

Abb. 3. Verteilung der Rotationsbesetzung von  $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ ,  $v'=0$ ; normiert für  $K'=20$ .

thermische Plateau beträgt bei den Experimenten mit Xe, 1470 Å etwa 17%, bei den Messungen mit Kr, 1236 Å etwa 25% der Maximalintensität.

<sup>3</sup> I. TANAKA, T. CARRINGTON u. H. P. BROIDA, J. Chem. Phys. **35**, 750 [1961]. — T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **41**, 2012 [1964]. — K. H. BECKER, Dissertation, Bonn 1964.

Die Ergebnisse sind in zweierlei Hinsicht interessant:

1. Bei der Photolyse des Wassers mit Kr, 1236 Å, H, 1216 Å und Kr, 1165 Å treten ebenfalls  $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale auf<sup>3</sup>. Das jeweilige Maximum der Rotationsbesetzung ist jedoch von der eingestrahlten Quantenenergie abhängig und liegt bei  $K'=20, 22$  und  $26$ . Außerdem ist der steile Abfall in der Rotationsbesetzung nach diesem Maximum bei der Photolyse des Wassers sehr viel stärker ausgeprägt als beim Wasserstoffperoxyd. Der Anteil der  $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale, die mit einem Schwingungsquant entstehen, beträgt bei der Photodissociation des Wassers mit H, 1216 Å etwa 30%.

2. Elektronenstoßversuche, die von HORIE und Mitarb. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführt wurden<sup>4</sup>, zeigen im Gegensatz zur Photodissociation des  $\text{H}_2\text{O}_2$  kein thermisches Plateau der  $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ -Radikale. Eine von diesen Experimenten ausgehende statistische Theorie der Dissociation des  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält dieses Plateau ebenfalls nicht.

Gegenwärtig wird die OH-Fluoreszenz beim Belichten des  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit H, 1216 Å und mit O, 1302 Å untersucht. Es wird geprüft, ob die Experimente, ähnlich wie bei der Photodissociation des Wassers, Rückschlüsse über den Dissoziationsvorgang erlauben.

<sup>4</sup> T. HORIE, T. NAGURA u. M. OTSUKA, J. Phys. Soc. Japan **12**, 500 [1957]. — T. HORIE u. T. KASUGA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1194 [1964].

## Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationsspektren II. Dimethylsulfid

H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg (Br.)  
(Z. Naturforschg. **20 a**, 749—751 [1965]; eingegangen am 24. April 1965)

Bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationsspektren ergeben sich Auswerteschwierigkeiten, auf die bereits hingewiesen<sup>1</sup> wurde. Es erscheint uns nützlich, die Erfahrungen mitzuteilen, die bei der Analyse des Rotationsspektrums von Dimethylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , gewonnen wurden, zumal die in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> angegebenen Zentrifugalaufweitungparameter wegen der sehr kleinen Determinante des Normalgleichungssystems unzuverlässig sind. Für die jetzigen Rechnungen verwendeten wir das in<sup>1</sup> angegebene Rechenprogramm, und zwar die Fälle 1, 2 und 8.

Im Fall 1 werden die experimentell gefundenen Linienfrequenzen<sup>3</sup> an die ganze 9-parametrische Formel von KIVELSON und WILSON angepaßt. Die 9 Parameter, die dabei bestimmt werden sollen, sind die 3 Rotationskonstanten, genauer die Korrekturen  $\delta(A+C)/2$ ,

<sup>1</sup> H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforschg. **20 a**, 30 [1965].

<sup>2</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Naturforschg. **17 a**, 288 [1962].

$\delta(A-C)/2$ ,  $\delta\alpha$  an geeignet vorzugebenden Näherungswerten der betr. Größen, und die 6 Zentrifugalaufweitungsparameter  $A_i$  ( $i=1, \dots, 6$ ). Die Analyse von 55 Rotationslinien<sup>2</sup> des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  führt zu der sehr kleinen Determinante des Normalgleichungssystems  $|A|=5 \cdot 10^{-28}$ . Mit den übrigen in die Abschätzungsformel von REDHEFFER<sup>4</sup> eingehenden Größen, nämlich Norm  $N=34$ , Summendefekt, abgeschätzt durch  $|r_{i \max}|=7 \cdot 10^{-17}$ , Parameteranzahl  $n=9$ , ergibt die Formel (3) aus<sup>1</sup> bei einem Lösungswert von  $|x_{i \min}|=25$  einen so hohen Rundungsfehler für die Lösungen des Normalgleichungssystems, d. h. die gesuchten 9 Parameter, daß eine Behandlung nach Fall 1 ausscheidet.

Auch im Fall 2<sup>1</sup>, bei dem eine Analyse nur für die 39 Übergänge mit  $\Delta J=0$  durchgeführt wurde, ergaben sich völlig unzuverlässige Werte der Zentrifugalaufweitungsparameter, bedingt durch Rundungsfehler.

Erst eine Behandlung nach Fall 8<sup>1</sup> bringt eine größere Determinante,  $|A|=10^{-13}$ , und damit eine wesentliche Verringerung des Rundungsfehlers der Rechnung mit sich, weil jetzt die Anpassungsrechnung für jeweils fest vorgegebene Asymmetrieparameter  $\alpha$  durchgeführt wird, also nur 8 Parameter (in Abhängigkeit von  $\alpha$ ) angepaßt werden. Die Rechnung ist für mehrere, in der

<sup>3</sup> Da die Rotationslinien wegen der Torsion der beiden Methylgruppen in Multiplets aufgespalten sind, müssen vorher noch durch gewichtete Mittelung die Multiplettschwerpunkte<sup>2</sup> bestimmt werden.

<sup>4</sup> R. REDHEFFER, Quart. J. Appl. Math. **6**, 342 [1948].



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

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

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

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

Nähe des vermutlich richtigen  $\alpha$  liegende  $\alpha$ -Werte zu wiederholen. Zusätzlich wird jedesmal noch die Standardabweichung der  $m$  benutzten Linien

$$\sigma = \sqrt{\left\{ \sum_m (\nu_{\text{berechnet}} - \nu_{\text{exp}})^2 \right\} / (m-1)} = \sigma(\alpha)$$

berechnet. Als wahres  $\alpha$  wird dasjenige angesehen, für das  $\sigma$  ein Minimum hat. In Abb. 1 sind für die 55 Rotationslinien des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  die nach Fall 8 bestimmten Kurven  $\sigma(\alpha)$ ,  $A_i(\alpha)$  ( $i=1, \dots, 6$ ), sowie  $\frac{1}{2}(A+C)(\alpha)$  und  $\frac{1}{2}(A-C)(\alpha)$  aufgetragen. Das optimale  $\alpha$  ist offenbar  $-0,685\ 16$ . Die hierfür ermittelten Parameter sind in Tab. 1 eingetragen. Die Abb. 1 enthält ferner den mittleren Beitrag der Zentrifugalkorrektur zur Linienfrequenz  $\nu_z(\alpha)$ ; er zeigt an, wie stark die Zentrifugalaufweitung das Spektrum beeinflusst.

Die Werte der Tab. 1 sind fehlerbehaftet. Der Rundungsfehler bei der Berechnung lässt sich nach REDHEFFER abschätzen, wie bereits ausgeführt<sup>1</sup> wurde. Der prinzipiell andersartige Fehler auf Grund der fehlerhaft gemessenen Frequenzen kann bei festem  $\alpha$  mit einem in ZURMÜHL<sup>5</sup> angegebenen Verfahren bestimmt werden, dessen wesentlicher Rechenaufwand in der Inversion der Matrix des Normalgleichungssystems besteht. Der von der Meßunsicherheit verursachte Fehler ergibt sich bei festem  $\alpha$  zu knapp 0,5% für die  $A_i$  und zu rd. 2 kHz für  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$ ; der Rundungsfehler ist um den Faktor 1/2 bis 1/10 kleiner (bei der Analyse des  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  war – vermutlich weil fast doppelt so viele Linien wie hier dazu herangezogen wurden – der experimentell verursachte Fehler vernachlässigbar gegen den Rundungsfehler). Diese für jeweils fest gedachtes  $\alpha$  angegebenen Fehler machen für die Kurven  $A_i(\alpha)$  etc. nicht mehr als die Strichbreite der Abb. 1 aus. Die wirklichen Fehler, mit denen die gesuchten Parameter aus der Analyse folgen, sind aber viel größer. Denn  $\alpha$  selbst liegt ja nicht fest, sondern kann nur innerhalb einer gewissen Fehlerschranke bestimmt werden, die sich entscheidend auf die Fehler der  $A_i$  etc. auswirkt.

Um die Fehlerschranke von  $\alpha$  abzuschätzen, haben wir die gemessenen Frequenzen willkürlich, im Mittel um  $\pm 35$  kHz abgeändert, also ein fehlerbehaftetes Meßmaterial simuliert, und die gleiche Auswertung wie

$$\begin{aligned} A_1 &= +0,47 \cdot 10^{-5}, & A_4 &= +0,16 \cdot 10^{-2}, \\ A_2 &= -0,69 \cdot 10^{-4}, & A_5 &= +0,17 \cdot 10^{-2}, \\ A_3 &= +0,24 \cdot 10^{-3}, & A_6 &= -0,22 \cdot 10^{-3}; \\ \frac{1}{2}(A+C) &= (11\ 763,694 \pm 0,227) \text{ MHz}, \\ \frac{1}{2}(A-C) &= (6\ 046,017 \pm 0,155) \text{ MHz}, \\ \alpha &= -0,685\ 16 \pm 0,000\ 13. \end{aligned}$$

Tab. 1. Zentrifugalkorrekturkonstanten und Rotationskonstanten aus der Anpassung von 55 Linien des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . Der mittlere Frequenzfehler der Anpassung betrug  $\sigma = 18$  kHz, der mittlere Beitrag der Zentrifugalkorrektur zur Linienfrequenz  $\nu_z = 10$  MHz. Wegen der Fehler der  $A_i$  s. Text. Die Einheiten der  $A_i$  ergeben sich, wenn man Frequenzen und Energien in GHz, Drehimpulse in Einheiten von  $\hbar$  misst.

<sup>5</sup> R. ZURMÜHL, Praktische Mathematik, Springer-Verlag, 4. Aufl., Berlin 1963, S. 296 ff.

eben beschrieben durchgeführt. Der Verlauf der neuen  $A_i(\alpha)$  und  $\frac{1}{2}(A+C)(\alpha)$ ,  $\frac{1}{2}(A-C)(\alpha)$  deckte sich praktisch mit dem der Abb. 1. Hingegen lag das neue „optimale“  $\alpha$  an deutlich anderer Stelle. Diesen Unterschied der  $\alpha$ -Werte sehen wir als die Unsicherheit an, mit der die Bestimmung von  $\alpha$  aus den vorliegenden 55 Linien behaftet ist. Sie ist als  $\alpha$ -Schranke in Abb. 1 eingetragen.

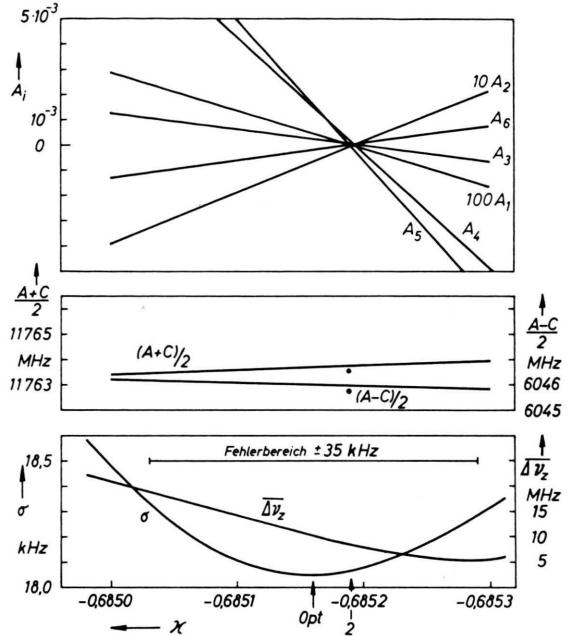


Abb. 1. Abhängigkeit der Zentrifugalaufweitungsparameter  $A_i$ , der Rotationskonstanten  $A$  und  $C$ , der mittleren Zentrifugalaufweitungskorrektur der Linienfrequenzen  $\Delta\nu_z$  und des mittleren Anpassungsfehlers  $\sigma$  vom Asymmetrieparameter  $\alpha$  (jeweils fest vorgegeben) für 55 Linien des Dimethylsulfids. Die Simulierung der Meßgenauigkeit  $\pm 35$  kHz bringt einen weiten Fehlerbereich mit sich. Die Pfeile, mit Opt. und 2 bezeichnet, geben die  $\alpha$ -Werte des Anpassungsoptimums ( $-0,68516$ ) und für die Analyse von 8 Linien mit  $J \leq 2$  nach dem starren Molekülmodell ( $-0,685\ 189$ ).  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  sind für die Analyse nach dem starren Modell durch Punkte angedeutet.

Die Abb. 1 macht ersichtlich, daß diesem  $\alpha$ -Intervall ein weiter Bereich der  $A_i$  und eine mäßige Änderung von  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  entspricht. Die bei der Analyse von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  gewonnenen Erfahrungen lassen erwarten, daß eine Hinzunahme weiterer Linien die  $\alpha$ -Schranke und damit auch die Fehlerschranken der übrigen Parameter wesentlich verringert, jedoch das Minimum von  $\sigma$  nicht allzu sehr gegenüber Abb. 1 verschiebt. Hieraus entnehmen wir die Berechtigung, die  $A_i$  überhaupt anzugeben.

Es fragt sich, ob nicht eine Bestimmung der Rotationskonstanten ohne Berücksichtigung der Zentrifugalkorrektur bei Beschränkung auf Übergänge mit niedrigeren Rotationsquantenzahl  $J$  dem vorstehend geschilderten

ten Verfahren vorzuziehen wäre. Eine Anpassung der niedrigsten 8 Linien ( $J \leq 2$ ) des Meßmaterials<sup>2</sup> an das Spektrum eines *starren* Kreisels gelingt allerdings nur mit dem beträchtlichen mittleren Frequenzfehler von 350 kHz, s. Tab. 2. Es wäre auch sicher nicht richtig, aus diesem Frequenzfehler (der weit überwiegend kein statistischer ist, sondern auf der Unzulänglichkeit des

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}(A+C) &= 11\,763,517 \text{ MHz}, \\ \frac{1}{2}(A-C) &= 6\,045,759 \text{ MHz}, \\ z &= -0,685\,189.\end{aligned}$$

Tab. 2. Rotationskonstanten des  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  aus der Anpassung von 8 Linien,  $J \leq 2$ , an das Spektrum eines *starren* Kreisels. Der mittlere Frequenzfehler der Anpassung betrug  $\sigma = 350$  kHz.

*starren* Modells beruht) wie oben nach ZURMÜHL<sup>5</sup> die Bestimmungsfehler der Rotationskonstanten berechnen zu wollen (man erhielt  $\pm 50$  kHz für  $(A+C)/2$  und  $(A-C)/2$  und  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  für  $z$ ). Die wirklichen Be-

stimmungsfehler auf Grund des unzureichenden Modells sind sicher erheblich größer. Will man die Rotationskonstanten genauer bestimmen, so bleibt man auf die Benutzung des zentrifugalverzerrten Modells angewiesen, was dann aber die Analyse eines ausreichend großen Meßmaterials (hier vermutlich rd. 100 Linien) notwendig macht, damit die 9 Konstanten trotz der Meßfehler ausreichend genau bestimmt und trotz der Rundungsfehler ausreichend genau aus der Analyse entnommen werden können.

Unsere Ausführungen bestätigen erneut die Erfahrung, daß eine Analyse der Zentrifugalaufweitung nur mit großer Vorsicht unter Abschätzung aller Fehler, des rechnerischen Rundungs- und des experimentellen Meßfehlers, durchgeführt werden sollte. Eine gute Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Spektren ist allein noch kein Beweis für die Güte der gewonnenen Konstanten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeit unterstützt hat, und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg.

## Das Bandenspektrum des RhC

A. LAGERQVIST, H. NEUHAUS und R. SCULLMAN

Physikalisches Institut der Universität Stockholm, Schweden  
(Z. Naturforsch. **20 a**, 751—752 [1965]; eingegangen am 29. April 1965)

In experimenteller Hinsicht schließt sich diese Arbeit unmittelbar an die vorausgegangenen Mitteilungen<sup>1—3</sup> an. Sie befaßt sich mit der Analyse des Rhodiumcarbids (RhC). Die Untersuchung wurde im Rahmen von Arbeiten über die Carbide und Hydride der Elemente der Co- und Ni-Gruppen des periodischen Systems ausgeführt<sup>1—7</sup>.

Die experimentelle Anordnung (Kings-Ofen) sowie die Ausführung des Versuches (Absorption) sind schon früher eingehend beschrieben worden<sup>1, 3</sup>. Es seien hier nur noch einige Bemerkungen allgemeinen Charakters hinzugefügt.

In der PtC-Mitteilung<sup>3</sup> wurde festgestellt, daß die Elemente Rh und Pt, welche hohe Schmelz- und Siedepunkte besitzen, Carbidspektren aufweisen; entsprechende Versuche mit den Elementen Fe, Co, Ni und Pd sind aber erfolglos geblieben. Eine Erklärung dafür, daß die Versuche mit den leichtverdampfenden Metallen scheiterten, ist vielleicht, daß infolge der hohen Temperatur (über 3400 °C) die Metalle aus dem Heizrohr sehr schnell abdestilliert werden. Die Temperatur darf aber nicht erniedrigt werden, da sonst der Dampfdruck der Kohle und der eventuell vorhandenen Carbide nicht aufrechterhalten werden kann.

<sup>1</sup> H. NEUHAUS u. R. SCULLMAN, Z. Naturforsch. **19 a**, 659 [1964].

<sup>2</sup> R. SCULLMAN, Arkiv Fysik **28**, 255 [1965].

<sup>3</sup> H. NEUHAUS, R. SCULLMAN u. B. YTTERMO, Z. Naturforsch. **20 a**, 162 [1965].

<sup>4</sup> L. KLYNNING u. H. NEUHAUS, Z. Naturforsch. **18 a**, 1142 [1963].

Zustand	$B_e$	$\omega_e$	Übergang $v' - v''$	Lage des Bandenkopfes in $\text{cm}^{-1}$
X $^2\Sigma$	0,603	1050	$\text{B } ^2\Sigma - \text{X } ^2\Sigma$	
B $^2\Sigma$	0,549	1004	3,0	23 998
			2,0	23 154
			1,0	22 291
			0,0	21 459
			0,1	20 420
			1,2	20 222
			$\text{A } ^2\Sigma - \text{X } ^2\Sigma$	
			0,0	21 291

Tab. 1

Die Frage, wie hoch die Endtemperatur des Heizrohres steigt, ist immer noch nicht mit Sicherheit beantwortet. Als untere Grenze kann mit großer Wahrscheinlichkeit der Schmelzpunkt des Wolframs angegeben werden<sup>1</sup>. Es ist aber anzunehmen, daß während der kurzen Lebensdauer des Heizrohrs (30 bis 45 Sek.) die Temperatur rasch ansteigt, bis das Rohr zerbricht, und daher keinen konstanten Wert erreicht.

Im Falle des PtC-Spektrums<sup>3</sup> konnte das Molekül mit Hilfe des Isotopieeffekts identifiziert werden. Da Rhodium nur ein Isotop hat, muß das Spektrum dem Rhodiumcarbid aus folgenden anderen Gründen zugeschrieben werden.

Das Spektrum tritt sowohl bei Wasserstoff wie bei Deuterium auf, was ein Hydridspektrum ausschließt. Das Auftreten von starken Rh-Linien weist darauf hin, daß

<sup>5</sup> E. ANDERSÉN, A. LAGERQVIST, H. NEUHAUS u. N. ÅSLUND, Proc. Phys. Soc., Lond. **82**, 637 [1963].

<sup>6</sup> A. LAGERQVIST, H. NEUHAUS u. R. SCULLMAN, Proc. Phys. Soc., Lond. **83**, 498 [1964].

<sup>7</sup> N. ÅSLUND, H. NEUHAUS, A. LAGERQVIST u. E. ANDERSÉN, Arkiv Fysik **28**, 271 [1965].