; Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
<b>Zivildienst:</b>	07/1988 – 02/1990	Werk- und Betreuungsstätte für Körperbehinderte gemeinnützige GmbH, Kronshagen
<b>Studium</b>	04/1990 – 09/1990	Studium der Mathematik an der Universität Kiel
	10/1990 – 01/1996	Studium der Physik an der Universität Kiel; Abschluß: Diplom-Physiker
<b>Berufliche Tätigkeiten</b>	01/1996 – 06/1996	freie Mitarbeit bei der IBAK Helmut Hunger GmbH & Co. KG, Kiel
	10/1996 – 03/2000	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel
	seit 11/2000	Entwicklungsingenieur bei der EMH Elektrizitätszähler GmbH & Co. KG, Wittenburg

Kiel, der 20. Dezember 2000   gez. Ulf Wötzel