

**Rotations-Schwingungsanalyse symmetrischer und
asymmetrischer Kreisel­moleküle nahe dem
Kugel­kreisel:**

AsF₃, AsD₃, HMD₃ (*M* = Si, Ge, Sn), H₃GeD und SO₂F₂

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Fachbereich Chemie, Naturwissenschaften II,
der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Helmut Ruland
aus Giesendorf

Wuppertal 2000

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20000253

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20000253>]

Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

Prof. Dr. P. Jensen

Eingereicht am: 28. Februar 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Mai 2000

*Mit Dank an meine Eltern Gerta und Josef Ruland
für die geleistete Unterstützung.*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1994 bis Dezember 1999 im Fachbereich Naturwissenschaften II, Fach Anorganische Chemie, der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bürger.

Mein besonderer Dank richtet sich an Prof. Dr. H. Bürger für die Anregung zu dieser Arbeit, für das stete Interesse, für die vielfältige Unterstützung und die Weitergabe der Faszination an der Spektroskopie.

Herrn Dr. P. Weinrath danke ich dafür, das Interesse an der Spektroskopie in mir geweckt zu haben und seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. W. Jerzembeck danke ich für die Kooperationsbereitschaft, F. Lücker für die Unterstützung bei der Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren und Frau M. Litz für die Erstellung zahlreicher Abbildungen dieser Arbeit.

Ferner danke ich den Herren Dipl. Chem. P. Paplewski und Dr. S. Ma für die Bereitstellung von Computerprogrammen und hilfreichen Hinweisen zur Modifizierung der Programme.

Frau Dr. I. Merke, Herrn Prof. Dr. L. Halonen, Herrn Dr. J. Demaison, Herrn Prof. Dr. L. Fusina und Herrn Dr. A. Campargue gilt mein Dank für die Zusammenarbeit bei verschiedenen Projekten.

Der Gruppe von Prof. Dr. L. Halonen danke ich für die freundliche Einbindung in ihre Arbeitsgruppe während meines Aufenthaltes in Finnland.

Den Herren Priv. Doz. Dr. H. Beckers, Prof. Dr. K. Burczyk und Prof. Dr. P. Jensen danke ich für Hinweise zu dieser Arbeit.

Schließlich danke ich Dr. M. Senzlober für nützliche Gespräche und eine nette Zeit sowie allen, die in irgendeiner Weise zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Abstract

This thesis deals with rovibrational states of different rotor types, symmetric and asymmetric top molecules with rotational constants close the spherical top limit. The concept of unitary equivalent reduction of the effective Hamiltonian has been applied to:

- the ground state of symmetric tops (A - ($\tilde{\epsilon} = 0$) and B -reduction ($\tilde{h}_3 = 0$)),
- isolated $v_l = 1$ states of symmetric tops (Q - ($\tilde{r} = 0, \tilde{\epsilon} = 0$) and D -reduction ($\tilde{d} = 0, \tilde{\epsilon} = 0$)),
- x, y -Coriolis coupled $v_s = 1/v_l = 1$ states of symmetric tops and
- asymmetric tops (A -, S - and 6 -reduction).

The molecules AsF_3 , AsD_3 , HMD_3 (with $M = {}^{28}\text{Si}, {}^{70}\text{Ge}, {}^{120}\text{Sn}$) and SO_2F_2 were treated as examples. Knowledge of the ground states and the lower lying excited states is essential to analyse highly excited vibrational states, which were analysed for H_3GeD with the local mode concept. As experimental method FTIR spectroscopy with near Doppler-limited resolution was used.

1. AsF_3 was studied in the regions of all fundamentals $v_1 - v_4$ and their associated hot bands and complemented by microwave (mw) and millimeterwave (mmw) data and l -type resonance transitions. Parameters of the excited states ($v_1 = 740.570\ 76(2)\ \text{cm}^{-1}$, $v_2 = 337.796\ 38(4)\ \text{cm}^{-1}$, $v_3 = 702.565\ 01(1)\ \text{cm}^{-1}$, $v_4 = 262.994\ 20(2)\ \text{cm}^{-1}$ and $2v_2 = 675.334\ 9(3)\ \text{cm}^{-1}$) were obtained by weighted fits. The $v_2 = 1$ and 2 states are unperturbed. The v_4 level reveals strong $\Delta g = 0, 3$ and 6 interactions. Equivalence of the Q - and D -reduction was established for the $v_4 = 1$ state. The x, y -Coriolis coupled v_1/v_3 bands were analysed together employing two different equivalent models. The value of C_0 obtained from the v_4 analysis was improved, and $D_{K,0}$ and $H_{K,0}$ were obtained as well. The ground state and equilibrium structures were determined, r_0/r_e (AsF) = 1.706 58/1.704 3 Å and α_0/α_e (FAsF) = 96.055/95.88°.

2. In the pure rotational spectrum of AsD_3 between 20 and $120\ \text{cm}^{-1}$ the transitions $5 \leq J \leq 29$ and $0 \leq K \leq 25$ of the ground state were found. In combination with Gscd's of the v_2 and v_4 bands and mw and mmw data the ground state parameters complete up to H parameters, and $\Delta K = \pm 6$ (h_3) or $\Delta K = \pm 6$ (ϵ) off-diagonal elements, were experimentally determined for the first time. Equivalence of A - and B -Reduction up to $J = 22$ was established for the ground state while for $J > 22$ the latter (ϵ) is superior. The Coriolis coupled v_2/v_4 bands ($v_2 = 654.414\ 94(2)\ \text{cm}^{-1}$ and $v_4 = 714.339\ 87(1)\ \text{cm}^{-1}$) were analysed together, parameters of the excited states were obtained, and an improved ground state structure determined, r_0 (AsD) = 1.517 53 Å and α_0 (DAsD) = 92.000°.

3. The A^+A^- splitting of the ground state $K = 3$ level was detected in the spectra of the v_5 bands of $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ and $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ and equivalently accounted for by two different models (ϵ and h_3). That with $\Delta K = \pm 6$ (h_3) interactions was preferred because the HMD_3 molecules are not so close to the spherical top and h_3 affects almost exclusively the $K'' = 3$ level. The values for h_3 are (in $10^{-11}\ \text{cm}^{-1}$): $M = {}^{28}\text{Si}$ 3.996(14), $M = {}^{70}\text{Ge}$ 4.058(49) and $M = {}^{120}\text{Sn}$ 3.637(33). About 2000 rovibrational transitions of the v_5 bands of each species ($\text{H}^{28}\text{SiD}_3$, $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$) have been assigned and fitted to the different models of isolated $v_l = 1$ states; Q - and D -reductions are equivalent. The ground state constants C_0 and $D_{K,0}$ were determined for the first time.

The infrared spectrum between 600 and $775\ \text{cm}^{-1}$ of $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ comprising the fundamentals v_3 (a_1) $675.500\ 8\ \text{cm}^{-1}$ and v_6 (e) $682.686\ 5\ \text{cm}^{-1}$ has been rotationally analysed up to $J' = 30$. Numerous crossings with $\Delta(k - \ell) = 0, \pm 3$ and ± 6 which give rise to "forbidden" transitions were observed. These enabled improvement of the K -dependent ground state constants, $C_0 = 1.433\ 426\ 8(12)\ \text{cm}^{-1}$, $D_{K,0} = 2.851\ 6(57) \times 10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$ and $H_{K,0} = -1.73(9) \times 10^{-10}\ \text{cm}^{-1}$. Parameters of the $v_3 = 1$ and $v_6 = 1$ excited states were determined with two models, and positive intensity perturbation was found with $|M_6 : M_3| = 0.70(5)$.

4. The IR-spectrum of monoisotopic $\text{H}_3{}^{70}\text{GeD}$ in the region of the first Ge-H stretching overtone near $4200\ \text{cm}^{-1}$ was studied. Three bands have been assigned, which are denoted in the local mode model ($200A_1$) $4154.139\ \text{cm}^{-1}$, ($200E$) $4154.366\ \text{cm}^{-1}$ and ($100E$) $4223.07\ \text{cm}^{-1}$. The low- K sublevels of the $\langle 200A_1/E \rangle$ states are unperturbed and were rotationally analysed. It was shown that Coriolis effects were still present. The near-local mode parameters of the $v = 2$ and 3 states were extrapolated and used to analyse ICLAS spectra of the v (GeH) = 6, 7 and 8 overtones of $\text{H}_3{}^{70}\text{GeD}$. These levels reveal only the ($m00$) local modes, $m = 6, 11\ 649.77\ \text{cm}^{-1}$, $m = 7, 13\ 353.72\ \text{cm}^{-1}$, and $m = 8, 14\ 985.25\ \text{cm}^{-1}$. The observed transitions were fitted to five refined parameters; the local mode constraints were perfectly fulfilled.

5. High resolution FTIR spectra of the near-spherical top SO_2F_2 between 325 and $1400\ \text{cm}^{-1}$ have been recorded. The v_8 band at $887.219\ \text{cm}^{-1}$ was analysed. From 4000 Gscd's with $J' \leq 79$ combined with mw and mmw lines improved ground state constants were obtained, $A_0 = 0.171\ 281\ 099\ \text{cm}^{-1}$, $B_0 = 0.169\ 219\ 650\ \text{cm}^{-1}$ and $C_0 = 0.168\ 685\ 233\ \text{cm}^{-1}$. The excited state parameters of $v_8 = 1$ were also determined from IR, mw and mmw data.

6. The gas-phase reaction of XeF_2 with H_2S was investigated by IR spectroscopy with the goal of detecting HSF. The main product of this reaction was SSF_2 . Other products were SF_4 , SOF_2 and SO_2 , but no bands of HSF were observed.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND THEMENSTELLUNG	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Themenstellung	4
2	THEORIE DER ROTATIONS - SCHWINGUNGS - SPEKTROSKOPIE	6
2.1	Klassifizierung der Moleküle bezüglich der Rotation.....	6
2.2	Schwingungen mehratomiger Moleküle.....	7
2.3	Quantenmechanische Betrachtung	11
2.3.1	Der Hamiltonoperator der Schwingung.....	12
2.3.2	Der Hamiltonoperator der Rotation.....	14
2.3.3	Hamiltonoperatoren höherer Ordnung	15
2.4	Rotationsenergien symmetrischer Kreisel im Grundzustand.....	16
2.4.1	Symmetrie der Rotationsniveaus	17
2.4.2	Resonanzen im Grundzustand	17
2.5	Rotations - Schwingungsenergien symmetrischer Kreisel in angeregten Schwingungszuständen.....	20
2.6	Rotations-Schwingungsspektren symmetrischer Kreisel.....	22
2.6.1	Auswahlregeln.....	22
2.6.2	Notation und Intensitäten von Übergängen.....	24
2.6.2.1	Kernspinstatistik.....	25
2.6.3	Aussehen der Spektren	27
2.6.3.1	Parallelbanden symmetrischer Kreisel	27
2.6.3.2	Senkrechtbanden symmetrischer Kreisel	29
2.7	Resonanzen.....	31
2.8	Heiße Banden	36
2.9	Programme zur Auswertung von Rotations-Schwingungsspektren symmetrischer Kreisel	40
2.9.1	Das Programm DIFFMIL.....	40
2.9.2	Das Programm POLY.....	41
2.9.3	Programm MILLI	42
2.9.4	Das Programm SYMTOP.....	42
3	DAS AsF₃ MOLEKÜL: VON DER ANALYSE ALLER GRUNDSCHWINGUNGEN ZUR STRUKTUR	44

3.1	Einleitung	44
3.2	Darstellung und Spektrenaufnahme von AsF_3	45
3.3	Der Grundzustand.....	47
3.4	Die ν_2 Bande von AsF_3	48
3.4.1	Beschreibung des Spektrums und Zuordnung.....	48
3.4.2	Schwingungsrotationsanalyse der $\nu_2 = 1$ und 2 Niveaus.....	51
3.4.3	Schwingungsanalyse von heißen Banden.....	53
3.5	Der $\nu_4 = 1$ Zustand: Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung und Analyse	55
3.5.1	Beschreibung des Spektrums	55
3.5.2	Auswertung	58
3.5.2.1	Reduktion des effektiven Hamiltonoperators	61
3.5.2.2	Beschreibung des $\nu_4 = 1$ Zustandes mit Parametersätzen verschiedener, äquivalenter Reduktionen des Rotations-Schwingungs-Hamiltonians	64
3.6	Der ν_1/ν_3 Bereich von AsF_3	70
3.6.1	Beschreibung der Banden.....	70
3.6.2	Schwingungsanalyse der heißen Banden von ν_1	76
3.6.3	Analyse der $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ Zustände	78
3.6.4	Rotations-Schwingungsanalyse der heißen Bande $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$	84
3.7	Strukturbestimmung von AsF_3	84
3.7.1	Grundzustandsstruktur	84
3.7.2	Gleichgewichtsstruktur.....	86
3.8	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion.....	87
4	DAS ROTATIONSSPEKTRUM VON AsD_3	90
4.1	Einleitung	90
4.2	Darstellung und Aufnahme eines hochaufgelösten Fern-Infrarot-Spektrums von AsD_3	91
4.2.1	Beschreibung und Zuordnung des reinen Rotationsspektrums	92
4.3	Analyse des Grundzustandes	94
4.4	Analyse der $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände	101
4.5	Diskussion und Zusammenfassung	105
5	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HMD_3-MOLEKÜLEN MIT $M = {}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$, UND ${}^{120}\text{Sn}$	110
5.1	Einleitung	110
5.2	Die Grundzustände von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$, $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$	112
5.2.1	Methoden zur Bestimmung von $h_{3,eff}$	116
5.2.2	Ergebnisse	117

5.2.3	Diskussion der Ergebnisse.....	120
5.3	Schwingungszustände der HMD_3 -Moleküle	121
5.3.1	Hochaufgelöste FTIR Studien der ν_5 Banden von HSiD_3 und HSnD_3	122
5.3.1.1	Aufnahme und Beschreibung der Spektren.....	122
5.3.1.2	Analyse der $\nu_5 = 1$ Zustände	126
5.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse	129
5.3.2	Das coriolisgekoppelte ν_3/ν_6 Bandensystem von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$	130
5.3.2.1	Das Spektrum um 680 cm^{-1}	130
5.3.2.2	Analyse der Banden	136
5.3.2.3	Diskussion	143
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit H^{12}CD_3	144
 6 ROTATIONSANALYSE DER Ge-H-STRECKSCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ IN NIEDRIGEN $\nu = 2$ (3), UND HOHEN $\nu = 6, 7$ UND 8 SCHWINGUNGSZUSTÄNDEN		148
6.1	Einleitung.....	148
6.2	Vergleich des „local mode“ mit dem „normal mode“ Konzept	150
6.2.1	Modell zur Analyse der Rotationsstruktur hochangeregter Ge-H-Streck- schwingungsbanden nahe der „local mode“ Grenze	151
6.3	Analyse der hochaufgelösten Ge-H-Streckschwingungsbanden von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$.154	
6.3.1	Das FTIR-Spektrum im Bereich des ersten Obertones	154
6.3.1.1	Aufnahme und Beschreibung des Spektrums	154
6.3.1.2	Fit der Daten und Ergebnisse	158
6.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse	161
6.3.2	Die (210) Bande im Bereich des 2. Obertons.....	162
6.3.3	Rotationsanalyse der $\nu = 6, 7$ und 8 Obertonbanden	164
6.3.3.1	Beschreibung der Spektren	165
6.3.3.2	Ergebnisse	169
6.4	Abschließende Betrachtung der mehrfach angeregten Ge-H-Schwingungs- zustände von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$	174
6.4.1	Vergleich der $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände mit $m = 2, 3, 6, 7$ und 8.....	174
6.4.2	Vergleich der $\nu_{\text{GeH}} = 2, (3), 6, 7$ und 8 Obertöne von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ mit $^{70}\text{GeH}_4$	175
 7 VERBINDUNGEN MIT SCHWEFEL – SO_2F_2 UND HSF		177
7.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an SO_2F_2	177
7.1.1	Einleitung	177
7.1.2	Darstellung und Spektrenaufnahme von SO_2F_2	178
7.1.3	Struktur und Normalschwingungen von SO_2F_2	179

7.1.3.1	Übersichtsspektren der IR-aktiven Grundschrwingungen von SO ₂ F ₂ im Bereich zwischen 325 und 1400cm ⁻¹	181
7.1.4	Theoretische Aspekte zur Rotationsanalyse der Schwingungsspektren von SO ₂ F ₂	184
7.1.4.1	Bezeichnung und Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus.....	184
7.1.4.2	Kernspinstatistik von SO ₂ F ₂	185
7.1.4.3	Energien der Rotationsniveaus	186
7.1.4.4	Auswahlregeln bei asymmetrischen Kreiseln	188
7.1.5	Rotationsanalyse der ν_8 Bande von SO ₂ F ₂	190
7.1.5.1	Beschreibung des Spektrums und Zuordnung der Schwingung	190
7.1.5.2	Bestimmung des Grundzustandes	193
7.1.5.3	Bestimmung des angeregten Zustandes $\nu_8 = 1$	196
7.2	Versuche zur Darstellung von HSF.....	198
7.2.1	Einleitung	198
7.2.2	Erwartete Spektren von HSF im Bereich der Grundschrwingungen ν_2 und ν_3	201
7.2.3	Untersuchung der Reaktion von H ₂ S mit XeF ₂ in der Gasphase.....	204
8	ZUSAMMENFASSUNG	208
9	LITERATURVERZEICHNIS	210
10	ANHANG	219
	Publikationsliste.....	219
	Lebenslauf.....	221

1 Einleitung und Themenstellung

1.1 Einleitung

Fügt man freien Molekülen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zu, so erhöhen sie ihre Translationsgeschwindigkeiten, sie rotieren, sie schwingen, gehen in einen anderen elektronischen Zustand über oder zerfallen sogar. Liegt diese Strahlung im infraroten Bereich, verändert das Molekül seinen elektronischen Zustand nicht, sondern schwingt mit größerer Amplitude und rotiert gleichzeitig. Als Folge selektiver Anregung erhält man unter der Voraussetzung, daß ein Molekül sein Dipolmoment ändert, ein Absorptionsspektrum, das Übergängen zwischen Schwingungs-Rotationsniveaus entspricht. Jedoch ist ein permanentes Dipolmoment wie zur Anregung reiner Rotationsübergänge nicht erforderlich, da bei der Schwingung ein Dipolmoment induziert werden kann, welches sich dann ändert.

Der IR-Bereich erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von $\lambda = 400 \mu\text{m}$ bis $1.4 \mu\text{m}$. Mit einer Lichtgeschwindigkeit von $2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m/s}$ entspricht das Frequenzen von $0.75 - 200 \text{ THz}$. Die Lage der Übergänge wird in der Praxis in Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda [\text{cm}^{-1}]$ angegeben und der IR-Bereich ins Nahe Infrarot ($7\,000 - 3\,000 \text{ cm}^{-1}$), Mittlere Infrarot ($3\,000 - 500 \text{ cm}^{-1}$) und Ferne Infrarot ($500 - 25 \text{ cm}^{-1}$) aufgeteilt¹.

Die Methode der hochauflösenden Schwingungs-Rotationsspektroskopie ist ein hilfreiches Werkzeug, um Informationen insbesondere über kleine, oft hochreaktive und kurzlebige Moleküle zu erhalten. Dazu registriert man Spektren und versucht, das Aussehen und die Systematik dieser Spektren zu verstehen, um diese anschließend mit Hilfe geeigneter Modelle zu erklären und wiederzugeben. Oft existiert im Detail, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, nicht nur ein Modell, sondern es gibt mehrere ineinander unzurechenbare Modelle. Aus den so erhaltenen Parametern lassen sich Rückschlüsse auf die Symmetrie und Geometrie des untersuchten Moleküles in den beteiligten Zuständen ziehen. Aber außer der Bestimmung von Bindungslängen und Valenzwinkeln liefert die Schwingungs-Rotationsspektroskopie zusätzliche Daten bezüglich Dipolfunktionen, Kraftfeldern, Moleküldynamik, Potentialfunktionen und Energietransfer-Mechanismen von Molekülen.

Die Kenntnis von genauen Potentialflächen ist eines der wichtigsten Ziele der physikalischen Chemie. Ist die Potentialfunktion eines bestimmten Moleküles

¹Streng genommen überschneidet der Submillimeterwellenbereich ($3 - 100 \text{ cm}^{-1}$), der zwischen dem Infrarot- und Millimeterwellenbereich liegt, mit dem Fernen Infrarot.

bekannt, können hieraus eine Reihe von molekularen Eigenschaften berechnet werden. Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für festgehaltene Kernkoordinaten liefert die Potentialfunktion. Mit der Ermittlung dieser Lösung beschäftigt sich die traditionelle *ab initio* Theorie, die für kleine, mehratomige Moleküle gute Ergebnisse liefert. Für größere Moleküle zeigt der Vergleich mit experimentellen Daten, daß die Methode bei der Berechnung von Rotations-Schwingungsniveaus an ihre Grenzen stößt. Somit dienen die aus der Analyse der Rotations-Schwingungsspektren erhaltenen Ergebnisse oft dazu, die theoretischen Berechnungen zu bestätigen, zu erweitern und zu verbessern. Die Berechnungen können dann wiederum auf andere größere Moleküle übertragen werden.

Neben der hochauflösenden IR-Spektroskopie existieren weitere alternative hochauflösende Methoden² wie Mikrowellen- und Millimeterwellenspektroskopie, die eine große Empfindlichkeit und Spezifität besitzen und mit denen auch gegebenenfalls Informationen über Rotations-Schwingungszustände erhalten werden können. Jedoch liefern diese Methoden nicht alle Molekülparameter wie beispielsweise die Lage von Schwingungszuständen. Zudem bietet die weniger empfindliche hochauflösende IR-Spektroskopie gegenüber der Mikrowellen- und Millimeterwellenspektroskopie den Vorteil, daß auch Moleküle untersucht werden können, die kein oder nur ein sehr kleines permanentes Dipolmoment besitzen. Oft erhält man aber erst, wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, alle Molekülparameter mit hoher Genauigkeit durch die kombinierte Analyse der Infrarot-, Millimeterwellen- und Mikrowellenspektren.

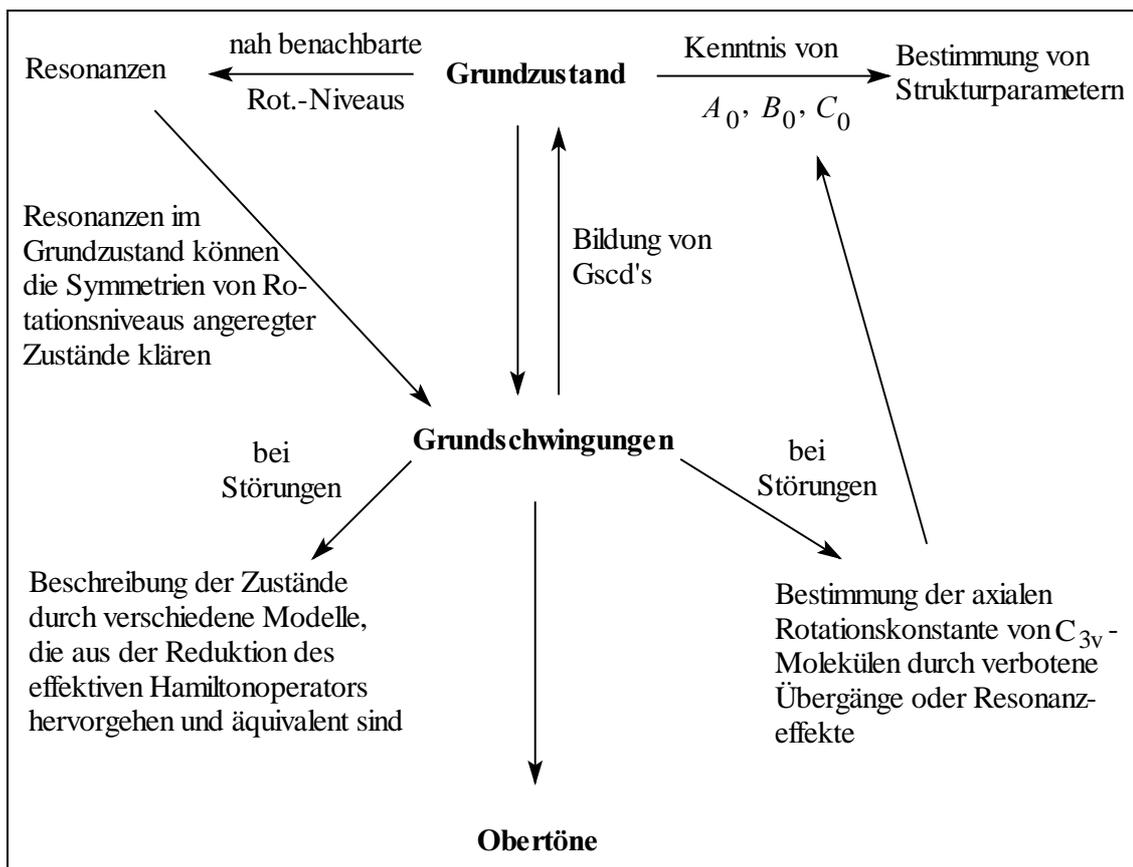
In den letzten Jahren hat die Entwicklung der Lasertechnologie und von Computern sowie Detektorsystemen dazu beigetragen, daß die Methodik der Molekülspektroskopie sich stetig fortentwickelt hat. Dank dieser technischen Entwicklungen können heutzutage die Spektren leichter Moleküle bis hin zu hohen Schwingungszuständen registriert werden. Bei hoher Anregung (Obertöne) kommt es in speziellen Fällen, insbesondere bei *M-H*-Schwingungen, zur Konzentration der Schwingungsanregung in einem einzigen Oszillator. Man spricht dann von „local mode“ Verhalten. Um diese Obertöne jedoch analysieren zu können und das „local mode“ Verhalten kleiner Moleküle aufzuzeigen, ist die Kenntnis niedrigliegender Schwingungszustände, die in der Regel als potentielle Störerniveaus auftreten, von essentieller Bedeutung.

Die beschriebenen technologischen Entwicklungen haben allerdings nicht nur Einfluß auf hochliegende Schwingungsniveaus, sondern auch auf die Analyse

²An dieser Stelle sei auch die Rotations-Ramanspektroskopie zu nennen, die allerdings aufgrund weniger vorangetriebener Entwicklung auf apparativer Seite nicht so verbreitet ist, wie die hier genannten Methoden.

von Grundschnwingungen genommen. So werden die Anforderungen an die Modelle, mit denen die experimentellen Spektren beschrieben werden, aufgrund der zunehmenden Güte der Spektren immer höher. Zudem basiert eine Analyse solcher Spektren auf exakt bekannten Energien der Rotationsniveaus des Grundzustandes. Wie später gezeigt werden soll, lassen sich die Zustände von Molekülen, bei denen die Rotationsniveaus oder die Schwingungszustände nahe beieinander liegen und es somit zu Wechselwirkungen kommt, mit verschiedenen Reduktionen des effektiven Hamiltonoperators beschreiben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich speziell mit Molekülen, deren Rotationskonstanten nahe denen eines sphärischen Kreisels liegen, d. h. A , B und C gleich oder ähnlich groß sind. Somit ist ein Auftreten der vorher beschriebenen Effekte wahrscheinlich. Das nachfolgende Schema verdeutlicht das oben beschriebene Verhalten zwischen Grundzustand, angeregten Zuständen und Obertönen.



Schema 1: Darstellung des Zusammenhanges zwischen Grundzustand, Grundschnwingungen und Obertönen.

1.2 Themenstellung

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Moleküle (i) AsF_3 , (ii) AsD_3 , (iii) HMD_3 (mit $M = {}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$, ${}^{120}\text{Sn}$), (iv) H_3GeD und (v) SO_2F_2 haben die Gemeinsamkeit, daß es sich um nahezu Kugelkreisel handelt, obwohl diese Moleküle verschiedene Typen von starren Rotatoren darstellen. Die Moleküle (i) bis (iii) sind abgeplattete symmetrische Kreisel³, H_3GeD ist ein verlängerter symmetrischer Kreisel³ und SO_2F_2 ist ein asymmetrisches Kreiselmolekül. Wie gezeigt werden soll, liegen für solche Typen von Molekülen die Rotationsniveaus des Grundzustandes und in angeregten Zuständen nahe beieinander, so daß Resonanzen auftreten, an denen die Äquivalenz von Parametersätzen, die aus der Reduktion des effektiven Hamiltonoperators hervorgehen, gezeigt werden soll und Dank derer die Bestimmung von axialen Rotationskonstanten symmetrischer Kreiselmoleküle ermöglicht werden sollte. Diese in Schema 1 dargelegten Zusammenhänge sollen in dieser Arbeit für die oben aufgeführten Moleküle quantitativ analysiert werden.

(i) Mit dem Ziel einer Strukturbestimmung im Grundzustand und im Gleichgewicht sollen alle Grundschnwingungen des AsF_3 Moleküles jeweils durch kombinierte Analysen von Infrarot-, Millimeterwellen- und Mikrowellenspektren studiert werden. Zudem sollen an der isolierten ν_4 Bande, die Schwingungs-Rotationsresonanzen aufweist, sowie an den coriolisgekoppelten ν_1/ν_3 Banden der theoretische Ansatz der Reduktion des effektiven Hamiltonoperators sowohl isolierter $\nu_t = 1$ als auch gekoppelter $\nu_s = 1$ und $\nu_t = 1$ Zustände überprüft werden.

(ii) Da am AsH_3 Molekül „local mode“ Verhalten bereits nachgewiesen wurde, jedoch über das trideuterierte Homologe AsD_3 fast keine Informationen vorliegen, soll das Rotationsspektrum von Trideuteroarsan analysiert werden. Das primäre Ziel dabei stellt die exakte Bestimmung der Grundzustandskonstanten einschließlich Wechselwirkungsparametern dar. Dazu sollen die Fern-Infrarot-Übergänge zusammen mit den Grundzustandskombinationsdifferenzen aus den ν_2/ν_4 Banden und den wenigen bekannten Mikrowellenübergängen gemeinsam analysiert werden. Außerdem soll die Rotationsstruktur der $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände durch die Modelle gekoppelter Zustände beschrieben werden.

(iii) Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Rotations-Schwingungs-Spektren im Bereich der Grundschnwingungen sollen die ν_5 Banden der HMD_3 -Moleküle, mit $M = {}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$ und ${}^{120}\text{Sn}$, und die ν_3/ν_6 Banden von HSiD_3 analysiert werden. Die Moleküle stellen Beispiele für hydridische Verbindungen

³Mit C_{3v} -Symmetrie.

dar, die in hohen M -H-Schwingungszuständen „local mode“ Verhalten zeigen. Da die ν_5 Banden sowie die coriolisgekoppelten ν_3/ν_6 Banden Rotations- bzw. Rotations-Schwingungswechselwirkungen zeigen, sollen mit deren Hilfe die bislang unbekannt axialen Rotationskonstanten C_0 von HSiD_3 und HSnD_3 bestimmt werden. Außerdem soll auch für diese Banden der theoretische Ansatz der Reduktion des effektiven Hamiltonoperators überprüft werden.

(iv) Das H_3GeD Molekül zeigt im Bereich des Obertons $\nu = 3$ der Ge-H-Streckschwingung bereits nahezu „local mode“ Verhalten. In dieser Arbeit soll das Spektrum des Obertons $\nu = 2$ der Ge-H-Streckschwingung aufgenommen und analysiert werden, um festzustellen, wie stark das „local mode“ Verhalten in diesem niedrigen Schwingungszustand bereits ausgeprägt ist. Außerdem sollen die Spektren der $\nu = 6, 7$ und 8 Obertöne der Ge-H-Streckschwingung, die in Grenoble registriert wurden, analysiert werden.

(v) Von Sulfurylfluorid SO_2F_2 sollen hochaufgelöste Spektren $\leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen werden. Da bislang nur unzureichende Informationen über Grundzustandskonstanten existieren, soll anhand einer Grundschwingung der Grundzustand durch eine kombinierte Analyse von Grundzustandskombinationsdifferenzen und Mikrowellenübergängen bestimmt werden. Außerdem soll versucht werden, rotationsaufgelöste Infrarot-Banden zu analysieren.

Zusätzlich sollen theoretische Überlegungen und experimentelle Arbeiten über HSF durchgeführt werden.

2 Theorie der Rotations - Schwingungs - Spektroskopie

Da sich diese Arbeit hauptsächlich mit symmetrischen Kreiseln beschäftigt, wird in dem nachfolgenden Kapitel speziell auf die theoretischen Aspekte dieses Molekültyps eingegangen. Die Theorie bezüglich der Rotations-Schwingungsspektren von asymmetrischen Kreiselmolekülen wird in Kapitel 7 behandelt.

2.1 Klassifizierung der Moleküle bezüglich der Rotation

Die Komponenten des Drehimpulses \vec{J} der Rotation eines starren Moleküles in einem molekülfesten Koordinatensystem sind gegeben durch das Produkt des Trägheitstensors I und der vektoriellen Winkelgeschwindigkeit (Gl. 2-2):

$$\vec{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z) \quad (\text{Gl. 2-1})$$

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Für die Komponenten des Trägheitstensors gilt:

$$I_{\alpha\alpha} = \sum_{s=1}^N m_s (y_s^2 + z_s^2) \quad (\text{Trägheitsmoment}) \quad (\text{Gl. 2-3})$$

$$I_{\alpha\beta} = -\sum_{s=1}^N m_s (x_s y_s) \quad (\alpha \neq \beta, \text{Trägheitsprodukt}) \quad (\text{Gl. 2-4})$$

Durch Diagonalisierung des Trägheitstensors läßt sich für jedes starre Molekül das molekülfeste Koordinatensystem so transformieren, daß ein sogenanntes Hauptachsensystem erhalten wird, in dem die Terme $I_{\alpha\beta}$, für $\alpha \neq \beta$ und $\alpha, \beta = x, y, z$, null werden. Die Hauptachsen, die gleichzeitig auch Symmetrieachsen sind, werden mit a, b und c bezeichnet. Für die Trägheitsmomente gilt konventionsgemäß:

$$\begin{aligned} I_{xx} &\Rightarrow I_{aa} \quad \text{bzw. } I_A \\ I_{yy} &\Rightarrow I_{bb} \quad \text{bzw. } I_B \\ I_{zz} &\Rightarrow I_{cc} \quad \text{bzw. } I_C \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-5})$$

$$\text{mit } I_A \leq I_B \leq I_C \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Moleküle lassen sich bezüglich ihrer Hauptträgheitsmomente wie folgt einteilen:

- a) $I_A = 0, I_B = I_C$ lineare Moleküle
alle Atome liegen auf der a -Achse und tragen somit nur zum Trägheitsmoment in b - und c -Richtung bei (z.B. $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2$).
- b) $I_A = I_B = I_C$ Kugelkreisel
alle Moleküle, die z.B. Tetraeder-, Oktaeder- oder Ikosaederstruktur haben, besitzen drei gleich große Trägheitsmomente (z.B. $\text{P}_4, \text{SF}_6, \text{C}_{60}$).
- c) $I_A < I_B = I_C$ verlängerte symmetrische Kreisel (prolate)
(z.B. $\text{SPF}_3, \text{H}_3\text{SiD}$).
- d) $I_A = I_B < I_C$ abgeplattete symmetrische Kreisel (oblate)
(z.B. $\text{AsF}_3, \text{C}_6\text{H}_6, \text{D}_3\text{SiH}$).
- e) $I_A < I_B < I_C$ asymmetrische Kreiselmoleküle
(z.B. $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2\text{F}_2, \text{HOF}$).

Da die Rotationssymmetrieachse eines Moleküles auch immer eine Hauptträgheitsachse ist, hängt der Rotortyp eines Moleküles direkt von seiner Punktgruppensymmetrie ab. Alle Moleküle mit einer Drehachse C_n oder Drehspiegelachse S_n mit $n \geq 3$ sind symmetrische Kreisel. Hat ein starres Molekül mehr als eine dreizählige Symmetrieachse, so handelt es sich um einen Kugelkreisel. Alle Moleküle mit niedrigerer Symmetrie ($n \leq 2$) stellen asymmetrische Kreisel dar.

Die Trägheitsmomente sind proportional zum Kehrwert der Rotationskonstanten A, B und C (Gl. 2-7):

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \quad \text{und} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \quad (\text{Gl. 2-7})$$

mit: h = Planck'sche Wirkungsquantum
 c = Lichtgeschwindigkeit

2.2 Schwingungen mehratomiger Moleküle

Um die räumliche Lage aller Atome eines N -atomigen Moleküles beschreiben zu können, sind $3N$ Koordinaten notwendig ($3N$ Gesamtfreiheitsgrade). Unter der Voraussetzung, daß bei jeder Schwingungsbewegung die Schwingungsamplituden klein sind, lassen sich die Schwingungen mit dem Modell des harmonischen

Oszillators beschreiben⁴. Von den $3N$ Gesamtfreiheitsgraden entfallen je drei auf die

- Verschiebung des Moleküles in den 3 Richtungen des Raumes (Translation);
- Rotation um die drei Hauptträgheitsachsen (bei linearen Molekülen entfallen nur 2 Freiheitsgrade auf die Rotation, da die Komponente des Drehimpulses bei der Rotation um die molekülfeste z -Achse null ist).

Es verbleiben demnach $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade bei nicht linearen Molekülen bzw. $3N - 5$ bei linearen Molekülen.

Die voneinander unabhängigen Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage werden als Normal-, Fundamental- oder Grundschiebungen bezeichnet. Diese lassen sich in zwei Gruppen unterteilen⁵:

- Valenzschwingungen: Hierbei ändern sich die Abstände der miteinander verbundenen Atome. Der Schwerpunkt bleibt erhalten. Die Gruppenschwingungen symmetrieäquivalenter Atome werden bezüglich des Verhaltens zu einem Symmetrieelement nach Mecke [1] mit ν_s (symmetrisch) bzw. ν_{as} (antisymmetrisch) bezeichnet. Die Anzahl der Valenzschwingungen in nicht ringförmigen Verbindungen entspricht immer der Zahl der chemischen Bindungen.
- Deformationsschwingungen: Ändern sich die Bindungswinkel innerhalb einer Atomgruppe, erhält man Deformationsschwingungen (δ). Diese können ebenfalls symmetrisch oder antisymmetrisch zu einem Symmetrieelement sein. Daneben zählen zu den Deformationsschwingungen noch die „Rocking“-(ρ), „Twisting“-(γ), „Wagging“- (ω) und „Torsionsschwingung“ (τ).

Neben den Meckeschen Symbolen werden die Molekülschwingungen auch durch einfache Durchnummerierung ν_1, ν_2, ν_3 usw. bezeichnet. Dabei ist zu beachten, daß alle Schwingungen in den einzelnen Symmetrierassen nach abnehmender Wellenzahl aufgelistet werden, wobei für die Symmetrierassen gilt: a_1 vor a_2 , b_1 , b_2 und e . Somit ist ν_1 immer die wellenzahlhöchste Schwingung der höchstsymmetrischen Rasse.

Die Valenzschwingungen haben charakteristische Wellenzahlen, die durch die Kraftkonstanten im Molekül bestimmt sind. Diese Wellenzahlen lassen sich nach Wilson [2] als Eigenwerte der nachfolgenden Matrix berechnen:

$$[GF - 4\pi^2 c^2 \nu^2 E] \quad (\text{Gl. 2-8})$$

⁴Die Beschreibung mit dem Modell des harmonischen Oszillators gilt nur für kleine Schwingungsamplituden, da die Potentialfunktionen bei hohen Energien (große Amplituden) nicht mehr rein quadratischer Natur sind.

⁵Dies gilt nicht für Moleküle mit Käfigstrukturen (z.B. P_4), bei denen nur gekoppelte Schwingungen auftreten.

mit: G = quadratische Matrix, welche die Geometrie und die Atommassen im Molekül berücksichtigt
 F = Matrix, die Kraft- und Wechselwirkungskonstanten enthält
 E = Einheitsmatrix

Hierbei werden die Änderungen der inneren Koordinaten durch sogenannte Normalkoordinaten q_i (mit $i = 1, 2, \dots, 3N - 6$ bzw. $3N - 5$) beschrieben. Diese stehen in einer linearen Beziehung zu den Verschiebungen aller Atome Δx_j , Δy_j und Δz_j und den Massen m_j , mit $j = 1, 2, \dots, N$. Sie werden als Eigenvektoren einer massengewichteten Matrix dargestellt.

Aus der Gruppentheorie läßt sich leicht, unter Zuhilfenahme der Charaktertafel und der reduzierten Darstellung der Schwingungsfreiheitsgrade, die Art und Anzahl der Schwingungen von Molekülen mit C_{3v} -Symmetrie berechnen.

a) Für vieratomige Moleküle, veranschaulicht am Beispiel von AsD_3 , erhält man jeweils zwei Schwingungen der Rasse a_1 und e:

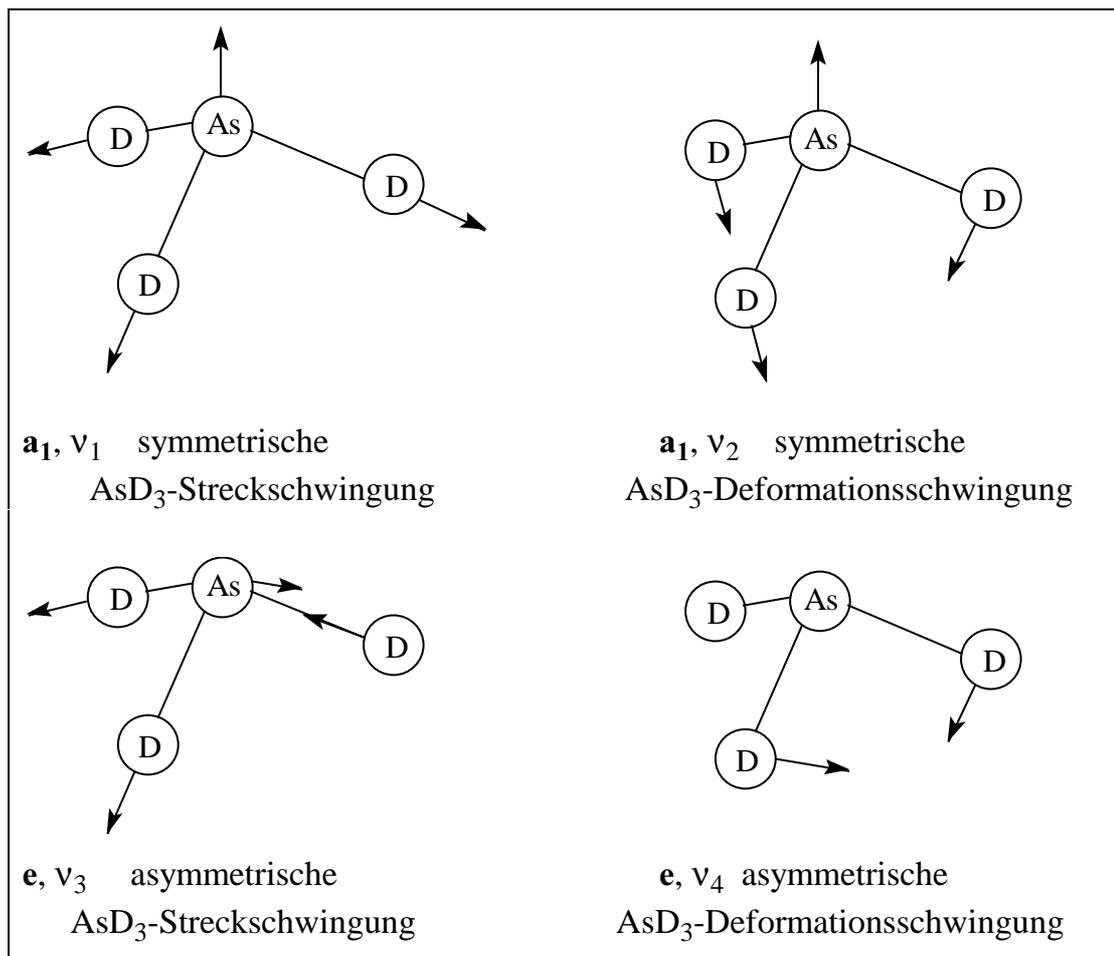


Abb. 2-1: Normalschwingungen von pyramidalen Molekülen des Typs XY_3 .

Bei den Schwingungen der Rasse e handelt es sich um zweifach entartete Schwingungen. Da sich bei diesen Schwingungen das Dipolmoment senkrecht zur Hauptachse ändert, bezeichnet man die entsprechenden IR-Banden als Senkrechtbanden. Bei den Schwingungen der Rasse a_1 bewegen sich die Atome symmetrisch zur Hauptachse (bzw. bezüglich einer Spiegelung an der Symmetrieebene δ_v). Hierbei ändert sich das Dipolmoment parallel zur Hauptachse, was zu Parallelbanden führt.

b) Für fünfatomige Moleküle erhält man jeweils drei Schwingungen der Rasse a_1 und e (hier am Beispiel von HSiD_3):

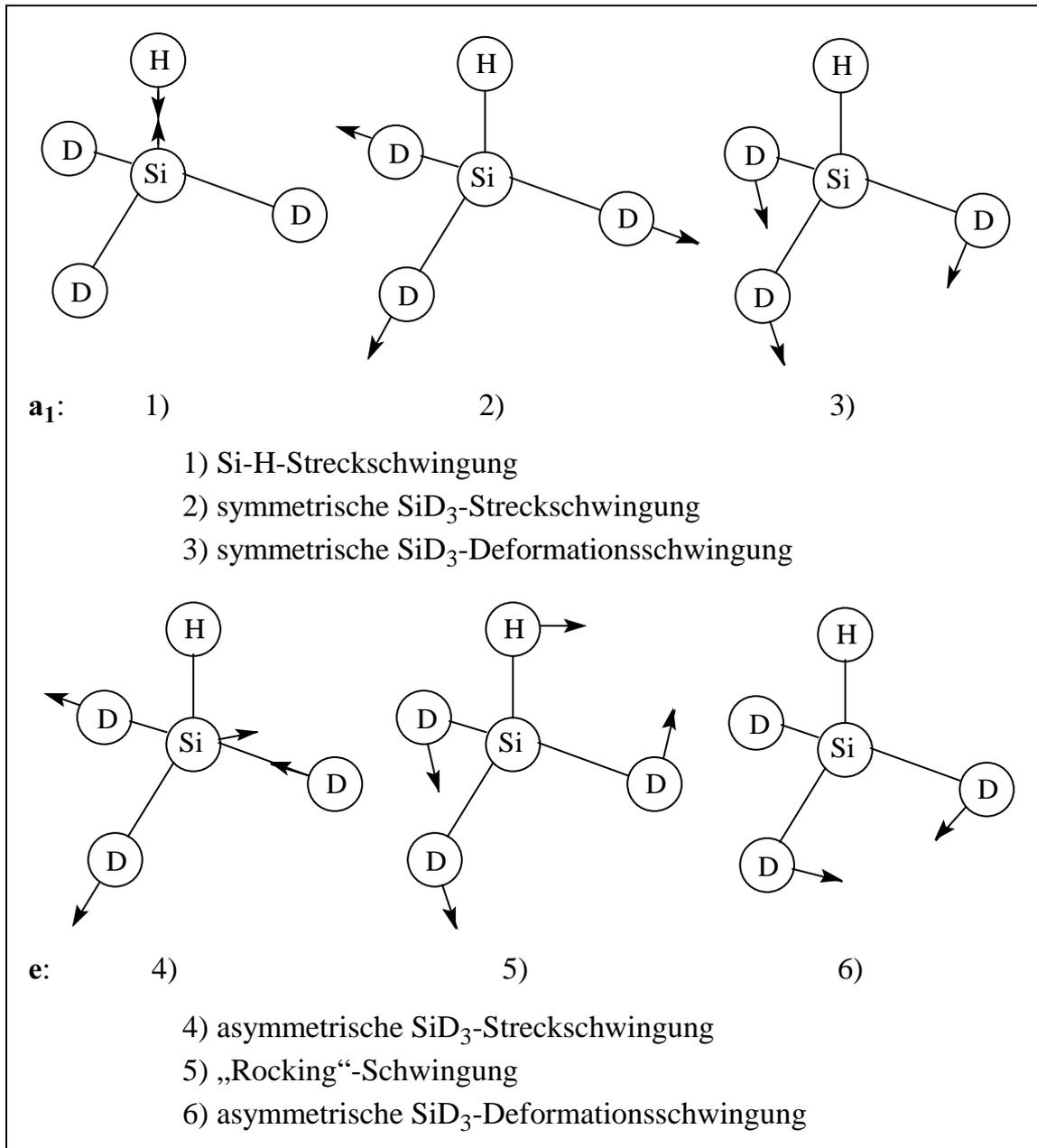


Abb. 2-2: Normalschwingungen von HMD_3 -Molekülen.

2.3 Quantenmechanische Betrachtung

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines physikalischen Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt durch eine zeitunabhängige Wellenfunktion ψ beschrieben. Durch die Lösung der von Schrödinger 1926 aufgestellten, stationären Schrödinger-Gleichung, erhält man die Energieeigenwerte E :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{Gl. 2-9})$$

mit: \hat{H} = Hamiltonoperator
 E = Energieeigenwert

Der Hamiltonoperator setzt sich aus Termen der kinetischen und potentiellen Energie zusammen. Die Energie der Elektronen kann bei einer Betrachtung der Molekülschwingungen im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung⁶ [3] separiert werden (i) und wird vernachlässigt (ii):

i) Die Elektronenbewegung ist gegenüber der Kernbewegung, aufgrund des Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kernen, um ein Vielfaches schneller und kann somit separiert werden.

ii) Die Energie der Infrarotstrahlung reicht nicht aus, um die Moleküle aus dem elektronischen Grundzustand heraus anzuregen.

Für das zweiatomige Molekül kann der Hamiltonoperator \hat{H} durch folgenden Ausdruck dargestellt werden:

$$\hat{H} = \hat{T} + V(r) \quad (\text{Gl. 2-10})$$

mit: \hat{T} = quantenmechanischer Operator der kinetischen Energie
 V = Potentialfunktion⁷, die von den Kernkoordinaten abhängt

Der Operator der kinetischen Energie \hat{T} setzt sich aus der Translationsbewegung und der relativen Bewegung (Molekülschwingung und -rotation) zusammen:

$$\hat{T} = \hat{T}_0 + \hat{T}_{rel} \quad (\text{Gl. 2-11})$$

mit: \hat{T}_0 = Operator der kinetischen Energie der Translationsbewegung
 \hat{T}_{rel} = Operator der kinetischen Energie der relativen Bewegung

⁶Bei der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Wellenfunktion $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$ als Produkt von zwei Termen beschrieben: $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = \psi_n(\mathbf{R}_n) \psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$. Die Wellenfunktion der Kernbewegung ist nur von den Kernkoordinaten (\mathbf{R}_n) abhängig, während die Wellenfunktion für die Elektronenbewegung von Kern- (\mathbf{R}_n) und Elektronenkoordinaten (\mathbf{r}_e) abhängt.

⁷Hier wird von isolierten Molekülen ausgegangen, die untereinander keine Wechselwirkung haben.

Da hier nur innere Molekülbewegungen betrachtet werden, kann die Molekültranslation vernachlässigt werden. Für den Hamiltonoperator folgt:

$$\hat{H}_{rel} = \hat{T}_{rel} + V(r) \quad (\text{Gl. 2-12})$$

\hat{H}_{rel} ist der Rotations-Schwingungshamiltonoperator, der vorteilhafter durch die sphärischen Koordinaten (r, θ, ϕ) , die mit den relativen Koordinaten wie folgt verknüpft sind,

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-13})$$

ausgedrückt wird. Dieser lautet mit den Ansätzen aus der klassischen Mechanik:

$$\hat{H}_{rotvib} = -\frac{\hbar}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{\mathbf{J}}^2 + V(r) \quad (\text{Gl. 2-14})$$

mit: μ = reduzierte Masse
 $\hat{\mathbf{J}}^2$ = Betragsquadrat des Drehimpulses

Der Operator $\hat{\mathbf{J}}^2$ ist nur von den Koordinaten θ und ϕ , welche die Rotation des Moleküles beschreiben, abhängig. Die Koordinate r beschreibt die Änderung der Kernabstände, also die Molekülschwingung. In 0. Näherung läßt sich der Rotations-Schwingungshamiltonoperator aus zwei voneinander unabhängigen Operatoren zusammensetzen:

$$\hat{H}_{rotvib}^{(0)} = \hat{H}_{vib}^{(0)} + \hat{H}_{rot}^{(0)} \quad (\text{Gl. 2-15})$$

2.3.1 Der Hamiltonoperator der Schwingung

Die einfachste Möglichkeit, die Potentialfunktion der Schwingung eines zweiatomigen Moleküles zu beschreiben, ist über den Ansatz eines harmonischen Potentials:

$$V_{harm}(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (\text{Gl. 2-16})$$

mit: k = Kraftkonstante
 r = Atom-Kernabstand
 r_e = Atom-Kernabstand im Gleichgewicht

Da sich die Funktion $V(r)$ für große Kernabstände einem konstanten Wert, der Dissoziationsenergie D_e , nähern muß und, um die Abstoßung der beiden Kerne korrekt zu beschreiben, für kurze Kernabstände große positive Werte annehmen sollte, wird die Potentialfunktion besser durch eine Morse-Funktion des anharmonischen Oszillators beschrieben:

$$V(r) = D_e \left(1 - \exp(-a(r - r_e))\right)^2 \quad (\text{Gl. 2-17})$$

mit: D_e = Dissoziationsenergie
 a = Molekülparameter

Der Hamiltonoperator der Schwingung lautet demnach:

$$H_{vib}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + D_e \left(1 - \exp(-a(r - r_e))\right)^2 \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Durch Einsetzen und Lösung der Schrödinger-Gleichung erhält man die Eigenfunktionen (Morsefunktionen) und die Eigenwerte. Letztere stellen die Schwingungsterme (G_v) für das zweiatomige Molekül dar:

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{Gl. 2-19})$$

mit: ω_e = harmonische Schwingungswellenzahl
 v = Schwingungquantenzahl
 x_e = Anharmonizitätskonstante⁸

Für mehratomige Moleküle, bei denen zusätzlich Wechselwirkungen zwischen den Schwingungen berücksichtigt werden müssen, lautet der Schwingungsterm:

$$\begin{aligned} G(v_1, v_2, \dots) = & \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \\ & + \sum_i \sum_j x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) \\ & + \sum_i \sum_j g_{ij} \ell_i \ell_j \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-20})$$

mit: x_{ij}, g_{ij} = Anharmonizitätskonstanten⁸
 ℓ = Schwingungsdrehimpulsquantenzahl⁹
 d_i, d_j = Entartungsgrad

⁸Im Alltag ist es gebräuchlich, das Produkt $\omega_e x_e$ als Anharmonizitätskonstante (x_{ij}, g_{ij}) zu bezeichnen.

⁹Die Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ tritt bei entarteten Schwingungen ($d_i > 1$) auf. Diese kann die Werte $v, v - 2, \dots, -v + 2, -v$ annehmen.

2.3.2 Der Hamiltonoperator der Rotation

Bei der Behandlung der Rotation wird das Molekül zunächst als starrer Rotator ($r = \text{konstant}$) betrachtet. Aus Gl. 2-14 und 2-15 leitet sich der Operator $\hat{H}_{rot}^{(0)}$ ab, indem der Kernabstand r durch den Gleichgewichts-Kernabstand r_e ersetzt wird:

$$\hat{H}_{rot}^{(0)} = \frac{1}{2\mu r_e^2} \hat{\mathbf{J}}^2 \quad (\text{Gl. 2-21})$$

Setzt man diesen Operator in die Schrödinger-Gleichung (Gl. 2-9) ein, erhält man folgendes Eigenwertproblem für das zweiatomige Molekül:

$$\frac{1}{2\mu r_e^2} \hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{rot}^{(0)}(\theta, \phi) = E_{rot}^{(0)} \psi_{rot}^{(0)}(\theta, \phi) \quad (\text{Gl. 2-22})$$

Die Kugelfunktionen $Y_{Jm}(\theta, \phi)$ sind die Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ mit dem Eigenwert $J(J+1)\hbar^2$, und \hat{J}_Z mit dem Eigenwert $m\hbar$. Der Drehimpuls J ist gequantelt, wobei $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ sein kann. Die Projektion des Drehimpulses auf die molekulare Drehachse ergibt: $m = -J, -J+1, \dots, J-1, J$.

Durch Einsetzen der Kugelfunktionen in Gl. 2-22 erhält man die Eigenwerte, die sich als Termwerte T_J schreiben lassen:

$$T_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) = B_e J(J+1) \quad (\text{Gl. 2-23})$$

Die Energie ist unabhängig von der Quantenzahl m . Alle $2J+1$ Kugelfunktionen ergeben für einen J -Wert den gleichen Eigenwert; es liegt eine $(2J+1)$ -fache Entartung der Energieniveaus vor.

Der Hamiltonoperator eines mehratomigen starren Moleküles wird erhalten, indem die klassischen Drehimpulskomponenten (Gl. 2-2) durch Drehimpulsoperatoren, die von den Eulerwinkeln¹⁰ (θ, ϕ, χ) abhängen, ersetzt werden:

$$\hat{H}_{rot}^{(0)} = \frac{\hat{j}_x^2}{2I_{xx}} + \frac{\hat{j}_y^2}{2I_{yy}} + \frac{\hat{j}_z^2}{2I_{zz}} \quad (\text{Gl. 2-24})$$

¹⁰Die Eulerwinkel definieren die Orientierung eines molekülfesten Koordinatensystemes (x, y, z) relativ zu einem raumfesten Koordinatensystem (X, Y, Z).

Für das Betragsquadrat des Drehimpulses gilt:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (\text{Gl. 2-25})$$

Setzt man den Hamiltonoperator (Gl. 2-24) in die Schrödinger-Gleichung ein, so erfolgt die Lösung des Eigenwertproblem es ähnlich dem des zweiatomigen Moleküles. Es existiert ein Satz Eigenfunktionen $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ der Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_Z und \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{Jkm} &= \hbar^2 J(J+1) \psi_{Jkm}, \\ \hat{J}_Z \psi_{Jkm} &= \hbar m \psi_{Jkm}, \quad \text{mit } m = -J, -J+1, \dots, J \\ \hat{J}_z \psi_{Jkm} &= \hbar k \psi_{Jkm}, \quad \text{mit } k = -J, -J+1, \dots, J \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-26})$$

Ein beliebiges starres Molekül, das durch eine Wellenfunktion $\psi_{Jkm}(\theta, \phi, \chi)$ quantenmechanisch beschrieben wird, hat einen Drehimpuls mit dem Betragsquadrat $\hbar^2 J(J+1)$. Die J -Quantenzahl nimmt dabei, wie zuvor schon beschrieben, nur ganzzahlige, nicht negative Werte an. Der Drehimpuls wird durch $\hbar^2 m$ auf die raumfeste Z -Achse und durch $\hbar^2 k$ auf die molekülfeste z -Achse projiziert. Für m und k liegt jeweils eine $(2J+1)$ -fache Entartung der Energieniveaus vor. Es gilt: $K = |k|$.

2.3.3 Hamiltonoperatoren höherer Ordnung

Die zuvor gezeigte Berechnung der Schwingungs- und Rotationsenergien 0. Ordnung ist auch für Hamiltonoperatoren höherer Ordnung möglich, aufgrund der Reihenentwicklung des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators:

$$\hat{H}_{rotvib} = \hat{H}_{rotvib}^{(0)} + a \hat{H}_{rotvib}^{(1)} + a^2 \hat{H}_{rotvib}^{(2)} + \dots \quad (\text{Gl. 2-27})$$

Diese Reihenentwicklung erlaubt die Anwendung der Störungsrechnung zur Berechnung von Energietermen höherer Ordnung. Da jedoch bereits bei der Berechnung des Energieterms 2. Ordnung nichtdiagonale Terme auftreten, werden zunächst zwei Kontakttransformationen durchgeführt, um die Hamiltonmatrix in Bezug auf die Schwingungsquanten teilweise zu diagonalisieren:

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= T \hat{H} T^{-1} = \hat{h}'_0 + \hat{h}'_1 + \hat{h}'_2 + \hat{h}'_3 + \dots \\ \hat{H}^+ &= T \hat{H}' T^{-1} = \hat{h}^+_0 + \hat{h}^+_1 + \hat{h}^+_2 + \hat{h}^+_3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-28})$$

Die Störoperatoren höherer Ordnung wurden für verschiedene Moleküle von Amat, Nielsen und Tarrago [4] abgeleitet und berechnet.

2.4 Rotationsenergien symmetrischer Kreisel im Grundzustand

Die Rotationsenergie eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels (oblate) im Schwingungsgrundzustand wird bis zur achten Potenz des Gesamtdrehimpulses durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\begin{aligned}
 E(J, K) &= B_0 J(J+1) + (C_0 - B_0)K^2 - D_{J,0} J^2(J+1)^2 \\
 &\quad - D_{JK,0} J(J+1)K^2 - D_{K,0} K^4 + H_{J,0} J^3(J+1)^3 \\
 &\quad + H_{JK,0} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ,0} J(J+1)K^4 + H_{K,0} K^6 \\
 &\quad + L_{JJJJ,0} J^4(J+1)^4 + L_{JJJK,0} J^3(J+1)^3 K^2 \\
 &\quad + L_{JJKK,0} J^2(J+1)^2 K^4 + L_{JKKK,0} J(J+1)K^6 + L_{KKKK,0} K^8 + \delta
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2-29}$$

Der Term δ beschreibt die Effekte einer Störung aller Energieniveaus im Grundzustand und berücksichtigt speziell die Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus.

Für ein abgeplattetes Molekül gilt: $C_0 < B_0$ ¹¹, so daß die Differenz $(C_0 - B_0)$ im zweiten Klammersausdruck stets negativ ist. Deshalb sinkt die Energie der Rotationsniveaus für einen festen J -Wert mit steigendem K (Abbildung 2-3).

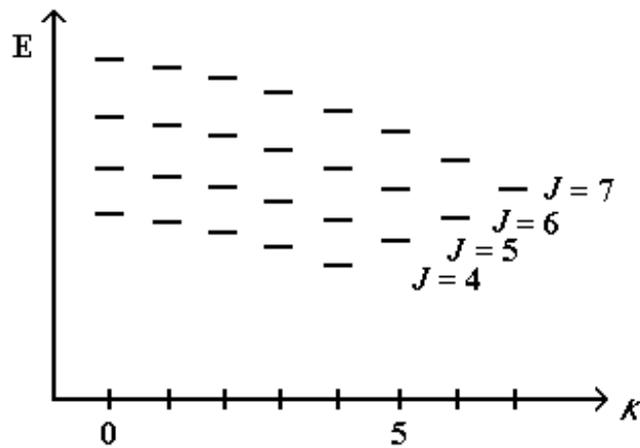


Abb. 2-3: Rotationsenergieniveauschema eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels.

Bei einem verlängerten Kreisel tritt in der Energieformel A_0 anstelle von C_0 auf. Die Energie der Rotationsniveaus steigt nun mit zunehmendem J -Wert, da der Klammersausdruck $(A_0 - B_0)$ immer positiv ist.

¹¹ Dabei kann aus geometrischen Überlegungen heraus B_0 maximal den doppelten Wert von C_0 annehmen. Letzteres gilt für planare Moleküle wie z.B. BF_3 .

2.4.1 Symmetrie der Rotationsniveaus

Die Rotationsniveaus symmetrischer Kreiselmoleküle werden durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J und die von Hougen [5] eingeführte Quantenzahl g bestimmt¹², die anstelle von K für entartete Schwingungszustände Anwendung findet. Es gilt:

$$g = \pm \left(k - \sum_t \ell_t \right) \quad (\text{Gl. 2-30})$$

Für die Symmetrie der Rotations- und Schwingungs-Wellenfunktion (ψ_{rot} und ψ_{vib}) gilt bei Molekülen der Punktgruppe C_{3v} [6]:

$$g = 3n \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Gamma_{rotvib} = A_1\text{- und } A_2\text{-Symmetrie} \quad \text{für } k \neq 0$$

$$\Gamma_{rotvib} = A_1\text{- oder } A_2\text{-Symmetrie} \quad \text{für } k = 0$$

$$g \neq 3n$$

$$\Gamma_{rotvib} = E\text{-Symmetrie}$$

2.4.2 Resonanzen im Grundzustand

Die Form des Resonanzterms δ , der auch oft als „splitting Term“ bezeichnet wird, ist für symmetrische Kreisel von der Molekülsymmetrie abhängig [7]. Für Moleküle mit drei- oder sechszähliger Drehachse kann dieser durch zwei verschiedene Matrixelemente beschrieben werden [8, 9, 10, 11]:

a) $\Delta K = \pm 6$ Term

$$\begin{aligned} & \langle J, k | H/hc | J, k \pm 6 \rangle \\ &= \left(h_3 + h_{3,J} J(J+1) + h_{3,K} (2k \pm 6)^2 \right) \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \\ & \quad \times F^\pm(J, k \pm 4) F^\pm(J, k \pm 5) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-31})$$

mit:

$$F^\pm(J, k) = [J(J+1) - k(k \pm 1)]^{1/2} \quad (\text{Gl. 2-32})$$

¹²Für den Grundzustand gilt $g = K$, da der Schwingungsgrundzustand nicht entartet ist.

b) globale $\Delta K = 3$ Resonanz

$$\begin{aligned} & \langle J, k | H/hc | J, k \pm 3 \rangle \\ & = \left[(\epsilon_0 + \epsilon_{J,0} J(J+1))(2k \pm 3) + \epsilon_{K,0} (k^3 + (k \pm 3)^3) \right] \quad (\text{Gl. 2-33}) \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) \end{aligned}$$

Zur Beschreibung der Störung des Grundzustandes läßt sich immer nur ein Matrixelement verwenden. Bei Molekülen, mit großem Energieabstand zwischen den einzelnen K -Niveaus, wird in der Regel der unter a) beschriebene Ausdruck verwendet. Im Gegensatz zum globalen Resonanzparameter ϵ erlaubt Gl. 2-31 die Berücksichtigung einer Störung, von der im wesentlichen das $K = 3$ Niveau betroffen ist. Nach Einführung des effektiven Parameters $h_{3,eff}$ können minimale Störungen der $K \neq 3$ Niveaus vernachlässigt werden. Der $K = 3$ „splitting Term“ δ kann nun unter Vernachlässigung von höheren J - und K -abhängigen Termen als Diagonalterm wie folgt angegeben werden:

$$\delta = \pm h_{3,eff} J(J+1)[J(J+1)-2][J(J+1)-6] \quad (\text{Gl. 2-34})$$

Unter dieser Annahme wurde der Parameter $h_{3,eff}$ für eine Reihe von C_{3v} -Molekülen bestimmt [12, 13, 14]. Er hat gegenüber ϵ drei entscheidende Vorteile:

- $h_{3,eff}$ ist unabhängig von $C_0 (A_0)$ und $D_{K,0}$;
- $h_{3,eff}$ macht sich nur bei dem $K = 3$ Niveau bemerkbar;
- quartische und insbesondere sextische Zentrifugaldehnungskonstanten sind nicht mit $h_{3,eff}$ korreliert.

Die $K = 3$ Resonanz im Grundzustand kann durch zwei Modellvorstellungen veranschaulicht werden. Zum einen kann die Aufspaltung aufgrund der Wechselwirkung mit dem $K = 0$ Niveau erfolgen, wenn die Rotationsniveaus für $K = 0$ und $K = 3$ ähnliche Energien besitzen (Abb. 2-4 a). Da die Energie der Rotationsniveaus für einen gegebenen J -Wert bei abgeplatteten Kreisel-molekülen mit steigendem K sinkt, stoßen sich das $K = 0$ Niveau und die energetisch tiefer liegende Komponente des $K = 3$ Niveaus mit gleicher Symmetrie (jeweils A^+ -Symmetrie nach der Olson-Notation [15]) ab. Daraus folgt, daß für $K = 3$ alternierend entweder das A_1 -Niveau (gerader J -Wert) oder das A_2 -Niveau ($J =$ ungerade) energetisch abgesenkt wird. Im prolate Fall ist die Situation genau umgekehrt. Dort werden die $K = 3$ Niveaus gleicher Symmetrie destabilisiert. Als Folge wäre für einen abgeplatteten symmetrischen Kreisel das Vorzeichen von h_3 stets positiv.

Daneben kann man sich die Resonanz im Grundzustand auch wie die essentielle $\ell(2,2)$ -Resonanz in einem angeregten Schwingungszustand vorstellen. Diese hat ebenfalls zur Folge, daß die Entartung der A^+A^- -Niveaus aufgehoben wird (Abb. 2-4 b). Die Symmetrie der Niveaus ist nun nicht mehr klar definiert und ein positives h_3 ist für einen abgeplatteten Kreisel nicht mehr unbedingt zwingend. Solche Beispiele stellen HSiF_3 und DSiF_3 dar [16].

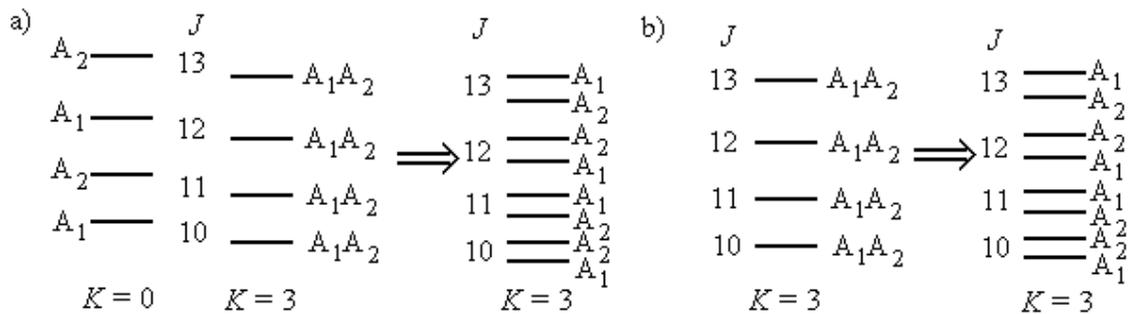


Abb. 2-4: Einfluß einer Resonanz im Grundzustand auf die energetische Lage des $K = 3$ Niveaus eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels mit C_{3v} -Symmetrie. Die resultierende Symmetrie bei b) ist nicht unbedingt zwingend.

Die Kenntnis der Größe der Wechselwirkungsparameter im Grundzustand stellt eine wichtige Ergänzung zu den übrigen Grundzustandsparametern dar, da sich mit ihrer Hilfe auch Resonanzen in den angeregten Zuständen deuten lassen. Schließlich ist man mit ihrer Hilfe in der Lage, aufgrund der bekannten Symmetrien der Niveaus im Grundzustand, die Vorzeichen von Wechselwirkungsparametern in angeregten Zuständen eindeutig zu bestimmen, z.B. das Vorzeichen der t -Resonanz in der Schwingung ν_5 von HSiD_3 oder HGeD_3 .

Für die Bestimmung der $\Delta K = \pm 3$ und ± 6 Wechselwirkungsparameter (ϵ und h_3) sind bislang verschiedene Methoden bekannt:

a) Durch Fit der Wechselwirkungskonstanten (ϵ und h_3) [8, 9, 17, 18].

Wenn die Programme zur Analyse des Grundzustandes die in Gl. 2-31 und 2-33 angegebenen Matrixelemente enthalten, lassen sich ϵ oder h_3 fitten. Bei dieser Methode kann der komplette Datensatz verwendet werden, um alle Grundzustandsparameter gleichzeitig zu bestimmen.

b) Bestimmung von $h_{3,eff}$ nach Gl. 2-15 [12, 13, 18, 19].

Für polare Moleküle wird das $K = 3$ Splitting üblicherweise durch Mikrowellen-, Millimeterwellen- und Fern-Infrarotspektroskopie der $\Delta J = +1$ Rotationsübergänge bestimmt. Da man die Aufspaltung δ der $K = 3$ Rotationsniveaus aus diesen Linien nicht sofort erhält, sondern nur die Aufspaltungsdifferenz der Niveaus J

und $J+1$, gilt für die Energiedifferenz ΔE zweier Übergänge, die vom gleichen J -Wert ausgehen, der nachfolgende Ausdruck, der sich von Gl. 2-34 ableitet:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \delta(J+1) - \delta(J) \\ &= 12h_{3,eff} (J-1)J(J+1)(J+2)(J+3)\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2-35})$$

Mit Hilfe eines „least-squares-Fits“ der gemessenen Aufspaltungsdifferenzen ΔE läßt sich so $h_{3,eff}$ direkt bestimmen.

In dieser Arbeit werden an späterer Stelle zwei neue Methoden zur Bestimmung des Grundzustandsparameters $h_{3,eff}$ vorgestellt. Dabei handelt es sich um die Bestimmung dieses Parameters über angeregte Schwingungs-Rotationszustände.

2.5 Rotations - Schwingungsenergien symmetrischer Kreisel in angeregten Schwingungszuständen

Für die Rotations-Schwingungsenergie angeregter, nicht entarteter Zustände (v_s) eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels ergibt sich unter Berücksichtigung der Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten bis zur achten Potenz des Gesamtdrehimpulses der zu Gl. 2-29 analoge Ausdruck:

$$\begin{aligned}E(v, J, K) &= v_s^0 + B_s J(J+1) + (C_s - B_s) K^2 - D_{J,s} J^2 (J+1)^2 \\ &\quad - D_{JK,s} J(J+1) K^2 - D_{K,s} K^4 + H_{J,s} J^3 (J+1)^3 \\ &\quad + H_{JK,s} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ,s} J(J+1) K^4 + H_{K,s} K^6 \\ &\quad + L_{JJJ,s} J^4 (J+1)^4 + L_{JJK,s} J^3 (J+1)^3 K^2 \\ &\quad + L_{JJK,s} J^2 (J+1)^2 K^4 + L_{JKK,s} J(J+1) K^6 + L_{KKK,s} K^8\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2-36})$$

Regt man eine entartete Schwingung an, so muß ein zusätzlicher Coriolis-korrekturterm¹³ berücksichtigt werden. Dieser wird unter Vernachlässigung höherer Terme wie folgt beschrieben:

$$-2Ck\zeta_t^z \ell_t \quad (\text{Gl. 2-37})$$

In dieser Formel stellt ζ_t^z die Kopplungskonstante der Corioliswechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation dar, welche eine Aufspaltung der Rotationsniveaus mit $K \neq 0$ hervorruft, die mit wachsender Rotation um die

¹³Durch die gleichzeitige Anregung von Rotation und Schwingung erhält man eine Corioliswechselwirkung, die auf die z-Achse (Hauptträgheitsachse) wirkt.

Symmetrieachse, d.h. mit steigendem K , ansteigt (Abb. 2-5). Die Corioliskonstante kann die Werte $-1 \leq \zeta_t^z \leq 1$ annehmen.

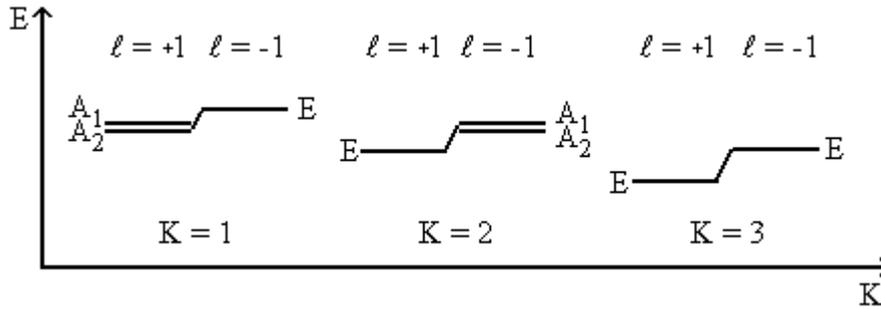


Abb. 2-5: Verdeutlichung der Aufspaltung der K -Niveaus eines abgeplatteten Kreisels für einen willkürlichen J -Wert in die $+\ell$ und $-\ell$ Komponenten durch die z -Achsen Corioliswechselwirkung. Die Aufspaltung zwischen $\ell = +1$ und $\ell = -1$ beträgt insgesamt $4CK\zeta_t^z$. Da in der Energieformel ein Minus vor dem Ausdruck mit ζ_t^z steht, liegen bei positivem ζ_t^z die Niveaus für $\ell = -1$ energetisch höher als die für $\ell = +1$.

Sind mehrere entartete Schwingungen gleichzeitig angeregt¹⁴, so wird der Ausdruck aus Gl. 2-37 wie folgt substituiert:

$$-2Ck\zeta_{eff}^z \quad \text{mit:} \quad \zeta_{eff}^z = \sum_t \zeta_t^z \ell_t \quad (\text{Gl. 2-38})$$

Die Corioliswechselwirkungskonstanten sind für alle entarteten Schwingungen eines Moleküles verschieden, jedoch ist die Summe aller ζ_t^z -Werte nur von den Hauptträgheitsmomenten abhängig. Für unterschiedliche Moleküle findet man einfache Beziehungen [20, 21], die auch als ζ -Summenregeln bezeichnet werden. Zur Berechnung der Rotations-Schwingungsenergien entarteter Zustände (ν_t) erhält man unter Berücksichtigung höherer Korrekturterme den Ausdruck:

$$\begin{aligned} E(\nu, \ell, J, k) = & \nu_t^0 + B_t J(J+1) + (C_t - B_t)K^2 - D_{J,t} J^2(J+1)^2 \\ & - D_{JK,t} J(J+1)K^2 - D_{K,t} K^4 + H_{J,t} J^3(J+1)^3 \\ & + H_{JK,t} J^2(J+1)^2 K^2 + H_{KJ,t} J(J+1)K^4 + H_{K,t} K^6 \\ & + L_{JJJ,t} J^4(J+1)^4 + L_{JJJK,t} J^3(J+1)^3 K^2 + L_{JJKK,t} J^2(J+1)^2 K^4 \quad (\text{Gl. 2-39}) \\ & + L_{JKKK,t} J(J+1)K^6 + L_{KKKK,t} K^8 - \left[2C\zeta_t^z - \eta_{J,t} J(J+1) - \eta_{K,t} k^2 \right. \\ & - \eta_{JJ,t} J^2(J+1)^2 - \eta_{JK,t} J(J+1)k^2 - \eta_{KK,t} k^4 - \eta_{JJ,t} J^3(J+1)^3 \\ & \left. - \eta_{JK,t} J^2(J+1)^2 k^2 - \eta_{KK,t} J(J+1)k^4 - \eta_{KKK,t} k^6 \right] k\ell \end{aligned}$$

¹⁴z.B. bei der Anregung von Obertönen, Kombinationstönen oder heißen Banden.

Die Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten der angeregten Schwingungszustände v_s oder v_t sind mit den Gleichgewichtsparametern über die nachfolgenden Ausdrücke verknüpft [22]:

$$\begin{aligned}
 B_v &= B_e - \sum_i \alpha_i^B (v_i + d_i/2) + \dots \\
 A(C)_v &= A(C)_e - \sum_i \alpha_i^{A(C)} (v_i + d_i/2) + \dots \\
 D_v &= D_e - \sum_i \beta_i^D (v_i + d_i/2) + \dots \\
 C\zeta_v^z &= C\zeta_e^z - \sum_i \alpha_i^{C\zeta} (v_i + d_i/2) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2-40}$$

mit: $\alpha^B = B'' - B'$; $D_v \hat{=} D_{J(v)}, D_{JK(v)}$ und $D_{K(v)}$ (Gl. 2-41)

2.6 Rotations-Schwingungsspektren symmetrischer Kreiselmoleküle

2.6.1 Auswahlregeln

Die Wahrscheinlichkeit eines Rotations-Schwingungs-Überganges ist abhängig von dem Quadrat des Übergangsmomentes R_i . Ist das Übergangsmoment von null verschieden, so ist ein Übergang zwischen einem Zustand v'', r'' und v', r' erlaubt:

$$R_i = \int_{\tau} \psi''_{rotvib} \mu_i \psi'_{rotvib} d\tau \neq 0
 \tag{Gl. 2-42}$$

- mit: μ_i = elektrisches Dipolmoment
 i = Satz raumfester Koordinatenachsen
 $d\tau$ = Volumenelement

Die Wellenfunktionen ψ''_{rotvib} und ψ'_{rotvib} beschreiben den Anfangs- bzw. Endzustand des Überganges. Wird die Wellenfunktion ψ_{rotvib} in 0. Näherung als Produkt des Schwingungs- und Rotationsanteiles betrachtet, erhält man als Erwartungswert:

$$\langle v'', r'' | \mu_z | v', r' \rangle = \langle v'' | \mu_\alpha | v' \rangle \langle r'' | \cos(i, \alpha) | r' \rangle
 \tag{Gl. 2-43}$$

- mit: α = Satz molekülfester Koordinatenachsen

Somit lassen sich für den Schwingungs- und Rotationsanteil separate Auswahlregeln aufstellen.

- Für den Schwingungsanteil gilt:

1. Um einen Schwingungsübergang beobachten zu können, muß beim Ausführen der Schwingung eine Dipolmomentsänderung stattfinden¹⁵:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (\text{Gl. 2-44})$$

Die Matrixelemente von Parallel- bzw. Senkrechtbanden symmetrischer Kreiselmoleküle lauten:

$$\begin{aligned} \langle v'' | \mu_z | v' \rangle \neq 0 &\rightarrow \text{Parallelbanden} \\ \langle v'' | \mu_{xy} | v' \rangle \neq 0 &\rightarrow \text{Senkrechtbanden} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-45})$$

2. Für die Änderung der Schwingungsquantenzahl ν gilt:

$$\Delta \nu = \pm 1, (\pm 2, \pm 3, \dots) \quad (\text{Gl. 2-46})$$

Neben den Grundschrwingungen mit $\Delta \nu = 1$ können auch Obertöne auftreten, bei denen $\Delta \nu = 2, 3, 4, \dots$ ist.

- Bezüglich der Rotation gelten die folgenden Auswahlregeln [21]:

- Parallelbanden: $\Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{für} \quad K \neq 0$
 $\Delta J = \pm 1 \quad \text{für} \quad K = 0$

- Senkrechtbanden: $\Delta K = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1$
 $\Delta \ell = \pm 1, \mp 2$

Regt man entartete Schwingungen an, so muß speziell bei C_{3v} -Molekülen die Amat-Regel [23] erfüllt werden:

$$\Delta g = \Delta k - \Delta \ell = 0, \pm 3, \pm 6, \dots \quad (\text{Gl. 2-47})$$

Ein Rotationsübergang ist nur dann erlaubt, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen die totalsymmetrische Darstellung enthält. Folgende Übergänge sind für symmetrische Kreisel symmetrieeerlaubt:

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad \text{und} \quad E \leftrightarrow E$$

¹⁵Dazu ist kein permanentes Dipolmoment notwendig. So zeigen z.B. tetraedrische Moleküle, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, IR-aktive Schwingungen. Auch wird durch Zentrifugalkräfte das Molekül derart verzerrt, daß ein Dipolmoment induziert wird. So läßt sich beispielsweise von GeH_4 ein Fern-Infrarot-Spektrum beobachten.

2.6.2 Notation und Intensitäten von Übergängen

Die Notation der Übergänge folgt nach:

$$\Delta K \Delta J_{K''}(J''')$$

ΔK ist abhängig vom Bandentyp:

$\Delta K = 0$ -Übergänge (Parallelbanden) erhalten das Symbol Q

$\Delta K = +1$ -Übergänge (Senkrechtbanden) ergibt R

$\Delta K = -1$ -Übergänge (Senkrechtbanden) ergibt P

ΔJ gibt an, um welchen Zweig es sich handelt:

$\Delta J = -1$ P-Zweig \rightarrow P

$\Delta J = 0$ Q-Zweig \rightarrow Q

$\Delta J = +1$ R-Zweig \rightarrow R

K'' und J''' beschreiben das Rotationsniveau des unteren Zustandes, von dem der Übergang ausgeht.

Die Intensität von Rotationsübergängen richtet sich nach der Besetzung der Schwingungsniveaus im unteren Zustand. Diese wird durch eine von Boltzmann entwickelte Gleichung beschrieben [24]:

$$\frac{N_{J''}}{N_0} = g_s (2J'' + 1) e^{-\left(\frac{BJ''(J''+1)}{kT}\right)} \quad (\text{Gl. 2-48})$$

mit: g_s = Kernspinfaktor
 $(2J'' + 1)$ = J -Entartung der Energieniveaus
 k = Boltzmann-Konstante

Die Linienintensität von Rotations-Schwingungs-Übergängen symmetrischer Kreiselmoleküle wird durch die Hönl-London-Gleichungen [25] beschrieben. Diese berücksichtigen neben der Besetzung des unteren Zustandes die Übergangswellenzahl und den Rotationsanteil des Übergangsmomentes. Für Parallel- und Senkrechtbanden wird der Rotationsanteil durch die Hönl-London-Faktoren beschrieben:

	$\Delta K = 0$	$\Delta k = \pm 1$
$\Delta J = 0$	$\frac{(2J+1)K^2}{J(J+1)}$	$\frac{(2J+1)(J+1+k)(J-k)}{2J(J+1)}$
$\Delta J = -1$	$\frac{J^2 - K^2}{J}$	$\frac{(J-1-k)(J-k)}{2J}$
$\Delta J = +1$	$\frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)}$	$\frac{(J+1+k)(J+2+k)}{2(J+1)}$

Tabelle 2-1: Hönl-London-Faktoren für Parallel- und Senkrechtbanden symmetrischer Kreiselmoleküle

2.6.2.1 Kernspinstatistik

Das Aussehen der Spektren von C_{3v} -Molekülen ist stark geprägt von der Kernspinstatistik, da diese die relative Besetzung der Rotationsniveaus im unteren Zustand mitbestimmt. Eine Kernspinstatistik liegt allgemein dann vor, wenn Moleküle mehrere symmetrieäquivalente Kerne besitzen. Die Anwesenheit derartiger Kerne, die einen Kernspin (I) ungleich null besitzen und nicht auf der höchstzähligen Drehachse liegen, führt zu einer Intensitätsalternanz in der K -Struktur der Spektren. Kerne mit einem Kernspin von $I = 0$ (z.B. CO_2 , $FCIO_3$) bedeuten, daß bestimmte Niveaus unbesetzt bleiben.

Grundlage für die kernspinstatistische Betrachtung von Molekülen ist das Pauliprinzip. Dieses von einem Naturgesetz abgeleitete Prinzip unterscheidet zwei Typen von Teilchen:

1. *Fermionen* sind Teilchen oder Atome mit halbzahligem Spin ($I = 1/2, 3/2, \dots$). Beispiele sind Elektronen, Protonen oder Fluor-Kerne.
2. *Bosonen* sind Teilchen oder Atome mit ganzzahligem Spin ($I = 0, 1, 2, \dots$). Beispiele sind Sauerstoff-Kerne oder Deuteronen.

Das Pauliprinzip sagt aus, daß, wenn ein Molekül identische Fermionen enthält, ein Vertauschen dieser Fermionen unter Vorzeichenwechsel der Gesamtwellenfunktion (ψ_{ges}) stattfinden muß (Gl. 2-49), d.h. die Wellenfunktion ist asymmetrisch. Die Fermionen gehorchen der *Fermi-Dirac Statistik (F-D)*. Für Bosonen gilt, daß die Wellenfunktion (ψ_{ges}) bei Vertauschung von zwei identischen Kernen unverändert bleibt, die Wellenfunktion ist symmetrisch. Bosonen folgen der *Bose-Einstein Statistik (B-E)*.

$$\Psi_{ges} = \Psi_e \Psi_v \Psi_{rot} \Psi_{spin} \quad (\text{Gl. 2-49})$$

mit: Ψ_e = Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes
 Ψ_v = Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes
 Ψ_{rot} = Rotationseigenfunktion
 Ψ_{spin} = Kernspinwellenfunktion

Da sich die beiden ersten Terme Ψ_e und Ψ_v der Gl. 2-49 bei Molekülen im Singulett Grundzustand symmetrisch gegenüber Permutation verhalten, muß das Produkt aus Kernspinwellenfunktion und Rotationseigenfunktion für Fermionen asymmetrisch und Bosonen symmetrisch sein. Die Anzahl aller Kernspinwellenfunktionen ergibt sich für C_{3v} -Moleküle nach:

$$(2I + 1)^3 = N_{spin} \quad (\text{Gl. 2-50})$$

Für Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie und drei symmetrieäquivalenten Kernen, die einen Kernspin von $I = 1/2$ besitzen, erhält man 8 Kernspinwellenfunktionen, die sich in die nachfolgenden Symmetrierassen einteilen lassen:

$$\Gamma_{spin} = 2A_1 + 2A_2 + 2E \quad (\text{Gl. 2-51})$$

Bei der Permutation in der Punktgruppe C_{3v} , was einer C_3 -Operation entspricht, bleiben 4 Kernspinfunktionen unverändert und zwei zweifach entartete Kernspinfunktionen wechseln ihr Vorzeichen. Durch Multiplikation der Kernspinwellenfunktion mit den Rotationseigenfunktion erhält man die kernspinstatistischen Gewichtungsfaktoren g_s .

Einfacher können die kernspinstatistischen Gewichte für C_{3v} -Moleküle durch die von Dennison [26] abgeleiteten Formeln bestimmt werden (Gl. 2-52 und Gl. 2-53).

Für $g = 3n$ ($n = 1, 2, 3..$) gilt:

$$g_s = \frac{1}{3}(2I + 1)(4I^2 + 4I + 3) \quad (\text{Gl. 2-52})$$

Für $g \neq 3n$ ($n = 1, 2, 3..$) gilt:

$$g_s = \frac{1}{3}(2I + 1)(4I^2 + 4I) \quad (\text{Gl. 2-53})$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle¹⁶ erhält man aufgrund der Kernspinstatistik die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten relativen Intensitäten der K -Übergänge:

Molekül	Kernspin	ψ_{rot}	g_s	Intensität
AsF ₃	$I_{(F)} = 1/2$	$g = 3n$ (A_1, A_2)	4	2
	$F-D$	$g \neq 3n$ (E)	2	1
H ₃ GeD	$I_{(H)} = 1/2$	$g = 3n$ (A_1, A_2)	4	2
	$F-D$	$g \neq 3n$ (E)	2	1
AsD ₃ , HMD ₃	$I_{(D)} = 1$	$g = 3n$ (A_1, A_2)	11	11
$M = \text{Si, Ge, Sn}$	$B-E$	$g \neq 3n$ (E)	8	8

Tabelle 2-2: Kernspinfaktoren und Intensitätsverhältnisse von Rotationsniveaus der in dieser Arbeit untersuchten symmetrischen Kreiselmoleküle mit austauschbaren Kernen.

2.6.3 Aussehen der Spektren

2.6.3.1 Parallelbanden symmetrischer Kreisel

Parallelbanden erhält man, wie schon beschrieben, wenn sich bei einer Schwingung das Dipolmoment parallel zur Hauptachse ändert. Dabei finden Übergänge zwischen unterschiedlichen Schwingungsniveaus statt, für die gilt:

$$J' = J'' \text{ bzw. } J' = J'' \pm 1 \quad \text{und} \quad K' = K''$$

Für jeden K -Wert mit $K \neq 0$ erhält man, entsprechend der Auswahlregel $\Delta J = -1, 0$ und $+1$, P-, Q- und R-Übergänge. Für $K = 0$ treten nur $^Q R_0$ - und $^Q P_0$ -Übergänge auf. Da nach den Auswahlregeln $A_1 \leftrightarrow A_1$ bzw. $A_2 \leftrightarrow A_2$ verboten ist, fehlen $^Q Q_0$ -Übergänge. Den Übergang $^Q P_0(0)$ kann es ebenfalls nicht geben (Abbildung 2-6). Die komplette Bande ergibt sich aus der Überlagerung der verschiedenen K -Komponenten und ist schematisch in der Abbildung 2-7 dargestellt.

¹⁶Die Kernspinstatistik für das asymmetrische Kreiselmolekül SO₂F₂ wird in Kapitel 7.1.4.2 gesondert betrachtet.

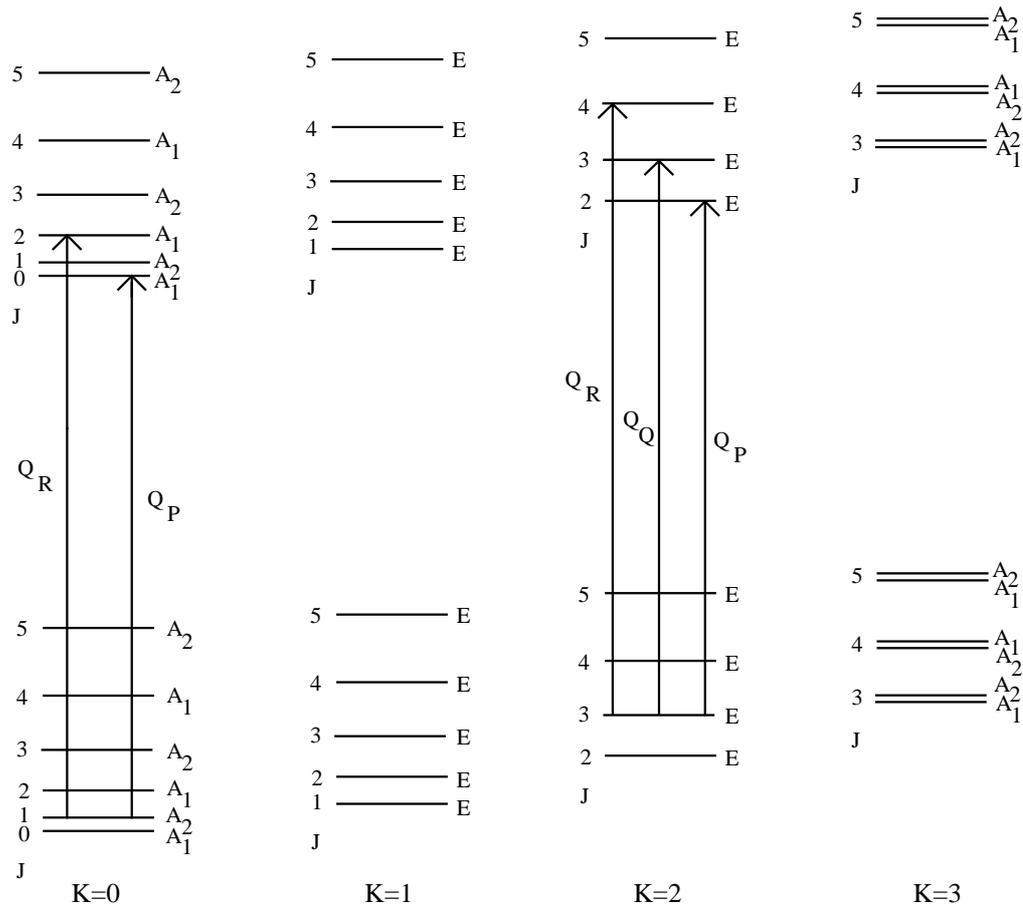


Abb. 2-6: Erlaubte Übergänge für eine Parallelbande eines symmetrischen Kreisels (prolate).

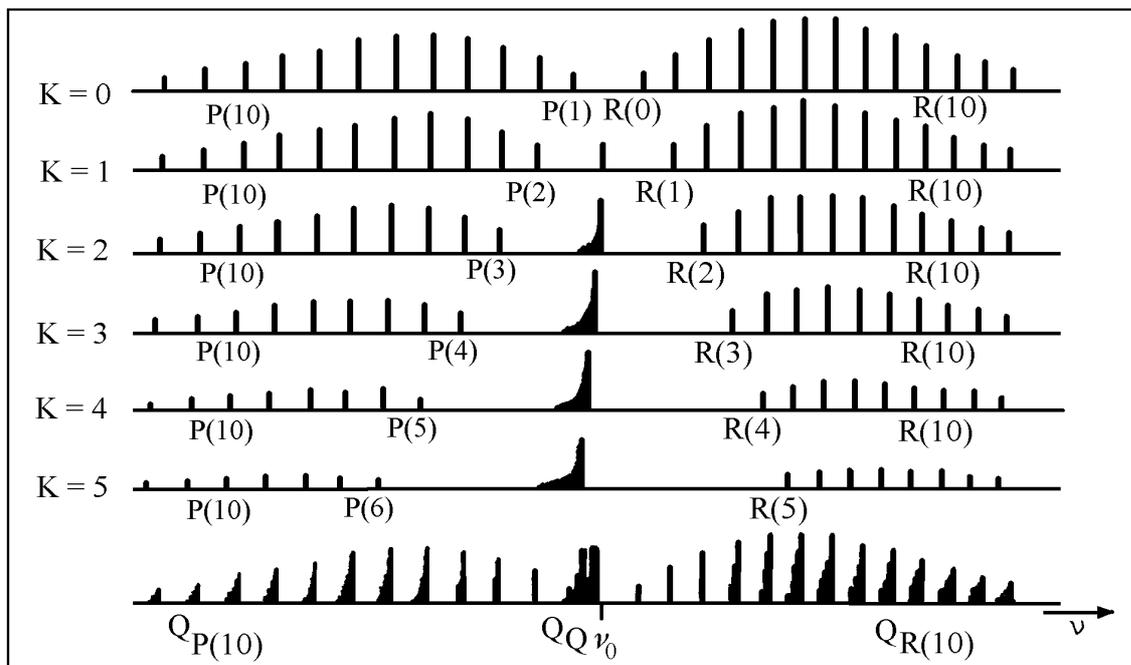


Abb. 2-7: Zusammensetzung einer Parallelbande mit einem kleinen K^2 -Term [21].

Aus der Differenz der Gleichungen 2-29 und 2-36 folgen die Wellenzahlen der Übergänge für einen abgeplatteten symmetrischen Kreisel:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_0 + & [(B'' - B') - (C'' - C')]K^2 + (D_K'' - D_K')K^4 \\ & + (B' - D_{JK}'K^2)J'(J' + 1) - D_J'J'^2(J' + 1)^2 \\ & - (B'' - D_{JK}''K^2)J''(J'' + 1) + D_J''J''^2(J'' + 1)^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-54})$$

Das Aussehen einer Parallelbande ist hauptsächlich vom Term $(\alpha^B - \alpha^C)K^2$ für einen abgeplatteten bzw. $(\alpha^B - \alpha^A)K^2$ für einen verlängerten symmetrischen Kreisel abhängig. Ist dieser Term im Vergleich zu den J -abhängigen Termen sehr klein, ergeben sich im P- und R-Zweig J -Cluster, und der Q-Zweig im Bandenzentrum wird nicht aufgelöst. Ist der K^2 -Term dagegen größer, so zeigen der Q-Zweig sowie die P- und R-Zweige eine, von der Geräteauflösung abhängige, auflösbare K -Struktur.

2.6.3.2 Senkrechtbanden symmetrischer Kreisel

Da bei einer Senkrechtbande Übergänge mit $\Delta K = \pm 1$ auftreten, lassen sich nahezu doppelt so viele Linien wie bei einer Parallelbande beobachten. Die Senkrechtbande setzt sich für jeden K -Wert aus jeweils zwei Subbanden mit P-, Q- und R-Zweig zusammen (Abbildung 2-8).

Für den Fall, daß der untere Schwingungszustand nicht entartet ist, wie es beim Grundzustand der Fall ist, ergibt sich die Wellenzahl eines Überganges für ein abgeplattetes symmetrisches Kreiselmolekül unter Vernachlässigung höherer Terme nach Gl. 2-29 und 2-39 zu:

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{sub} + & (B' - D_{JK}'K^2)J'(J' + 1) - D_J'J'^2(J' + 1)^2 \\ & - (B'' - D_{JK}''K^2)J''(J'' + 1) + D_J''J''^2(J'' + 1)^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-55})$$

mit:

$$\begin{aligned} \nu_{sub} = \nu_0 + & C'(1 - 2\zeta'^z) - B' - D_K' + 2[C'(1 - \zeta'^z) - B' - 2D_K']K'' \\ & + [(B'' - B') - (C'' - C') - 6D_K']K''^2 - 4D_K''K''^3 \\ & + (D_K'' - D_K')K''^4 - [\eta_J'J(J+1) + \eta_K'K^2]K\Delta K \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-56})$$

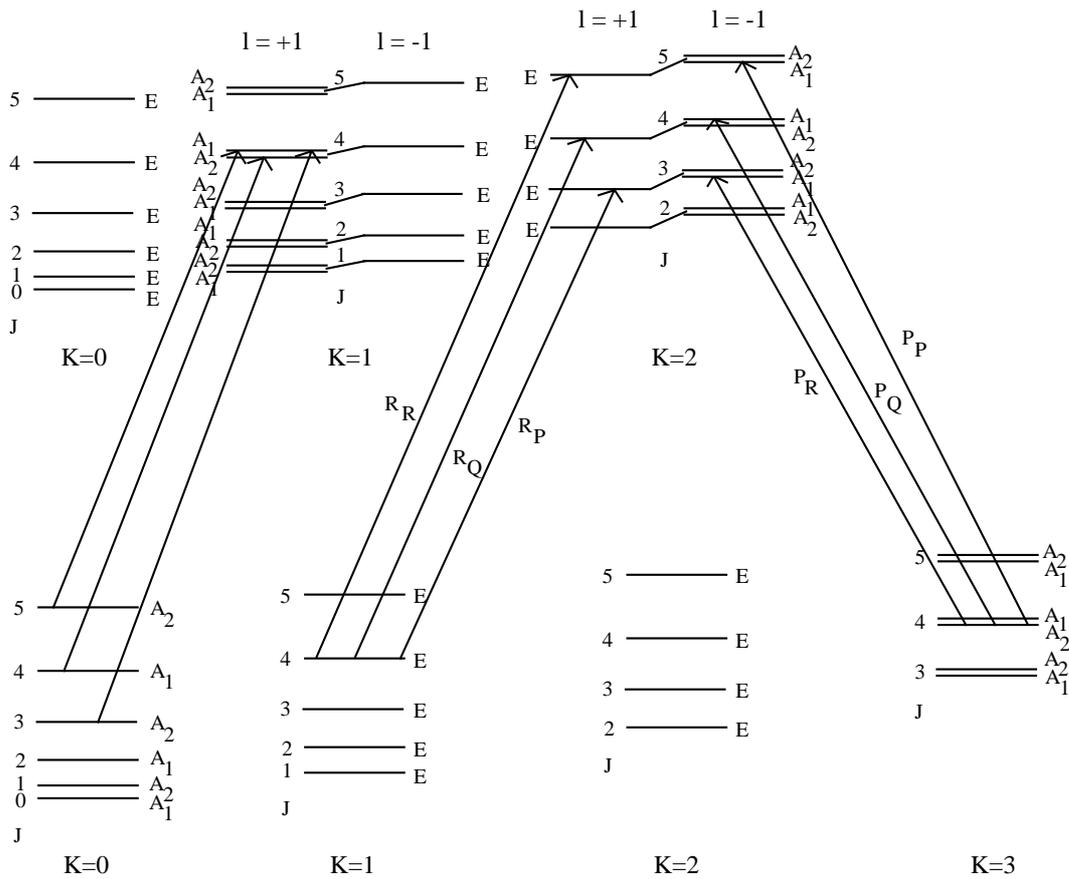


Abb. 2-8: Erwartete Übergänge für eine Senkrechtbande eines symmetrischen Kreisels (prolate) mit $\zeta_t^z > 0$. Man beachte, daß die ${}^R(R,P)_0$ - und RQ_0 -Übergänge, für einen bestimmten J -Wert, nicht das gleiche obere Niveau erreichen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die Struktur einer Senkrechtbande. Dabei treten die einzelnen Q-Zweige ($K\Delta K$) im Abstand von $2(C(1 - \zeta^z) - B)$ auf. Der Abstand der ersten Linien einzelner Serien (${}^R R$ und ${}^P P$) von den Subbandenursprüngen beträgt im R-Zweig $2B(K + 1)$ und im P-Zweig $2B K$.

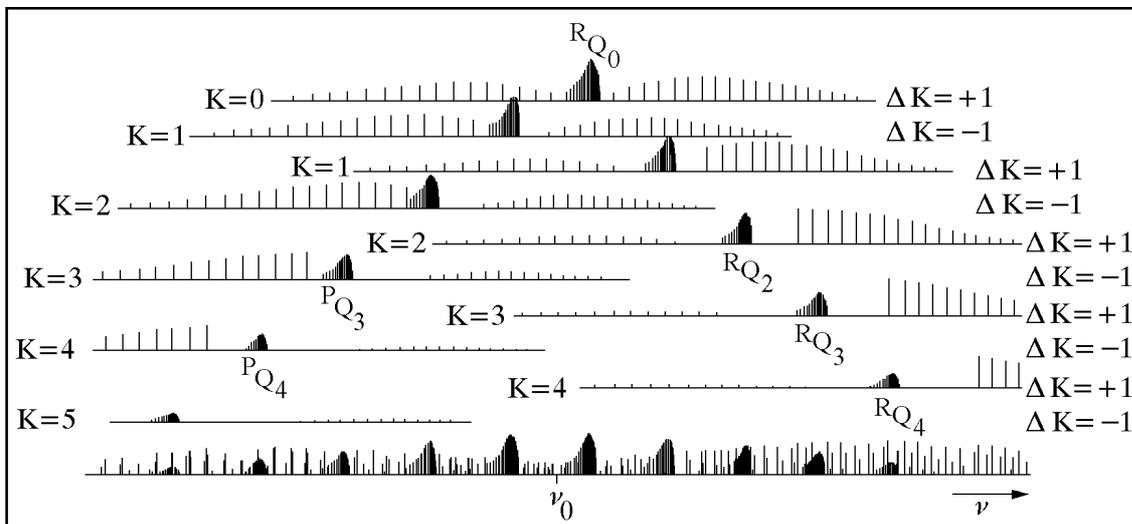


Abb. 2-9: Zusammensetzung einer Senkrechtbande [21]

2.7 Resonanzen

Eine Resonanz zwischen zwei energetisch benachbarten Niveaus mit gleicher Symmetrie wird bei der Berechnung der Energieeigenwerte mit Hilfe der Störungsrechnung durch die Einführung von Nichtdiagonalelementen berücksichtigt. Für die Energieniveaus hat diese Wechselwirkung ein Anheben des energetisch höher liegenden und Absenken des tieferen Energieniveaus zur Folge. Quantenmechanisch betrachtet führt diese Wechselwirkung dazu, daß die Wellenfunktionen der Energieniveaus mischen. Im Spektrum beobachtet man für den Fall, daß die miteinander in Resonanz stehenden Niveaus $\Delta g \neq 0$ besitzen, in der Nähe des J -Wertes, bei dem der Charakter der Wellenfunktion ca. 50 : 50 beträgt, formal verbotene aber „resonanzerlaubte“ Übergänge. Die Auswahlregel $\Delta K = 0$ bzw. ± 1 gilt für die verbotenen Übergänge nicht mehr in der beschriebenen Schärfe. In dieser Arbeit wurden Übergänge mit $\Delta K = 0$ bis ± 6 beobachtet. Diese werden wie folgt bezeichnet:

ΔK	verbotener Übergang	ΔK	verbotener Übergang
-6	*K	+1	*R
-5	*L	+2	*S
-4	*M	+3	*T
-3	*N	+4	*U
-2	*O	+5	*V
-1	*P	+6	*W
0	*Q		

Die Berechnung der reduzierten Energien der einzelnen K - bzw. kl -Niveaus des angeregten Zustandes nach Gl. 2-57 und Auftragung gegen $J'(J' + 1)$ ergibt beim Vorliegen einer Resonanz eine Kreuzung.

$$E_{red.} = E(v, \ell, J, k) - B_0 J'(J' + 1) + D_{J,0} J'^2 (J' + 1)^2 \dots \quad (\text{Gl. 2-57})$$

Jedoch stellt nicht jede Kreuzung eine Resonanz dar, da für symmetrische Kreisel nach der Amat Regel nur Niveaus miteinander wechselwirken können, für die $\Delta k - \Delta \ell = 0, \pm 3, \pm 6 \dots$ gilt.

Resonanzen lassen sich in zwei Typenklassen einteilen:

a) *Zufällige Resonanzen*: Sie treten dann auf, wenn sich Energieniveaus verschiedener Schwingungen mit gleicher Symmetrie der Rotationsniveaus und gleichem J sehr nahe kommen.

b) *Notwendige Resonanzen*: Diese treten innerhalb eines Schwingungszustandes v_i auf. Die beteiligten Niveaus haben die gleichen Quantenzahlen v_i und J , unterscheiden sich aber in k und ℓ . Die Energie der beteiligten Niveaus ist nahezu gleich.

Die Ordnung einer Resonanz wird durch die Ordnung des Hamiltonoperators bestimmt, in der die entsprechenden nicht diagonalen Terme auftreten. Im folgenden werden für verschiedene Resonanzen die nebendiagonalen Matrixelemente aufgestellt.

$\Delta g = 0$ Resonanzen:

- Coriolis-Resonanz ($\Delta\ell = \pm 1, \Delta k = \pm 1$)

Die Coriolis- x,y -Resonanz ist eine zufällige Schwingungs-Rotationsresonanz, die bei symmetrischen Kreiseln zwischen einer Parallel- und einer Senkrechtbande auftritt, wenn sich Niveaus mit $\Delta k = \pm 1$ und $\Delta\ell = \pm 1$ energetisch nähern. Das Nebendiagonalmatrixelement mit Phasenkonvention nach [27] lautet:

$$\begin{aligned}
& \langle v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = 1, J, k + 1 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, J, k \rangle \\
&= - \langle v_s = 1, v_t = 0, J, k + 1 | H/hc | v_s = 0, v_t = 1, \ell = -1, J, k \rangle \\
&= \left\{ \sqrt{2} B \zeta_{s,t}^y \Omega_{s,t} + \zeta_{s,t}^J J(J+1) + \zeta_{s,t}^K \left(k^2 + (k \pm 1)^2 \right) + \zeta_{s,t}^{JJ} J^2 (J+1)^2 \right. \\
&+ \zeta_{s,t}^{JK} J(J+1) \left(k^2 + (k \pm 1)^2 \right) + \zeta_{s,t}^{KK} \left(k^4 + (k \pm 1)^4 \right) + \zeta_{s,t}^{JJJ} J^3 (J+1)^3 \\
&+ \zeta_{s,t}^{JJK} J^2 (J+1)^2 \left(k^2 + (k \pm 1)^2 \right) + \zeta_{s,t}^{JKK} J(J+1) \left(k^4 + (k \pm 1)^4 \right) \\
&\left. + \zeta_{s,t}^{KKK} \left(k^6 + (k \pm 1)^6 \right) \right\} F^\pm(J, k) \quad (\text{Gl. 2-58})
\end{aligned}$$

$$\text{mit: } \Omega_{s,t} = \frac{1}{2} \left((\omega_s / \omega_t)^{1/2} + (\omega_t / \omega_s)^{1/2} \right) \quad (\text{Gl. 2-59})$$

- q_t -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 2, \Delta k = \pm 2$)

Die q_t -Resonanz ist eine notwendige Resonanz 2.Ordnung. Sie tritt innerhalb einer Senkrechtbande zwischen Niveaus mit $\Delta k = \pm 2$ und $\Delta\ell = \pm 2$ auf. Man beobachtet die q_t -Resonanz, die bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Coriolis- x,y -Resonanz auch als „giant ℓ -Typ Resonanz“ [28] auftritt, immer bei den $R(P,Q,R)_0$ -Übergängen, da die Niveaus mit $k = 1, \ell = 1$ und $k = -1, \ell = -1$ die gleiche Energie haben und der Resonanzbedingung gehorchen. So ist die $A_1 A_2$ -Aufspaltung der Rotationsniveaus für $K = 1$ eine Folge der q_t -Resonanz. Jedoch kann es auch bei höheren K -Werten zu dieser Resonanz kommen. Das Nebendiagonalelement lautet mit Konvention des Vorzeichens nach [29]:

$$\begin{aligned}
& \langle v_t, \ell_t, J, k | H/hc | v_t, \ell_t \pm 2, J, k \pm 2 \rangle \\
&= - \frac{1}{2} \left[q_t + q_{J,t} J(J+1) + q_{JJ,t} J^2 (J+1)^2 + q_{K,t} \left(k^2 + (k \pm 2)^2 \right) \right] (\text{Gl. 2-60}) \\
&\quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1)
\end{aligned}$$

- α^{AB} -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 1, \Delta k = \pm 1$)

Die α^{AB} -Resonanz ist eine zufällige Schwingungs-Rotationsresonanz 2. Ordnung, die Rotationsniveaus mit $\Delta k = \pm 1$ und $\Delta\ell = \pm 1$ einer Parallel- und Senkrechtheite verknüpft. Das Nebendiagonalelement lautet:

$$\begin{aligned} & \langle v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \pm 1, J, k \pm 1 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, J, k \rangle \\ & = \langle v_s = 1, v_t = 0, J, k \pm 1 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, \ell_t = \mp 1, J, k \rangle \quad (\text{Gl. 2-61}) \\ & = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2k \pm 1) \left[\alpha_{s,t}^{AB} + \alpha_{s,t}^{AB,J} J(J+1) + \alpha_{s,t}^{AB,K} (k^2 + (k \pm 1)^2) \right] F^\pm(J, k) \end{aligned}$$

$\Delta g = 3$ Resonanzen:

- r_t -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 2, \Delta k = \mp 1$)

Diese Resonanz tritt innerhalb entarteter Schwingungszustände auf. Sie kann zufällig oder essentiell sein und verknüpft Schwingungs-Rotationsniveaus mit $\Delta k = \mp 1$ und $\Delta\ell = \pm 2$ mit dem folgenden Matrixelement:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, \ell_t, J, k | H/hc | v_t, \ell_t \pm 2, J, k \mp 1 \rangle \\ & = 2 \left\{ [(2k \mp 1)(r_t + r_{J,t} J(J+1))] + r_{K,t} (k^3 + (k \mp 1)^3) \right\} F^\pm(J, k) \quad (\text{Gl. 2-62}) \end{aligned}$$

- α^{BB} -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 1, \Delta k = \mp 2$)

Ähnlich der α^{AB} -Resonanz handelt es sich um eine zufällige Schwingungs-Rotationsresonanz 2. Ordnung, die auf die Nähe von Rotationsniveaus mit $\Delta k = \mp 2$ und $\Delta\ell = \pm 1$ einer Parallel- und Senkrechtheite anspricht. Der Ausdruck für den Hamiltonian lautet:

$$\begin{aligned} & \langle v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \mp 1, J, k \pm 2 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, J, k \rangle \\ & = \langle v_s = 1, v_t = 0, J, k \pm 2 | H/hc | v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \pm 1, J, k \rangle \\ & = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\alpha_{s,t}^{BB} + \alpha_{s,t}^{BB,J} J(J+1) + \alpha_{s,t}^{BB,K} (k^2 + (k \pm 2)^2) \right] \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) \quad (\text{Gl. 2-63}) \end{aligned}$$

- $\delta_{s,t}$ -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 1, \Delta k = \mp 2$)

Der $\delta_{s,t}$ -Term beschreibt ebenfalls die zufällige Resonanz zwischen einer Parallel- und Senkrechtbande. Nach Ref. [30] lautet das Matrixelement¹⁷:

$$\begin{aligned} & \langle v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \mp 1, J, k \pm 2 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, J, k \rangle \\ & = - \langle v_s = 1, v_t = 0, J, k \pm 2 | H/hc | v_s = 0, v_t = 1, \ell \pm 1, J, k \rangle \quad (\text{Gl. 2-64}) \\ & = \left[-(2k \pm 2) (\delta_{s,t} + \delta_{s,t}^J J(J+1)) \right] F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) \end{aligned}$$

- d_t -Resonanz ($\Delta\ell = 0, \Delta k = \pm 3$)

Diese k -Typ Resonanz tritt innerhalb entarteter Schwingungszustände auf. Das Nebendiagonalelement lautet:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, \ell_t, J, k \pm 3 | H/hc | v_t, \ell_t, J, k \rangle \\ & = \ell_t \left[d_t + d_{J,t} J(J+1) \right] F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) \quad (\text{Gl. 2-65}) \end{aligned}$$

- ε -Resonanz ($\Delta\ell = 0, \Delta k = \pm 3$)

Hierbei handelt es sich um eine weitere k -Typ Resonanz. Sie kann innerhalb nicht entarteter Zustände auftreten:

$$\begin{aligned} & \langle v_s, J, k \pm 3 | H/hc | v_s, J, k \rangle \\ & = \left[(2k \pm 3) (\varepsilon_s + \varepsilon_{J,s} J(J+1)) + \varepsilon_{K,s} (k^3 + (k \pm 3)^3) \right] \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) \quad (\text{Gl. 2-66}) \end{aligned}$$

Innerhalb entarteter Zustände nimmt das Matrixelement die folgende Form an:

$$\begin{aligned} & \langle v_t, \ell_t, J, k \pm 3 | H/hc | v_t, \ell_t, J, k \rangle \\ & = \left[(2k \pm 3) (\varepsilon_t + \varepsilon_{J,t} J(J+1)) + \varepsilon_{K,t} (k^3 + (k \pm 3)^3) \right] \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) \quad (\text{Gl. 2-67}) \end{aligned}$$

¹⁷Es gilt $\delta_{s,t} = -\sqrt{2}C_{21}^{(3)}$.

- $t_{s,t}$ -Resonanz ($\Delta\ell = \mp 1$, $\Delta k = \mp 4$)

Die $t_{s,t}$ -Resonanz tritt ähnlich wie die $\delta_{s,t}$ -Resonanz zwischen einer Parallel- und Senkrechtbande auf. Nach Lit. [31] lautet der Hamiltonian¹⁸:

$$\begin{aligned} & \langle v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \pm 1, J, k \pm 4 | H/hc | v_s = 1, v_t = 0, J, k \rangle \\ &= \langle v_s = 1, v_t = 0, J, k \pm 4 | H/hc | v_s = 0, v_t = 1, \ell_t = \mp 1, J, k \rangle \quad (\text{Gl. 2-68}) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{2} t_{s,t} F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \end{aligned}$$

$\Delta g = 6$ Resonanzen:

- t_t -Resonanz ($\Delta\ell = \pm 2$, $\Delta k = \mp 4$)

Die t_t -Resonanz ist eine ℓ -Typ Schwingungs-Rotationsresonanz, die innerhalb eines entarteten Zustandes entweder essentiell, aber auch zufällig auftreten kann. Diese Resonanz tritt häufig bei niedrigen K -Werten auf und verknüpft die Rotationsniveaus mit $\Delta k = \mp 4$ und $\Delta\ell = \pm 2$ durch das folgende Matrixelement:

$$\begin{aligned} & \langle v_t = 1, \ell_t = \mp 1, J, k \pm 4 | H/hc | v_t = 1, \ell_t = \pm 1, J, k \rangle \\ &= \frac{1}{2} [t_t + t_{J,t} J(J+1)] F^\pm(J, k) \quad (\text{Gl. 2-69}) \\ &\quad \times F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \end{aligned}$$

- w -Resonanz ($\Delta\ell = 0$, $\Delta k = \pm 6$)

Diese ist eine zufällige k -Typ Resonanz, die sowohl innerhalb eines entarteten (Gl. 2-70) als auch nicht entarteten (Gl. 2-71) Zustandes auftreten kann¹⁹:

$$\begin{aligned} & \langle v_t = 1, \ell_t, J, k \pm 6 | H/hc | v_t = 1, \ell_t, J, k \rangle \\ &= w_t F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \quad (\text{Gl. 2-70}) \\ &\quad \times F^\pm(J, k \pm 4) F^\pm(J, k \pm 5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle v_s = 1, J, k \pm 6 | H/hc | v_s = 1, J, k \rangle \\ &= w_s F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \quad (\text{Gl. 2-71}) \\ &\quad \times F^\pm(J, k \pm 4) F^\pm(J, k \pm 5) \end{aligned}$$

¹⁸Es gilt $t_{s,t} = 2\sqrt{2}C_{41}^{(4)}$.

¹⁹Das Matrixelement ist ähnlich dem Matrixelement mit h_3 für den Grundzustand.

2.8 Heiße Banden [32, 33]

Bei Grundschwingungen (kalte Banden) ändert sich die Schwingungsquantenzahl ν von $\nu = 0$ (Grundzustand) nach $\nu = 1$ (angeregter Zustand). Besitzen Moleküle niedrigliegende Schwingungsniveaus mit entsprechend hoher Besetzung (Boltzmann-Faktor), so sind die kalten Banden mit einer Reihe von heißen Banden („hot bands“) verbunden, welche man durch den Schwingungsübergang zwischen zwei angeregten Zuständen erhält. Dieser Übergang wird dargestellt als:

$$n\nu_j \rightarrow \nu_i + n\nu_j \quad (\text{Gl. 2-72})$$

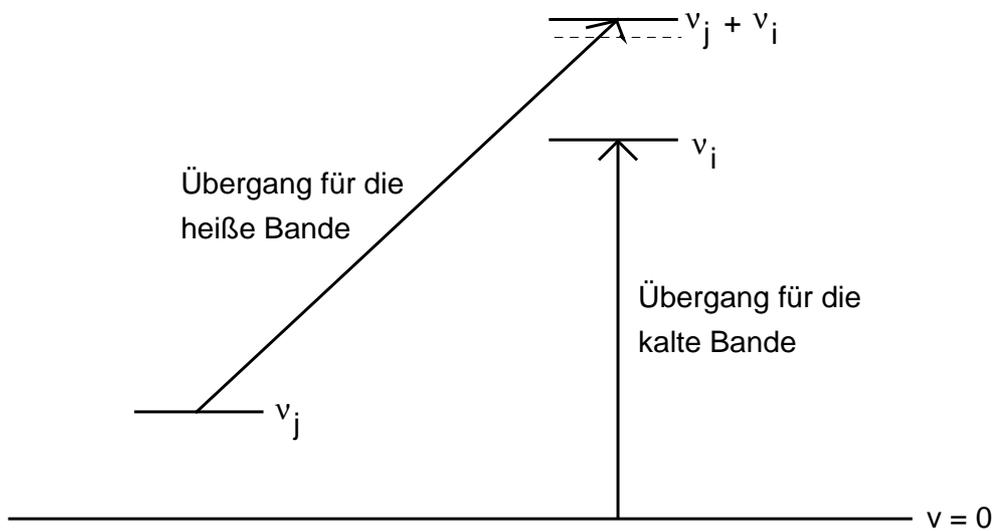


Abb. 2-10: Übergänge, die zu kalten und heißen Banden ($n = 1$) führen.

Aufgrund der Anharmonizität (Gl. 2-20) besitzen die kalte Bande, die von $\nu = 0 \rightarrow \nu_i$ geht, und die heiße Bande unterschiedliche Wellenzahlen. Die Intensität der heißen Bande ist Boltzmann kontrolliert und abhängig von der Besetzung des unteren Schwingungsniveaus ν_j . Die Intensität des Schwingungsanteils der heißen Banden relativ zur kalten Bande läßt sich unter Vernachlässigung der Rotationsenergie und der Kernspinstatistik nach folgender Gleichung berechnen:

$$S_{vib} = S_{\nu'}^{v''} \exp\left(-\frac{\nu_j hc}{kT}\right) (\tau/\tau_0) \quad (\text{Gl. 2-73})$$

- mit:
- S_{vib} = Intensität der Schwingung der heißen Bande
 - $S_{\nu'}^{v''}$ = Intensität der Schwingung der kalten Bande
 - ν_j = Lage des unteren Schwingungsniveaus [cm^{-1}]
 - τ = numerischer Faktor, der sich aus der Entartung ergibt
 - $hc/kT = 1/208 \text{ cm}^{-1}$ bei $T = 298\text{K}$

Der Entartungsfaktor τ muß nur bei linearen Molekülen, Kugelkreiseln und symmetrischen Kreiseln berücksichtigt werden. Im Fall von asymmetrischen Kreiseln spielt dieser keine Rolle, da keine entarteten Schwingungen auftreten können. In C_{3v} -Molekülen gehorchen die Schwingungsrotationsübergänge von heißen Banden weiterhin der Amat-Regel (Gl. 2-47).

Typen von heißen Banden: Für C_{3v} -Moleküle können die Schwingungszustände die Symmetrien a_1 , $(a_1 + a_2)^{20}$ und e annehmen. Daraus resultieren neun verschiedene Kombinationsmöglichkeiten für heiße Banden.

a) Der untere Zustand ist ein a_1 -Zustand:

Die heißen Banden, die im oberen und unteren Zustand a_1 -Symmetrie besitzen (z.B. $2\nu_s - \nu_s$), ähneln in ihrem Aussehen der entsprechenden kalten Parallelbande ($\nu_{i=s}$) und besitzen ähnliche Parameter wie die kalte Bande. Neben einem Shift des Bandenursprunges (x_{ij} oder $2x_{ij}$) gegenüber der kalten Bande beobachtet man lediglich leichte Unterschiede der Anregungsparameter. Für die Lage der Übergänge und die Anregungsparameter gilt Gl. 2-54, wobei der untere Zustand nicht dem Grundzustand, sondern ν_s entspricht. Das Bandenzentrum ν^0 hat die Position der hypothetischen ${}^Q Q_0(0)$ -Linie, die nach den Auswahlregeln verboten ist.

Der Übergang zu einem $(a_1 + a_2)$ -Zustand (z.B. $(\nu_t + \nu_{t'} + \nu_s) - \nu_s$) ergibt eine PAPE (PARallel band with PERpendicular structure) und die heiße Bande $(\nu_t + \nu_s) - \nu_s$, welche zu einem e -Niveau führt, hat das Aussehen einer Senkrechtbande. Für die Wellenzahlen der Linien heißer Banden, die das Aussehen einer Senkrechtbande und einen unteren nicht entarteten Zustand haben gilt Gl. 2-55. Die K -Subbandenursprünge lassen sich näherungsweise durch ein Polynom mit $n = K\Delta K$ beschreiben:

$$\nu_{\text{sub}}(n) = a_0 + a_1 n + a_2 n^2 + \dots \quad (\text{Gl. 2-74})$$

für a_0 gilt²¹:

$$a_0 = \nu^0 + C' - B' - 2(C\zeta)'_{\text{eff}} - D_K' + (\eta_K)'_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 2-75})$$

$(C\zeta)'_{\text{eff}}$ sowie der Korrekturterm $(\eta_K)'_{\text{eff}}$ sind effektive Werte für den oberen Zustand. Sie sind definiert durch die Beziehung 2-38. Für die heiße Bande $(\nu_t + \nu_s) - \nu_s$ entspricht $(C\zeta)'_{\text{eff}} \cong (C\zeta)_t$ und es gilt ferner:

²⁰Aus dem Produkt $e \times e = a_1 + a_2 + e$.

²¹Hier für einen abgeplatteten symmetrischen Kreiseln.

$$a_1 = 2(C' - B' - (C\zeta)_t - 2D_K') + 3\eta_{K,t} \quad (\text{Gl. 2-76})$$

$$a_2 = C' - B' - C'' + B'' - 6D_K' + 3\eta_{K,t} \quad (\text{Gl. 2-77})$$

b) Der untere Zustand ist ein e-Zustand:

Die heißen Banden, die im oberen Zustand a_1 -Symmetrie besitzen (z.B. $2v_t^0$ (a_1) – $v_t^{\pm 1}(e)$), sind Senkrechtbanden, deren Aussehen dem der Grundschiwingung $\nu = 0 \rightarrow v_t^{\pm 1}$ ähnelt. Da im oberen Zustand $(C\zeta)'_{eff} = 0$ ist, erhält man für den Term a_0 aus Gl. 2-74 folgenden Ausdruck:

$$a_0 = v^0 + C' - B' - D_K' \quad (\text{Gl. 2-78})$$

Die höheren Terme enthalten auch Parameter des unteren Zustandes:

$$a_1 = 2(C' - B' - (C\zeta)_t - 2D_K') \quad (\text{Gl. 2-79})$$

$$a_2 = C' - B' - C'' + B'' - 6D_K' \quad (\text{Gl. 2-80})$$

Im Gegensatz zur Grundschiwingung erreichen die ${}^R(P,Q,R)_K$ und ${}^P(P,Q,R)_{K+2}$ Subbanden das gleiche obere Niveau. Nach der Amat Regel müssen die $\Delta K = +1$ Übergänge immer von $\ell'' = -1$ ausgehen, während die $\Delta K = -1$ Übergänge immer von $\ell'' = +1$ ausgehen.

Für die heißen Banden, in denen der obere Zustand $(a_1 + a_2)$ -Symmetrie hat, findet man zwei Haupttypen:

(i) $(v_t^{\pm 1} + v_t^{\mp 1}) - v_t^{\mp 1}$ ist eine PAPE mit einer Bandlücke zwischen $K\Delta K > 0$ und $K\Delta K < 0$, da im oberen Zustand eine ℓ -Typ Schwingungsresonanz und im unteren Zustand die $\ell(2,2)$ -Resonanz auftreten. Für den Term a_0 gilt folgender Ausdruck:

$$a_0 = v^0 + C' - B' - 2((C\zeta)_t + (C\zeta)'_t) - D_K' + (\eta_{K,t} + \eta_{K,t}') \quad (\text{Gl. 2-81})$$

(ii) $3v_t^{\pm 3} - 2v_t^{\pm 2}$ ähnelt in ihrem Aussehen v_t , da keine ℓ -Typ Schwingungsresonanz beobachtet wird. Unter der Näherung, daß $(C\zeta)'_{eff} \approx 3(C\zeta)_t$ und $(\eta_K)'_{eff} \approx 3\eta_{K,t}$, erhält man für a_0 den Ausdruck:

$$a_0 = v^0 + C' - B' - 6(C\zeta)_t - D_K' + 3\eta_{K,t} \quad (\text{Gl. 2-82})$$

Aus der großen Anzahl der möglichen „heißen“ Übergänge zwischen zwei entarteten Zuständen sollen nur die beiden am häufigsten auftretenden Fälle beschrieben werden:

1) Der $(\nu_s + \nu_t^{\pm 1}) - \nu_t^{\pm 1}$ Typ: Für diesen Typ von heißen Banden sind aufgrund der Auswahlregeln nur Übergänge mit $\Delta K = \Delta \ell = 0$ erlaubt. Da der untere Zustand entartet ist ($\ell'' = +1$ und $\ell'' = -1$), erhält man, wenn $(C\zeta)'_t$ und $(C\zeta)''_t$ voneinander verschieden sind, zwei Parallelbanden, deren Bandenursprünge nahe beieinander liegen (Abb. 2-11). Man bezeichnet diesen Typ einer heißen Bande auch als BIPARA (BI-PARAllel band).

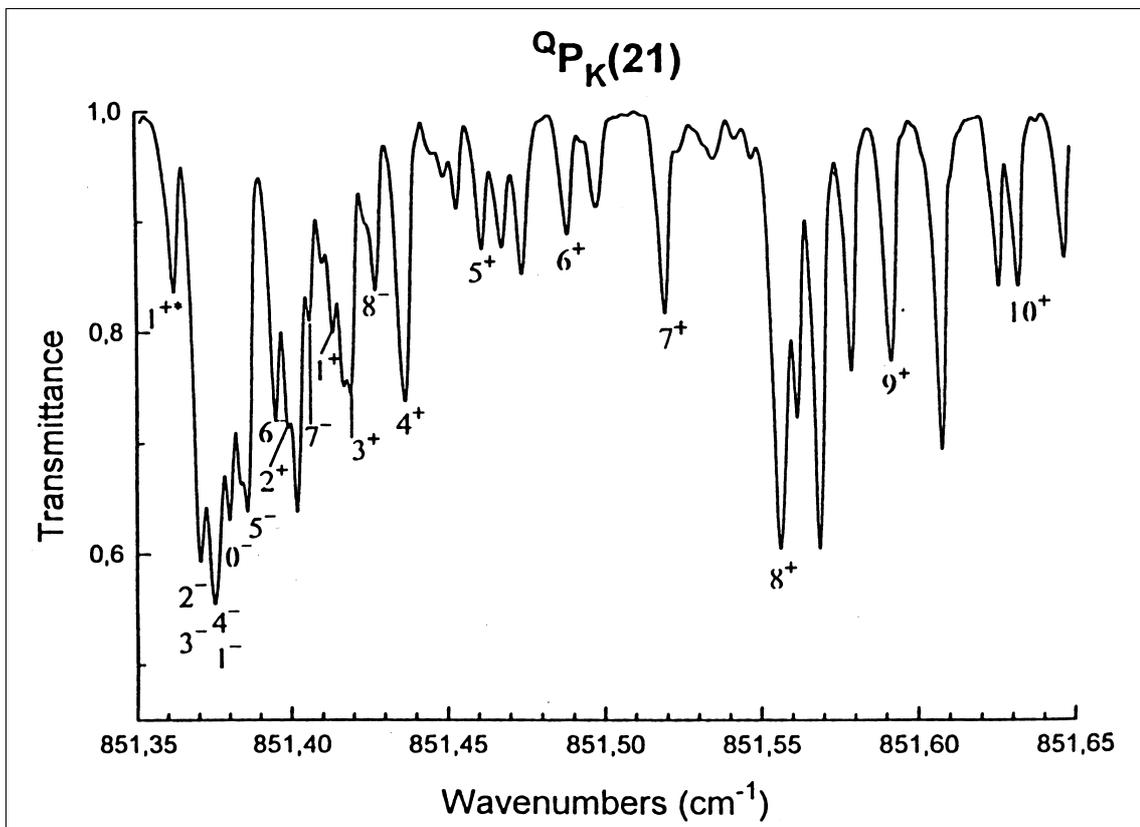


Abb. 2-11: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten Spektrum von H₃SiF im ν_3 Bereich. Es ist das Q_PK(21) Cluster der BIPARA ($\nu_3 + \nu_6$) - ν_6 heißen Bande dargestellt, mit den beiden voneinander separierten Komponenten. Übergänge, die von $\ell'' = 1$ ausgehen, sind mit K^+ gekennzeichnet, die von $\ell'' = -1$ mit K^- [34].

Der K -abhängige Term der Übergangswellenzahl lautet:

$$\nu = \nu^0 + (C' - B' - C'' + B'')K^2 - 2((C\zeta)'_t - (C\zeta)''_t)K\ell_t + \dots \quad (\text{Gl. 2-83})$$

Beide Parallelbanden sind ν_s sehr ähnlich, jedoch muß man eine andere Kernspinstatistik beachten. Statt der Linien, die von $K'' = 0, 3, 6, \dots$ ausgehen, besitzen nunmehr die Übergänge, ausgehend von $K'' = 1, 4, 7, \dots$ für $\ell'' = +1$ bzw. $K'' = 2,$

5, 8, ... für $\ell'' = -1$ eine höhere Intensität. Die Separation zweier Übergänge zwischen den beiden ℓ Komponenten ist gegeben durch:

$$\Delta\nu = 4[(C\zeta)'_t - (C\zeta)''_t] - \frac{1}{2}(\eta_{K'} - \eta_{K''})K^2 - \frac{1}{2}(\eta_{J'} - \eta_{J''})J(J+1) \quad (\text{Gl. 2-84})$$

2) Bei dem $2\nu_t^{\pm 2} - \nu_t^{\pm 1}$ Typ handelt es sich um eine Senkrechtbande, die ν_t sehr ähnelt. Die Übergänge, für die $\Delta K = \pm 1$ und $\Delta \ell = \pm 1$ ist, gehen von $\ell'' = \pm 1$ aus. Für die Ausdrücke a_0 , a_1 und a_2 gilt mit der Näherung unter 2.8 b) (ii) angenähert:

$$\begin{aligned} a_0 &\cong \nu^0 + C' - B' - 4(C\zeta)_t - D_{K'} + 2\eta_{K,t} \\ a_1 &\cong 2[C' - B' - (C\zeta)_t - 2D_{K'} + 3\eta_{K,t}] \\ a_2 &\cong C' - B' - C'' + B'' - 6D_{K'} + 6\eta_{K,t} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-85})$$

Bislang wurden noch keine heißen Banden beobachtet, in denen der untere Zustand $(a_1 + a_2)$ -Symmetrie besitzt.

2.9 Programme zur Auswertung von Rotations-Schwingungsspektren symmetrischer Kreisel

2.9.1 Das Programm DIFFMIL [35]

Mit diesem Programm lassen sich die J -abhängigen Grundzustandsparameter unter Bildung von Grundzustandskombinationsdifferenzen (Gscd's) bestimmen. Bei den Grundzustandskombinationsdifferenzen handelt es sich um Energiedifferenzen zwischen zwei Rotationsniveaus eines gegebenen K -Wertes im Grundzustand. Erreichen zwei Übergänge das gleiche Schwingungsrotationsniveau des angeregten Zustandes, so ist die Wellenzahldifferenz nur von den Grundzustandsparametern B_0 , $D_{J,0}$, $D_{JK,0}$, $H_{J,0}$, $H_{JK,0}$ und $H_{KJ,0}$ abhängig.

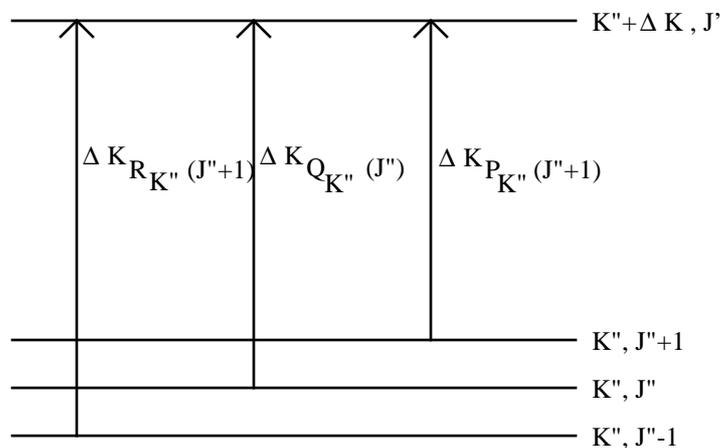


Abb. 2-12: Übergänge zur Bildung von Gscd's, mit $J' = J''$.

Resonanzen im oberen Schwingungszustand haben grundsätzlich keinen Einfluß auf den Grundzustand und somit auf die Bildung der Gscd's. Im Falle der $\ell(2,2)$ -Resonanz für $K'' = 0$ und $\Delta K = +1$ ist jedoch zu berücksichtigen, daß R- und P-Übergänge nicht das gleiche obere Niveau wie die Q-Übergänge erreichen (Abb. 2-8). Wie vorher beschrieben, wird aufgrund der $\ell(2,2)$ -Resonanz die A_1A_2 -Entartung für die einzelnen J -Werte des $k\ell = 1$ Niveaus aufgehoben.

Bei Resonanzen im Grundzustand ($\Delta K = 3$ oder 6) lassen sich die Gscd's bei den miteinander wechselwirkenden Niveaus nicht mehr anwenden. Häufig ist das $K = 3$ Niveau von einer solchen Resonanz betroffen.

Die Wellenzahldifferenz zweier Übergänge ergibt sich aus den Kombinationsgleichungen [36]:

$$\Delta = \Delta^K \Delta J_{1K} (J' - \Delta J_1) - \Delta^K \Delta J_{2K} (J' - \Delta J_2) \quad (\text{Gl. 2-86})$$

$$\Delta v = [B'' - D'_{JK} K^2 - D'_J (2J'(J' + 1) - (\sigma_1 + \sigma_2))] (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (\text{Gl. 2-87})$$

$$\text{mit: } \sigma_i = (2J' + 1 - \Delta J_i) \Delta J_i, \quad i = 1, 2 \quad (\text{Gl. 2-88})$$

Bei der Bildung von Gscd's aus Übergängen mit $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0, \pm 1$ gilt für die Differenzen: $\Delta J = 1, 2$ und $\Delta K = 0$. Da die J -Werte, aus denen die Differenzen gebildet werden, immer verschieden sind, die K -Werte jedoch nicht, lassen sich nur die von J abhängigen Grundzustandsparameter bestimmen.

Die K -abhängigen Parameter A_0 (C_0), $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ sind dennoch bestimmbar. Im Zuge der Auswertung verschiedener Molekülschwingungen wird an späterer Stelle gezeigt, wie diese Grundzustandsparameter zugänglich sind.

2.9.2 Das Programm POLY

Hierbei handelt es sich um eine numerische Methode. Das Programm läßt sich zur Zuordnung der J -Werte von Clustern bei Parallelbanden verwenden. Heiße Banden lassen sich ebenfalls mit einem POLYnomfit folgender Form analysieren:

$$v_{P,R} = a + bm + cm^2 + dm^3 + em^4 + \dots \quad (\text{Gl. 2-89})$$

$$\text{mit: } m = -J'' \quad \text{für den P-Zweig}$$

$$m = J'' + 1 \quad \text{für den R-Zweig}$$

die Koeffizienten haben folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned}
 a &= v^0 + [(C' - C'') - (B' - B'')]K^2 \\
 b &= B' + B'' - (D'_{JK} + D''_{JK})K^2 \\
 c &= B' - B'' - (D'_J - D''_J)K^2 \\
 d &= -2(D'_J + D''_J) \\
 e &= -(D'_J - D''_J)
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2-90}$$

2.9.3 Programm MILLI [37]

Das Programm MILLI ist ein „least-squares-Fitprogramm“ zur Analyse von angeregten Zuständen nach den Formeln (2-54) bis (2-56). Jedoch berücksichtigt das Programm keine Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ und somit auch nicht die Symmetrien der Rotationsniveaus (A_1 , A_2 und E). Hieraus folgt, daß man mit dem Programm z.B. den Wert der $\ell(2, 2)$ -Resonanz bestimmen kann, während das Vorzeichen aber nicht aus dem Fit hervorgeht. Zudem können keine Aufspaltungen der A_1A_2 -Niveaus (z.B. vom $k\ell = -2$ Niveau, das von ${}^P P_3$ -Übergängen erreicht wird) berücksichtigt werden. In diesem Programm steht auch nur eine begrenzte Anzahl von Resonanzen zur Verfügung.

2.9.4 Das Programm SYMTOP [38]

Das Programm SYMTOP ist ein nicht lineares „least-squares-Fitprogramm“, das eine große Anzahl von Nebendiagonaltermen des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators berücksichtigt. Im Gegensatz zu MILLI rechnet das Programm SYMTOP mit der Schwingungsdrehimpulsquantenzahl ℓ . Man kann somit die verschiedenen Symmetrien und die A_1A_2 -Aufspaltung der Rotationsniveaus berücksichtigen. Damit ist es möglich, den Wert und auch das Vorzeichen der q_f -Resonanz zu bestimmen. Das Programm berücksichtigt aber nicht nur Übergänge, sondern auch die Schwingungszustände, zwischen denen ein Übergang stattfindet. Somit kann man mit SYMTOP kombinierte Analysen von angeregten Zuständen mit Infrarot- und Mikrowellendaten durchführen, sowie auch einen Grundzustand fitten. Da dieses Programm sehr universell einsetzbar ist, wurde es bevorzugt zur Lösung der in dieser Arbeit bearbeiteten Probleme verwendet. Da die zu lösenden Probleme oft sehr spezifisch waren, wurde im Laufe der Zeit das Programm, welches in Fortran geschrieben ist, mit einer Reihe von Parametern (diagonalen als auch nebendiagonalen Elementen) erweitert. Diese sind im Einzelnen:

1. Der Term h_3 , der die Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus im Grundzustand berücksichtigt, mit dem Matrixelement nach Gl. 2-32.

2. Die oktischen Diagonalterme des v_t bzw. v_s Schwingungszustandes $L_{JJJJ,i}$, $L_{JJJK,i}$, $L_{JJKK,i}$, $L_{JKKK,i}$, $L_{KKKK,i}$, mit $i = t$ bzw. s , für die der Hamiltonoperator wie folgt lautet [7]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & L_{JJJJ} (\hat{\mathbf{J}}^2)^4 + L_{JJJK} (\hat{\mathbf{J}}^2)^3 \hat{J}_z^2 + L_{JJKK} (\hat{\mathbf{J}}^2)^2 \hat{J}_z^4 \\ & + L_{JKKK} \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^6 + L_{KKKK} \hat{J}_z^8 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-91})$$

3. Die sextischen Korrekturterme von $A\zeta^z$ bzw. $C\zeta^z$ η_{JJJ} , η_{JJK} , η_{KKJ} und η_{KKK} . Es gilt der folgende Hamiltonoperator [7]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \eta_{JJJ} (\hat{\mathbf{J}}^2)^3 \hat{J}_z \ell_0 + \eta_{JJK} (\hat{\mathbf{J}}^2)^2 \hat{J}_z^3 \ell_0 + \eta_{JJK} \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_z^5 \ell_0 \\ & + \eta_{KKK} \hat{J}_z^7 \ell_0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-92})$$

4. Höhere Coriolisterme ζ_{JJ} , ζ_{JK} , ζ_{KK} und ζ_{JJJ} , ζ_{JJK} , ζ_{JKK} , ζ_{KKK} nach Gl. 2-58.

5. Der δ und δ_J -Resonanzterm mit dem Matrixelement nach Gl. 2-64.

Ein weiterer Vorteil den dieses Programm bietet, ist die Möglichkeit zur Simulation der experimentellen Spektren mit den aus den Analysen erhaltenen Parametern. Jedoch besitzt das Programm auch einen entscheidenden Nachteil, der darin besteht, daß nur zwei Zustände gleichzeitig berücksichtigt werden können, von den einer eine Parallelkomponente (v_s) und der andere eine Senkrechtkomponente (v_t) sein muß.

3 Das AsF₃ Molekül: Von der Analyse aller Grundschrwingungen zur Struktur

3.1 Einleitung

Das AsF₃ Molekül ist unter den einfachsten Verbindungen der Elemente der Gruppe 15 im Periodensystem ein Schlüsselmolekül. Eine große Anzahl von spektroskopischen Untersuchungen wurde bislang durchgeführt, mit dem Ziel, Rotations- und Schwingungs-Rotationsenergieniveaus, sowie Strukturparameter (r_0 , r_z und r_e) zu bestimmen. Diese Untersuchungen wurden unterstützt durch Kraftfeldberechnungen, welche sowohl auf experimentellen Daten, als auch auf Ergebnissen aus *ab initio* Berechnungen basieren.

Als abgeplatteter symmetrischer Kreisel mit C_{3v}-Symmetrie besitzt das AsF₃ Molekül nach $3N - 6$ (Kap. 2.2) vier Grundschrwingungen, die erstmals durch niedrig aufgelöste spektroskopische Untersuchungen (IR und Raman) bestimmt wurden [39, 40, 41, 42, 43].

Rasse	Schwingung	Wellenzahl	Schwingungstyp
a ₁	v ₁	741 cm ⁻¹	sym. Streckschwingung
a ₁	v ₂	338 cm ⁻¹	sym. Deformationsschwingung
e	v ₃	703 cm ⁻¹	asym. Streckschwingung
e	v ₄	263 cm ⁻¹	asym. Deformationsschwingung

Tabelle 3-1: Übersicht über die Grundschrwingungen von AsF₃

Von diesen Grundschrwingungen wurde bislang nur der v₁ Zustand mit mittlerer Auflösung (0.07 cm⁻¹) untersucht [44], wobei die *J*-Clusterstruktur aufgelöst erschien, die *K*-Struktur jedoch nicht. Zudem konnten ^Q(P,R)-Cluster der heißen Bande (v₁ + v₄) – v₄ identifiziert werden.

Eine größere Anzahl von Untersuchungen beschäftigt sich mit dem reinen Rotationsspektrum von AsF₃ sowohl im Grundzustand [19, 45], als auch in angeregten Schwingungszuständen [46, 47, 48] und liefert somit Information über die *J*-abhängigen Grundzustandsparameter, als auch über Anregungsparameter.

Ein Hauptziel vieler Untersuchungen stellte die Bestimmung des experimentellen Kraftfeldes [39, 40, 41, 43, 45, 49] unter Verwendung von Zentrifugaldehnungskonstanten [45, 46, 49] und Corioliskonstanten (ζ^z) dar. Letztere konnten durch Bandenkontursimulation der nicht aufgelösten IR-Banden v₃ und v₄ [42], oder besser, aus dem Rotationsspektrum im v₃ = 1 und v₄ = 1 Zustand [48, 46], ermittelt werden. Weitere Arbeiten [49, 50] beschäftigen sich mit der Bestim-

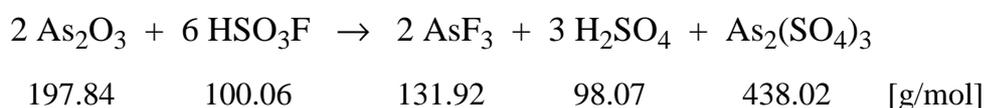
mung des Kraftfeldes aus Schwingungsamplituden, die durch Elektronenbeugungsexperimente erhalten wurden [50, 51, 52, 53]. Neuere Elektronenbeugungsstudien klärten einige Ungereimtheiten, welche auf nicht bewiesenen Annahmen bezüglich der Struktur von AsF_3 beruhten, auf. Eine eindeutige und zweifelsfreie Bestimmung der Grundzustandsstruktur, basierend auf den Rotationskonstanten B_0 und C_0 , soll in dieser Arbeit vorgestellt werden.

Die Struktur und spektroskopische Parameter, die aus dem harmonischen Kraftfeld resultieren, stellten auch das Ziel einer Reihe von *ab initio* Berechnungen mit verschiedenen Methoden und Basissätzen dar [54, 55, 56, 57, 58]. Jedoch existiert bislang kein theoretisch berechnetes anharmonisches Kraftfeld. Andere theoretische Berechnungen auf verschiedenen Niveaus zeigen, daß die Inversion des AsF_3 Moleküles über einen T-förmigen Übergangszustand mit C_{2v} -Symmetrie verläuft und nicht über einen Übergangszustand mit D_{3h} -Symmetrie, wie er für die Moleküle NH_3 , PH_3 und AsH_3 berechnet wurde [59, 60, 61]. Für die Inversionsbarriere des AsF_3 Moleküles wurden 45.7 kcal/mol berechnet [60].

Im Rahmen dieser Arbeit [62, 63] wurde eine kombinierte Studie aller Grundschrwingungen des AsF_3 Moleküles realisiert, die auf Mikrowellen-, Millimeterwellen- und hochaufgelösten IR-Spektren basiert. Hierbei konnten die Zustände $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ als isoliert betrachtet werden, wobei für letzteren die Anwendbarkeit von zwei verschiedenen Reduktionen (0,3- bzw. 2,-1-Resonanz) des effektiven Hamiltonoperators [14] überprüft wurde. Zudem konnte aufgrund von verschiedenen Kreuzungen mit $\Delta(k - \ell) = 3p$ ($p = 1, 2, \dots$) die axiale Rotationskonstante C_0 erstmals experimentell genau bestimmt werden. Die $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ Zustände, deren Schwingungsenergien 38 cm^{-1} voneinander entfernt liegen, wurden, da sie gekoppelt sind, gemeinsam mit einem von Lobodenko vorgeschlagenem Modell [64] ausgewertet. Dieses kommt zum Tragen, da durch *ab initio* Berechnungen eine x,y -Corioliswechselwirkungskonstante von $\zeta_{1,3}^y = -0.23$ vorausgesagt wird [55]. Abschließend konnte, nachdem alle Grundschrwingungen ausgewertet waren, nicht nur die Grundzustandsgeometrie, sondern auch die Gleichgewichtsstruktur ermittelt werden.

3.2 Darstellung und Spektrenaufnahme von AsF_3

AsF_3 wurde durch Fluorierung von Arsentrioxid mittels Fluorsulfonsäure nach [65] dargestellt.



In einem 1-l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und zwei mit 144g Arsen trioxid (0.73 mol) gefüllten Feststoffbirnen wurden 247g (134 ml) Fluorsulfonsäure (2.47 mol) vorgelegt. Auf dem Kühler befand sich eine wassergekühlte Destillationsbrücke, an die sich eine in Eis gekühlte Vorlage anschloß. Unter Rühren wurde das Arsen trioxid durch Drehen der Feststoffbirnen rasch zugegeben, wobei eine exotherme Reaktion zu beobachten war. Der Rückflußkühler wurde mit Luft betrieben und man erhielt hierdurch einen Rückfluß der Fluorsulfonsäure. Das Gemisch wurde mit einem Heizpilz auf ca. 200°C erhitzt und es konnten 50g AsF₃, bei 57°C Kopftemperatur unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert werden. Die Ausbeute beträgt 52% bezogen auf eingesetztes Arsen trioxid. Da Arsen trifluorid Glas unter Bildung von SiF₄ angreift, wurden die hochauflösenden Spektren in Stahlzellen gemessen. Die Banden von SiF₄ überlagern zwar nicht jene des AsF₃, aber man erhält fehlerhafte Druckangaben, wenn das AsF₃ zwischen Synthese und Messung zu lange in Glasgefäßen aufbewahrt wird. In diesem Fall ist eine Aufreinigung durch Umkondensation notwendig.

Um hochaufgelöste Spektren zu erhalten, wurde mit dem Bruker 120 HR Interferometer in drei Bereichen (50 – 380 cm⁻¹, 200 – 370 cm⁻¹ und 600 – 870 cm⁻¹) mit verschiedenen Drücken gemessen. Die experimentellen Daten der Messungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Bereich	①	②	③
Wellenlänge [cm ⁻¹]	50 – 380	200 – 370	600 – 870
Bande	ν_4	ν_2, ν_4	ν_1, ν_3
Lichtquelle	Globar	Globar	Globar
Beamsplitter	6 μ m Mylar	6 μ m Mylar	KBr
Detektor	FIR-Bolometer ^a	FIR-Bolometer ^a	MCT 600
Zellenlänge [cm]	22	22	25
Fenster	PE	CsBr	KBr
Druck [mbar]	3.0	5.0	1.5
Auflösung [cm ⁻¹] ^b	3.3×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.6×10^{-3}
Temperatur [°C]	25	25	0
Anzahl Scans	101	91	186
Signal/Rausch	100:1	100:1	80:1

^aMit flüssigem Helium gekühlt. ^b1/MOPD (Maximal Optical Path Difference).

Tabelle 3-2: Meßbedingungen zur Spektrenaufnahme von AsF₃

Die Spektren bei niedrigen Wellenzahlen wurden durch Vergleich mit Wasserlinien [66] im Bereich von 200 bis 310 cm^{-1} kalibriert, das Spektrum der ν_1/ν_3 Banden mit CO_2 -Linien im Bereich um 667 cm^{-1} . Die relative Genauigkeit liegt in der Größenordnung von $3 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ in den Bereichen ① und ② bzw. bei $1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum um 700 cm^{-1} .

3.3 Der Grundzustand

Erste Veröffentlichungen über den Grundzustand von AsF_3 stammen von Kisliuk und Geschwind [47] aus dem Jahre 1953. Mit Hilfe eines Rotationspektrums konnten die Autoren die Rotationskonstante B_0 , die Zentrifugaldehnungskonstante $D_{JK,0}$, als auch die Quadrupolkonstante $(\text{eqQ})_{\text{As}}$ bestimmen. Ebenfalls aus Millimeterwellenmessungen stammen die Zentrifugaldehnungskonstanten $D_{J,0}$ und $D_{JK,0}$, die von Mirri [45] 1966 bestimmt wurden. Beide Parameter wurden jedoch aus einer relativ niedrigen Anzahl von gemessenen Linien bestimmt. Verbesserte Grundzustandsparameter wurden aus dem Millimeterwellenspektrum von Smith [46] im Jahre 1978 bestimmt. Allerdings handelt es sich hierbei um die bis dahin schon bekannten Parameter.

Alle J -abhängigen Grundzustandsparameter, einschließlich der quartischen als auch sextischen Zentrifugaldehnungsterme, wurden von Dréan et al. [19] aus dem Rotationsspektrum erhalten. Zudem beobachteten die Autoren die A_1A_2 -Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus zwischen $J'' = 38$ und $J'' = 89$, wodurch sowohl h_3 , als auch $h_{3,J}$ erhalten werden konnten. Über die z -Achsen Rotationskonstante C_0 und die höheren K -abhängigen Terme $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ liegen bislang noch keine experimentellen Ergebnisse vor. Aus diesem Grund wurde für C_0 ein Wert abgeschätzt, indem man AsF_3 mit bekannten Werten vom PF_3 [67] verglich. Für $D_{K,0}$ wurde der *ab initio* Wert aus [54] übernommen. Dieser Wert ist relativ zuverlässig, in Anbetracht dessen, daß die weiteren theoretisch berechneten Zentrifugaldehnungskonstanten sehr gut mit den experimentell ermittelten Größen übereinstimmen. Die nachfolgende Tabelle 3-3 über die Grundzustandsparameter von AsF_3 verdeutlicht, wie im Verlauf der Jahre, durch Verbesserung der Meßmethoden, sowohl die Signifikanz als auch die Anzahl der bestimmten Parameter gesteigert werden konnten.

Ref.	[19]	[46]	[45]	[47]
B_0	0.196 102 484(12)	0.196 102 555(3)		0.196 101 36(7)
C_0	0.137 5 ^a			
$D_{J,0} \times 10^7$	1.545 753(53)	1.544 84(3)	1.54(8)	
$D_{JK,0} \times 10^7$	-2.064 49(80)	-2.059 99(10)	-2.058(17)	-3.0(7)
$D_{K,0} \times 10^7$	1.1 ^b			
$H_{J,0} \times 10^{12}$	0.353 54(43)			
$H_{JK,0} \times 10^{12}$	-1.411(25)			
$H_{KJ,0} \times 10^{12}$	2.031(53)			
$H_{K,0}$	0.0 ^a			
$h_{3,0} \times 10^{14}$	2.027(13)			
$h_{3J,0} \times 10^{20}$	-9.2(13)			
$eqQ \times 10^3$		-7.876 38(13)		-7.879 8(17)

^aAngenommener Wert. ^bAus *ab initio* Berechnungen [54].

Tabelle 3-3: Grundzustandsparameter von AsF₃ (cm⁻¹)

Zur Bestimmung der Parameter angeregter Zustände wurde der Grundzustand aus Ref. [19] verwendet. Die Fehler dieser Parameter sind etwas höher als die der Grundzustandsparameter aus [46], da die Parameterzahl, die durch höhere J_{\max} und K_{\max} Werte erreicht wurde, wesentlich erhöht wurde.

3.4 Die ν_2 Bande von AsF₃

3.4.1 Beschreibung des Spektrums und Zuordnung

Die ν_2 Bande erstreckt sich von 310 bis 365 cm⁻¹ (Abb. 3-1) und zeigt die typische P,Q,R-Struktur einer Parallelbande. Im Zentrum der Bande liegt ein breiter, nicht aufgelöster Q-Zweig, der zu tieferen Wellenzahlen läuft. Er besitzt keine scharfe Kante und gibt somit keine Rückschlüsse auf die genaue Lage des Bandenzentrums.

Im P- und R-Zweig findet man im Abstand von $2B$ J -Cluster, die mit ansteigendem K -Wert zu niedrigeren Wellenzahlen laufen. Diese J -Cluster sind ab $K = 9$ in die einzelnen K -Komponenten aufgelöst, wobei die Übergänge, die von $K = 3p$, mit $p = 3 - 10$ ausgehen, nach der Kernspinstatistik (Kap. 2.6.2.1) doppelt so stark sind, wie die von $K \neq 3p$ ausgehenden.

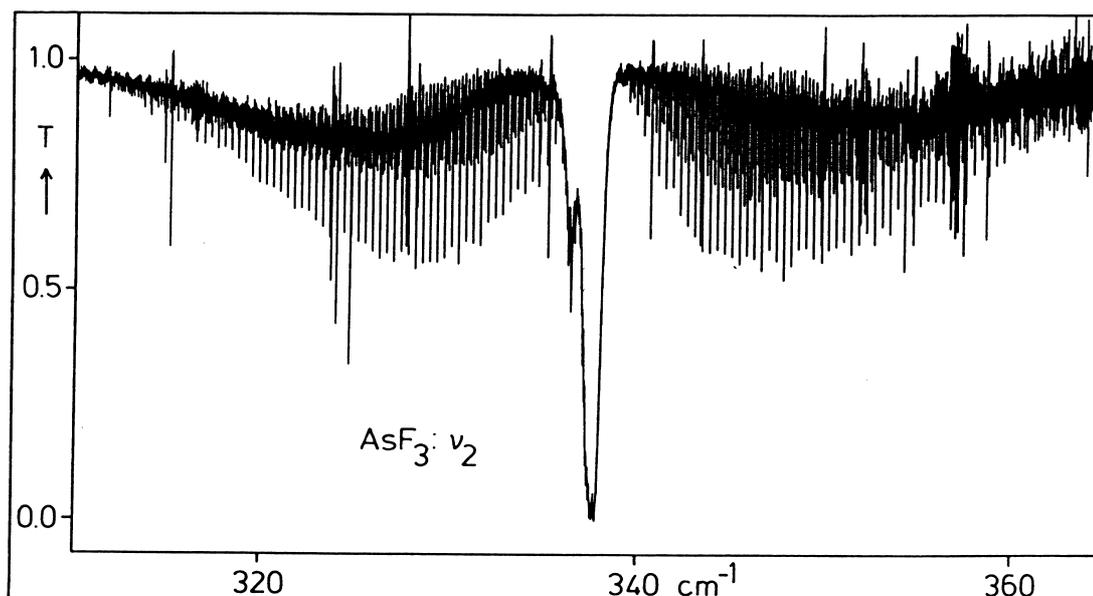


Abb. 3-1: Übersichtsspektrum der ν_2 Bande von AsF_3 , 5 mbar, 22 cm Zelle.

Die nachfolgende Abbildung 3-2 zeigt ein solches J -Cluster mit den einzelnen K -Werten für $J'' = 31$ im P-Zweig. In den P- und R-Zweigen sind die J -Cluster bis $J'' = 56$ zu verfolgen, K_{\max} beträgt 42. Die Zuordnung der J -Werte der Cluster war aufgrund der Kenntnis von B_0 sehr leicht und wurde durch einen Polynomfit der Kanten, für die $K = 0 - 3$ ist, gefunden. Die Zuordnung der K -Komponenten der Cluster wurde mit Hilfe von Grundzustandskombinationsdifferenzen getroffen, die aus bekannten Grundzustandsparametern (Tabelle 3-3) gebildet wurden.

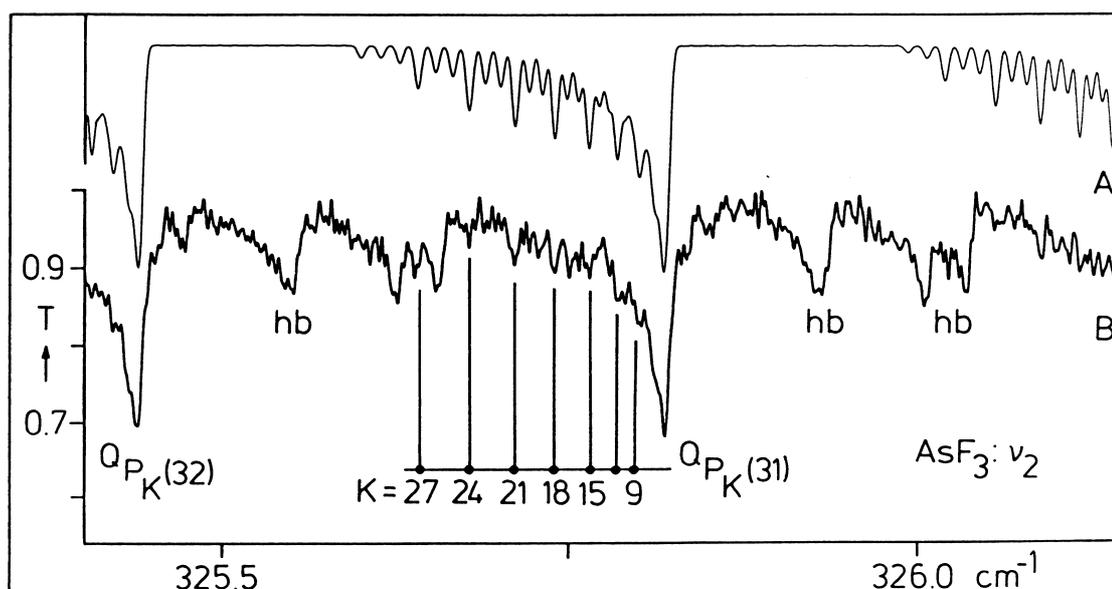


Abb. 3-2: Ausschnitt aus der ν_2 Bande von AsF_3 . (A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum. Mit der Kennzeichnung hb sind heiße Banden markiert.

Aus der vorstehenden Abbildung erkennt man, daß neben den beschriebenen J -Clustern noch weitere Cluster im Spektrum auftreten. Hierbei muß es sich um heiße Banden handeln, da As und F monoisotope Elemente sind. Die relativen Intensitäten (I) der heißen Banden können nach Gl. 2-73 berechnet werden und sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

heiße Bande	τ	I [%]	heiße Bande	τ	I [%]
$2\nu_2 - \nu_2$	2	40	$\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$	2	56
$3\nu_2 - 2\nu_2$	3	12	$\nu_2 + 2\nu_4 - 2\nu_4$	3	24
$(2\nu_2 + \nu_4) - (\nu_2 + \nu_4)$	3	16	$\nu_2 + 3\nu_4 - 3\nu_4$	4	9
$(2\nu_2 + 2\nu_4) - (\nu_2 + 2\nu_4)$	4	6	$\nu_2 + 4\nu_4 - 4\nu_4$	5	3

Tabelle 3-4: Relative Intensitäten der heißen Banden von AsF_3 bei Raumtemperatur

Die heiße Bande $2\nu_2 - \nu_2$ ähnelt in ihrem Aussehen der kalten Bande. Die Zuordnung der J -Werte der einzelnen Cluster erfolgte durch den Vergleich des B'' -Wertes der heißen Bande, der durch einen Polynomfit bestimmt wurde, mit dem B' -Wert aus der ν_2 Analyse. Beide Werte sollten etwa identisch sein. Durch Konturvergleich mit der kalten Bande konnten auch einige aufgelöste K -Werte zugeordnet werden. Von der heißen Bande $3\nu_2 - 2\nu_2$ erscheinen nur noch sehr schwache, nicht aufgelöste Cluster, deren J -Werte ebenfalls durch einen Polynomfit bestimmt wurden.

Die Zuordnung der heißen Bande $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ war weitaus schwieriger, da es sich, wie in Kapitel 2.8 beschrieben, um eine BIPARA handelt. Beide, der untere ($\nu_4 = 1$) wie auch vermutlich der obere Zustand ($\nu_2 = \nu_4 = 1$), sind gestört, was u.a. zu verschiedenen $C\zeta^2$ -Werten führt. Daneben sind auch die J - und K -abhängigen Parameter η_J und η_K beider Zustände unterschiedlich (vgl. Gl. 2-84). Als Folge erscheinen die Q_P - und Q_R -Cluster dieser heißen Bande breit und unstrukturiert. Im P-Zweig spalten die Cluster für $J' \geq 12$ in die zwei Komponenten ($\ell = +1 \rightarrow \ell = +1$, $\ell = -1 \rightarrow \ell = -1$) auf und laufen zu niedrigeren Wellenzahlen, während im R-Zweig keine Aufspaltung der Cluster stattfindet, da die $\ell = +1$ und $\ell = -1$ Systeme sich überlagern. Im R-Zweig laufen die Cluster ebenso zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Zuordnung einzelner separierter Linien wird erst nach eindeutiger Klärung des $\nu_2 = \nu_4 = 1$ Zustandes möglich sein²². Aus diesem Grund konnte $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ lediglich durch einen Polynomfit der Kanten

²²Ein ähnliches Verhalten wird bei der heißen Bande $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ von PF_3 [67] beobachtet.

beider Komponenten analysiert werden. Die heiße Bande $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ erscheint nur im Q-Zweig mit einer relativen Intensität von 56%, in den P- und R-Zweigen ist sie aufgrund der Aufspaltung ähnlich intensiv wie $2\nu_2 - \nu_2$.

Weitere J -Cluster wurden durch Ausmessen den heißen Banden $(2\nu_2 + \nu_4) - (\nu_2 + \nu_4)$ und $(\nu_2 + 2\nu_4) - 2\nu_4$ zugeordnet und mittels eines Polynomfits analysiert.

3.4.2 Schwingungsrotationsanalyse der $\nu_2 = 1$ und 2 Niveaus

Zur Analyse der $\nu_2 = 1$ und 2 Schwingungszustände wurde eine kombinierte Analyse aus IR-Daten, Mikrowellen- und Millimeterwellenlinien mit dem Programm SYMTOPT durchgeführt. Dazu wurden folgende Daten verwendet:

	$\nu_2 = 1$	$\nu_2 = 2$
IR-Daten	842 ^a	161 ^b
mw-Linien ($J'' = 0, 1$) ^b	3	-
mmw-Linien ^c	40	-
mmw-Linien ^b	39	27

^aAus Lit. [68]. ^bDiese Arbeit. ^cAus Lit. [46] und von Dr. J. Demaison korrigiert.

Tabelle 3-5: Experimentelle Daten zur Bestimmung der $\nu_2 = 1$ und 2 Zustände

Da die Daten von verschiedener Genauigkeit sind, wurden sie mit unterschiedlichen Gewichten, gemäß $W = 1/\sigma^2$, im Fit berücksichtigt:

ν_2 Bande

IR-Daten	$W = 1$
mw-Linien	$W = 500\,000$
mmw-Linien	$W = 1000$ für $2 \leq J'' \leq 20$
mmw-Linien	$W = 5000$ für $31 \leq J'' \leq 38$, 200 für $56 \leq J'' \leq 59$, 20 für $J'' = 65$

$2\nu_2 - \nu_2$ Bande

IR-Daten	$W = 1$
mmw-Linien	$W = 1000$ für $31 \leq J'' \leq 38$ ²³

²³Die aufgespaltenen Linien, die von $K = 3$ ausgehen, wurden gemittelt und der Mittelwert mit 50 gewichtet.

Die beiden Schwingungszustände $\nu_2 = 1$ und 2 wurden nach Gl. 2-54 gefittet, wobei für $\nu_2 = 1$ der in der Tabelle 3-3 angegebene Grundzustand und für $\nu_2 = 2$ der $\nu_2 = 1$ angeregte Zustand als unterer Zustand dienten.

	$\nu = 0$	$\nu_2 = 1$	$\nu_2 = 2$
$G(\nu)$	0.0	337.796 38(4)	675.334 85(29)
B	0.196 102 484	0.196 273 766(28)	0.196 445 34(25)
C	0.137 799 17 ^a	0.137 740 84(14)	0.137 696 6(28)
$D_J \times 10^6$	0.154 575 3	0.151 031(9)	0.147 14(9)
$D_{JK} \times 10^6$	-0.206 449	-0.197 70(4)	-0.188 4(4)
$D_K \times 10^6$	0.11 ^b	0.104 02(10)	0.132(7)
$\sigma(\text{Fit, IR}) \times 10^3$		0.33	0.48
$\sigma_w(\text{Fit}) \times 10^6$		8	41

^aAus der ν_4 Analyse (diese Arbeit). ^bAngenommener Wert.

Tabelle 3-6: Parameter des Grundzustandes und der angeregten Zustände²⁴
 $\nu_2 = 1$ und 2 von AsF₃ (in cm⁻¹)

Um die beiden Banden miteinander vergleichen zu können, wurden die α^i - und β^i -Werte gebildet. Wie bereits beschrieben, sollten die Parameter der heißen Bande $2\nu_2 - \nu_2$ ähnlich denen der kalten Bande ν_2 sein. Zudem lassen sich die α^i - und β^i -Werte mit den experimentell von Smith bestimmten Werten [46] vergleichen, bei deren Bestimmung gleichwohl ein nicht identischer Grundzustand verwendet wurde:

	ν_2		$2\nu_2 - \nu_2$	
	diese Arbeit	Ref. [46]	diese Arbeit	Ref. [46]
$\alpha^B \times 10^4$	-1.712 82(28)	-1.711 28(17)	-1.715 7(28)	-1.720 49(37)
$\alpha^C \times 10^4$	0.583 3(14)	0.370 ^a	0.442(29)	
$\beta^J \times 10^8$	0.354 4(9)	0.364 6(7)	0.389(10)	0.398(12)
$\beta^{JK} \times 10^8$	-0.875(4)	-0.887 9(33)	-0.93(4)	-1.023(14)
$\beta^K \times 10^8$	0.598(10)		-2.8(7)	

^aBerechnet aus dem anharmonischen Kraftfeld.

Tabelle 3-7: α - und β -Werte der ν_2 und $2\nu_2 - \nu_2$ Banden von AsF₃ in [cm⁻¹]

²⁴Die sextischen Terme wurden auf den Grundzustandsparametern festgehalten.

Man erkennt, daß die J -abhängigen Parameter der ν_2 und $2\nu_2 - \nu_2$ Banden sehr gut übereinstimmen, während die K -abhängigen Terme stärker voneinander differieren. Das Auftreten von aufgespaltenen $K = 3$ Linien sowie der hohe Wert für $D_K'' - D_K'$ der $2\nu_2 - \nu_2$ Bande ist ein Indiz dafür, daß der $\nu_2 = 2$ Zustand durch eine K -abhängige Resonanz (z.B. ε -Resonanz oder w_s) gestört ist.

Vergleicht man die neu erhaltenen Daten mit den von Smith bestimmten Parametern, so stellt man nahezu Übereinstimmung fest. Die einzige Ausnahme bildet der berechnete α^C -Wert für die ν_2 Bande, der in [46] ca. 40% niedriger als jetzt gefunden berechnet worden war.

3.4.3 Schwingungsanalyse von heißen Banden

Die heißen Banden $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$, $3\nu_2 - 2\nu_2$, $(\nu_2 + 2\nu_4) - 2\nu_4$ und $(2\nu_2 + \nu_4) - (\nu_2 + \nu_4)$ wurden durch einen Polynomfit 3. Grades nach (Gl. 2-89) ausgewertet, wobei für die Kanten der Cluster $K'' = 0$ angenommen wurde. Für die BIPARA-Bande $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ wurden die beiden aufgespaltenen Komponenten im P-Zweig mit den Kanten der Cluster im R-Zweig gefittet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

heiße Bande	B''	a	b	$c \times 10^3$	$d \times 10^6$	$\sigma \times 10^3$
$3\nu_2 - 2\nu_2$	0.196 481(9) 0.196 445 ^a	337.270 9(3)	0.393 14(2)	0.175 8(9)	-0.71(4)	0.6
$(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ $+\ell$	0.196 191(9)	337.613 9(3)	0.392 55(2)	0.169 2(5)	-0.65(2)	1.0
$-\ell$	0.196 019(8) 0.196 110 ^b	337.616 1(3)	0.392 22(2)	0.182 3(4)	-0.79(2)	0.8
$(\nu_2 + 2\nu_4) - 2\nu_4$	0.196 121(13)	337.428 7(5)	0.392 43(2)	0.184(3)	-0.67(10)	0.9
$(2\nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$	0.196 197(11)	337.347 4(3)	0.392 57(2)	0.176(1)	-0.41(7)	0.5

^aAus der Analyse von $2\nu_2 - \nu_2$. ^b ν_4 -Analyse.

Tabelle 3-8: Parameter der heißen Banden von ν_2 (in cm^{-1})

Für die heiße Bande $3\nu_2 - 2\nu_2$ stimmt der untere B'' -Wert gut mit dem aus der Analyse des $\nu_2 = 2$ Zustandes erhaltenen B' -Wert überein. Auch der c -Wert, der $-\alpha^B = 1.758(9) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ entspricht, kommt dem α^B -Wert aus der ν_2 Analyse sehr nahe ($\alpha_2^B = -1.713 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Die B -Werte der beiden Komponenten der $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ Bande sind verständlicherweise verschieden, jedoch steht der Mittelwert $0.196 105(17) \text{ cm}^{-1}$ mit $B_4 = 0.196 110 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung. Auch der gemittelte α^B -Wert $-0.175 8(9) \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit α_2^B gut überein.

Für die beiden weiteren, durch einen Polynomfit ausgewerteten heißen Banden konnten die B'' -Werte des unteren Zustandes nicht mit bekannten Werten verglichen werden, da noch keine Informationen über die angeregten Zustände $2\nu_4$ und $(\nu_2 + \nu_4)$ vorliegen. Jedoch stimmen die α^B -Werte auch hier gut mit dem von ν_2 überein.

Nachdem die Zentren der heißen Banden den Q-Zweig Kanten zugeordnet waren, konnten durch Ausmessen weitere Q-Zweige (Abb. 3-3) identifiziert werden. Die Anharmonizitätskonstanten aller heißen Banden sind in der nachfolgenden Tabelle 3-9 aufgeführt. Man erkennt an der offensichtlichen ν -Unabhängigkeit der Anharmonizitätskonstanten x_{22} und x_{24} , daß die Niveaus $n\nu_2 + m\nu_4$ mit $n + m \geq 2$ schwingungsmäßig ungestört sind. Diese Tatsache steht im Gegensatz zu dem homologen PF₃ Molekül [69], in dem die einzelnen x_{24} -Werte aufgrund einer anharmonischen Resonanz zwischen ν_3 und $\nu_2 + \nu_4$ wenigstens um einen Faktor von 2 verschieden sind.

heiße Bande	$\nu_{\text{kalt}} - \nu_{\text{heiß}}$	x_{ij}	
$2\nu_2 - \nu_2$	0.257 9(3) ^a	$-2x_{22}$	$x_{22} = -0.129$
$3\nu_2 - 2\nu_2$	0.526(1) ^b	$-4x_{22}$	$x_{22} = -0.132$
$(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$	0.181(1) ^b	$-x_{24}$	$x_{24} = -0.181$
$(\nu_2 + 2\nu_4) - 2\nu_4$	0.368(2) ^b	$-2x_{24}$	$x_{24} = -0.184$
$(\nu_2 + 4\nu_4) - 4\nu_4$	0.74(2) ^c	$-4x_{24}$	$x_{24} = -0.185$
$(2\nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$	0.449(1) ^b	$-2x_{22} - x_{24}$	
$(2\nu_2 + 2\nu_4) - \nu_2 - 2\nu_4$	0.64(2) ^c	$-2x_{22} - 2x_{24}$	

^aAnalyse des $\nu_2 = 2$ Zustandes. ^bPolynomfit. ^cQ-Zweig Kante.

Tabelle 3-9: Verschiebungen und Anharmonizitätskonstanten der heißen Banden von ν_2

Abschließend konnte unter Verwendung der in der Tabelle 3-4 berechneten Intensitäten der Q-Zweig Bereich mit den α -Werten von ν_2 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum simuliert werden, Abbildung 3-3.

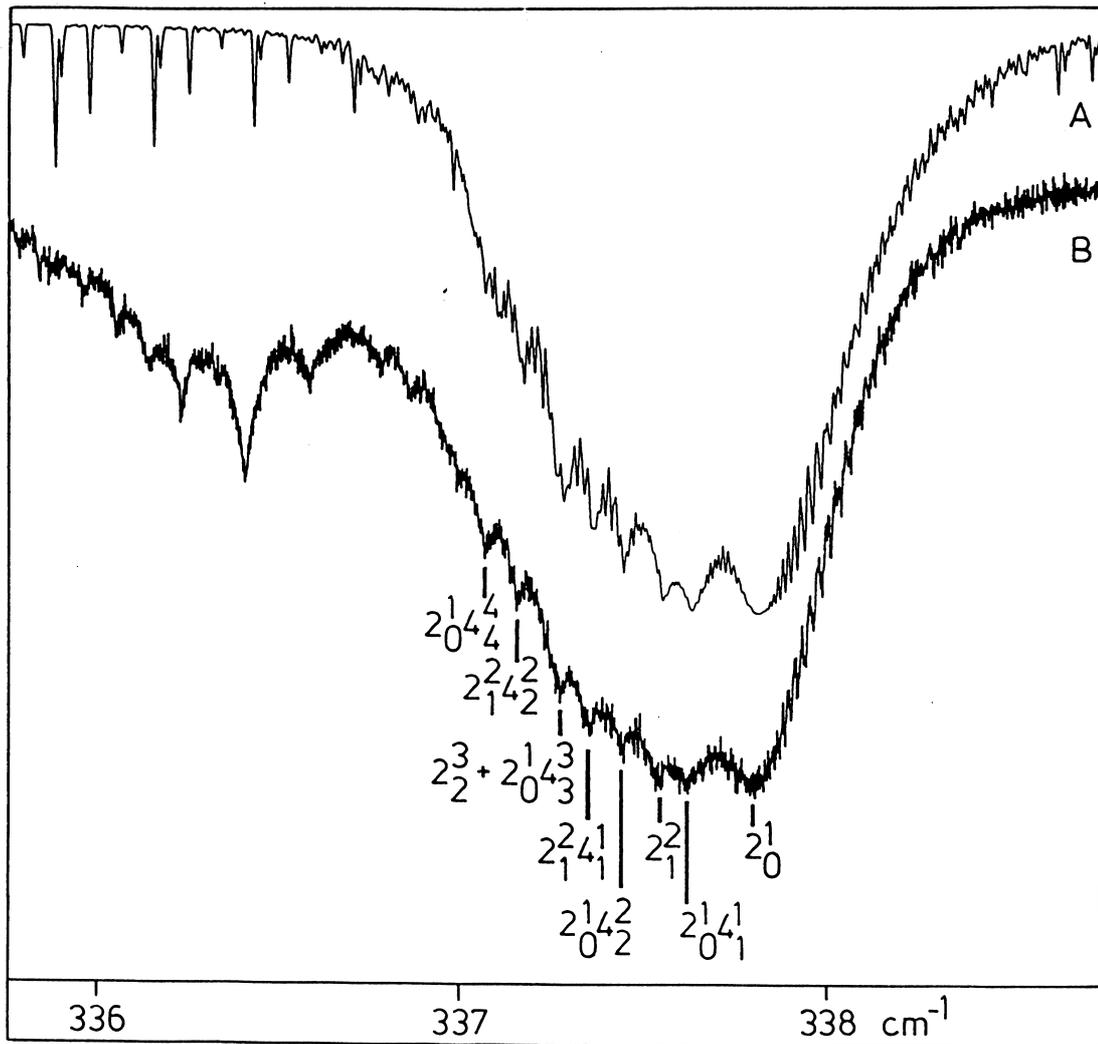


Abb. 3-3: Bandenzentrum der ν_2 Bande von AsF_3 mit Kennzeichnung der heißen Bande nach [70]. (A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum.

3.5 Der $\nu_4 = 1$ Zustand: Rotations - Schwingungs - Wechselwirkung und Analyse

3.5.1 Beschreibung des Spektrums

Die Senkrechtbande ν_4 von AsF_3 erstreckt sich von 230 bis 300 cm^{-1} mit dem Zentrum bei 263.0 cm^{-1} (Abb. 3-4). Die Bande hat eine parallelbandenähnliche Struktur mit einem intensiven und ca. 5 cm^{-1} breiten Q-Zweig Bereich. Für den Ausdruck $2(C(1 - \zeta^2) - B)$, aus dem der Abstand der einzelnen Q-Zweige hervorgeht, läßt sich mit den Parametern aus Lit. [46] ein Wert von $+0.03 \text{ cm}^{-1}$ berechnen. Daraus folgt, daß die ^PQ -Zweige auf der langwelligen Seite liegen und zu niedrigen Wellenzahlen laufen, während die ^RQ -Zweige auf der kurzwelligen Seite liegen und sich zu höheren Wellenzahlen hin erstrecken. Für kleine $K\Delta K$ -

Werte sind die ^(P,R)Q-Cluster nicht aufgelöst, während sie für höhere Werte teilweise aufgelöst sind.

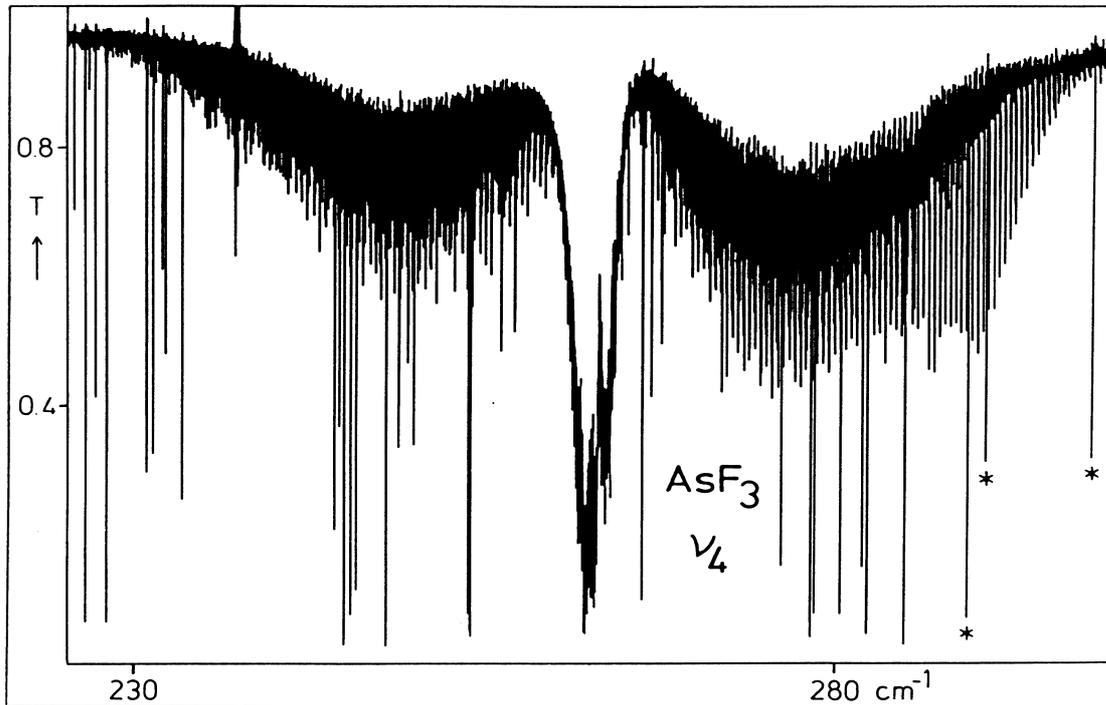


Abb. 3-4: Übersichtsspektrum der ν_4 Bande von AsF₃. Bei den intensiven Linien, von denen einige mit einem Stern markiert sind, handelt es sich um Wasserlinien.

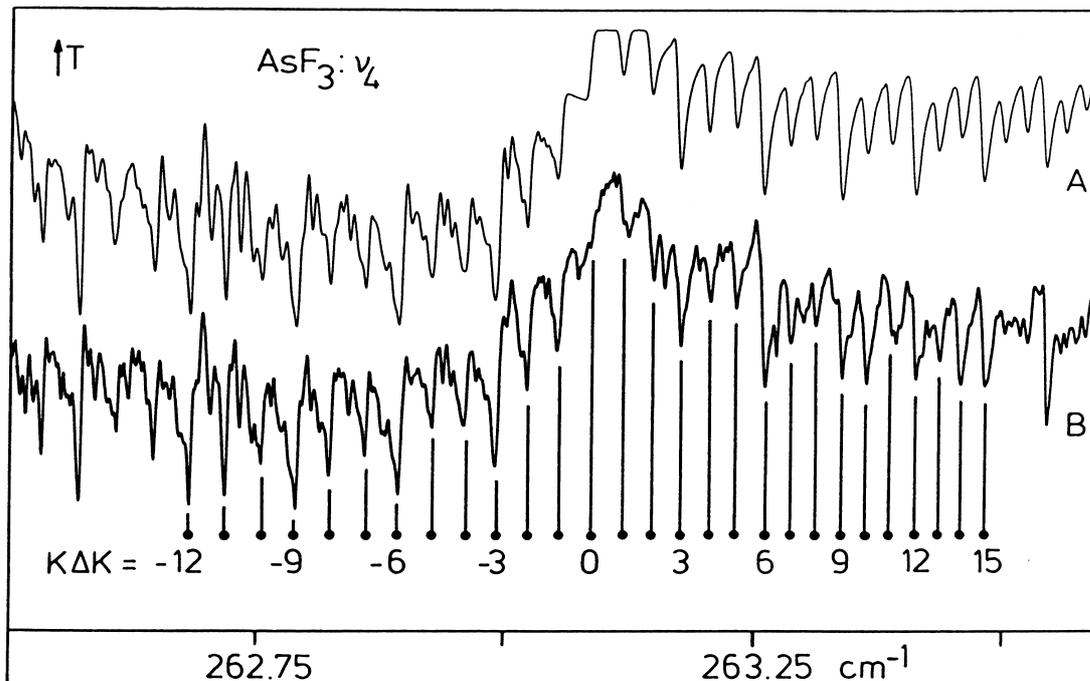


Abb. 3-5: Ausschnitt aus der ν_4 Bande im Bereich der Q-Zweige.
(A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum.

Der PQ -Bereich erscheint wesentlich intensiver als der RQ -Bereich, wie es aus Abb. 3-5 hervorgeht. Der RQ_0 -Zweig zeigt nahezu keine Intensität, was auf die mit der $\ell(2,2)$ -Resonanz verbundenen Intensitätsstörung zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu haben beim PF_3 [67] die PQ_K -Cluster mit niedrigem K -Wert keine Intensität.

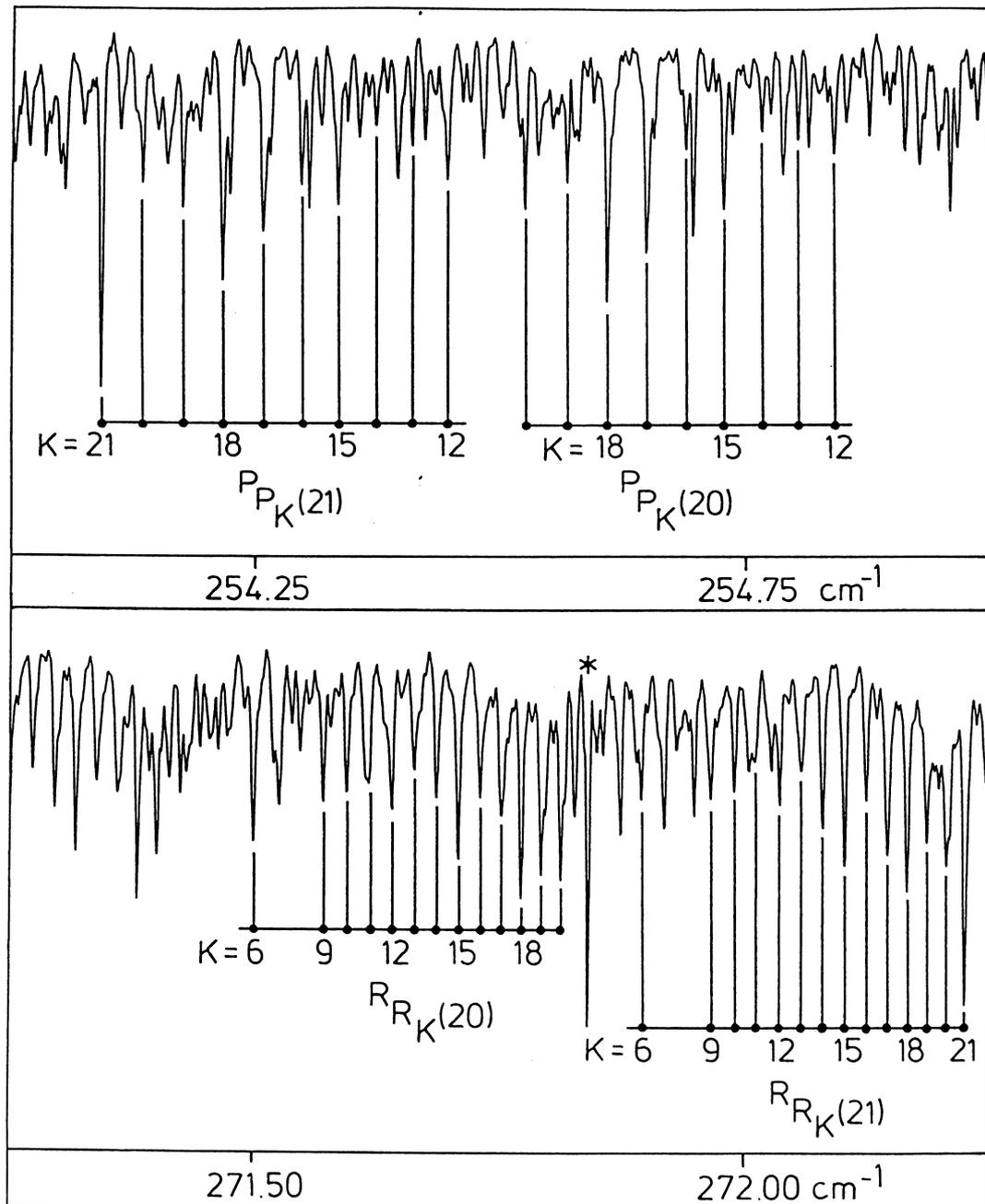


Abb. 3-6: Teilbereiche aus der ν_4 Bande von AsF_3 . Gezeigt wird der $\Delta J = -1$ (oberer Ausschnitt) und $\Delta J = +1$ (unterer Ausschnitt) Bereich mit gekennzeichneten K -Zuordnung. Der Stern markiert eine H_2O -Linie

Im $\Delta J = -1$ Zweig treten PQ -Linien auf, die J -Cluster bilden. Diese laufen mit steigendem K -Wert zu niedrigeren Wellenzahlen (Abb. 3-6). Die J -Cluster sind

breit und für hohe J -Werte überlagern die ${}^P P_K$ -Linien mit hohem K -Wert die nachfolgenden Cluster. Im $\Delta J = +1$ Bereich treten ebenfalls J -Cluster auf, die aus ${}^R R$ -Linien gebildet werden und mit steigendem K -Wert zu höheren Wellenzahlen laufen. Diese Cluster sind im Gegensatz zu den ${}^P P$ -Clustern kompakter. Als Folge bleibt eine Überlagerung der einzelnen Cluster aus, aber es kommt zur Bildung von Clusterköpfen bei hohen K -Werten.

In Abbildung 3-6 erkennt man die Spinstatistik stark, schwach, schwach, stark, ..., mit deren Hilfe, sowie dem Auftreten von ersten Linien, die Zuordnung gelang. Diese wurde durch Bildung von Grundzustandskombinationsdifferenzen mit Linien aus dem Q-Zweig überprüft. Im Spektrum wurden keine Crossterme ${}^P R$ und ${}^R P$ lokalisiert. Zudem konnten keine heißen Banden von ν_4 zugeordnet werden, da es sich um ein sehr dichtes Spektrum handelt.

3.5.2 Auswertung

Die Analyse des $\nu_4 = 1$ Zustandes erfolgte mit dem Programm SYMTOPTOP. Dazu wurde eine kombinierte Studie von 1459 IR-Daten [68], 180 Millimeterwellenlinien²⁵, von denen 88 Rotationsübergänge bis $J'' \leq 20$ aus der Arbeit von Smith [46] stammen, während 92 neu beobachtete Übergänge mit $30 \leq J'' \leq 38$, sind, durchgeführt. Außerdem wurden noch 171 direkte ℓ -Typ Resonanzübergänge mit $10 \leq J \leq 38$ berücksichtigt. Da die Übergänge unterschiedliche Genauigkeiten besitzen, wurden die Gewichte nach $W = \sigma^{-2}$ auf der Basis eines Fehlers der IR-Daten von $\sigma = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ gewählt²⁶. Die ℓ -Typ Resonanzübergänge wurden mit Hilfe der FTMW-Technik im Bereich von 4.5 – 15 GHz aufgenommen. Es gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0$, $\Delta k = 2$ und $\Delta \ell = 2$, wonach für einen Übergang $\Delta G = \Delta|k - \ell| = 0$ gilt:

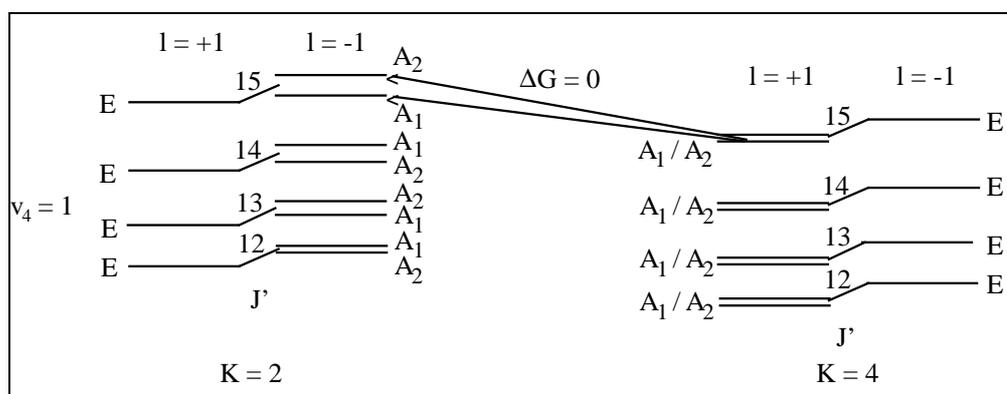


Abb. 3-7: Erwartete ℓ -Typ Resonanzübergänge für $G = 3$.

²⁵Die Linienpositionen aller Millimeterwellen Übergänge wurden von J. Demaison korrigiert, da das Programm SYMTOPTOP keine individuellen Quadrupolkomponenten verwenden kann.

²⁶Eine Tabelle der gemessenen Millimeter- und Mikrowellenlinien ist in Lit. [62] S. 94-96 angegeben.

Die Abbildung 3-7 zeigt die Übergänge für $G = 3$, die im Fall eines abgeplatteten Kreisels von $kl = 4$ nach $kl = -2$ gehen. Da die Entartung der $kl = -2$ Rotationsniveaus aufgrund von Resonanzen aufgehoben ist, erhält man für jeden J -Wert jeweils zwei Übergänge, die mit $G = \pm 3$ [71, 72] gekennzeichnet sind (Abb. 3-8). Wegen der Quadrupolaufspaltung treten im Experiment jedoch nicht nur zwei, sondern 8 Übergänge auf.

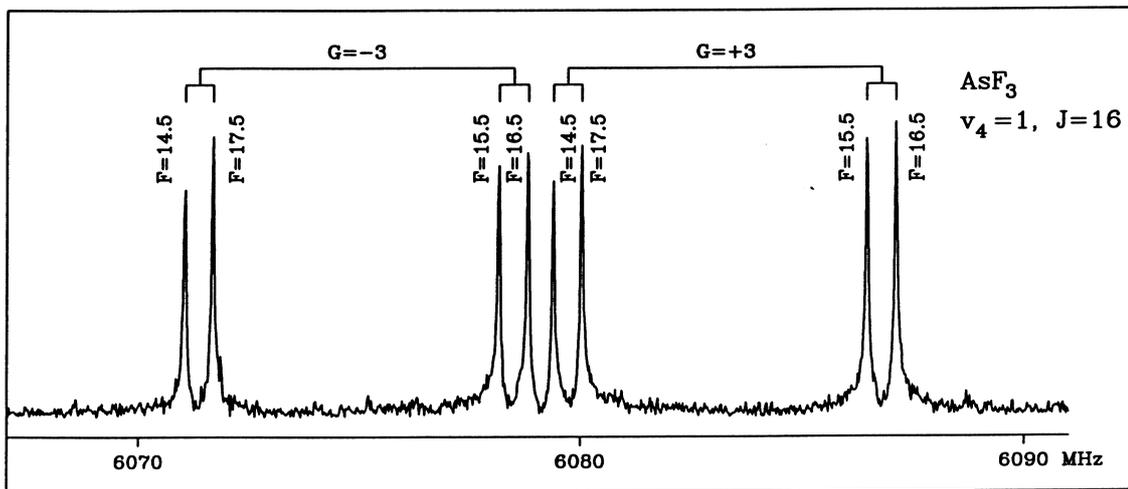


Abb. 3-8: Spektrum der l -Typ Resonanzübergänge für $J'' = 16$ und $G = \pm 3$.

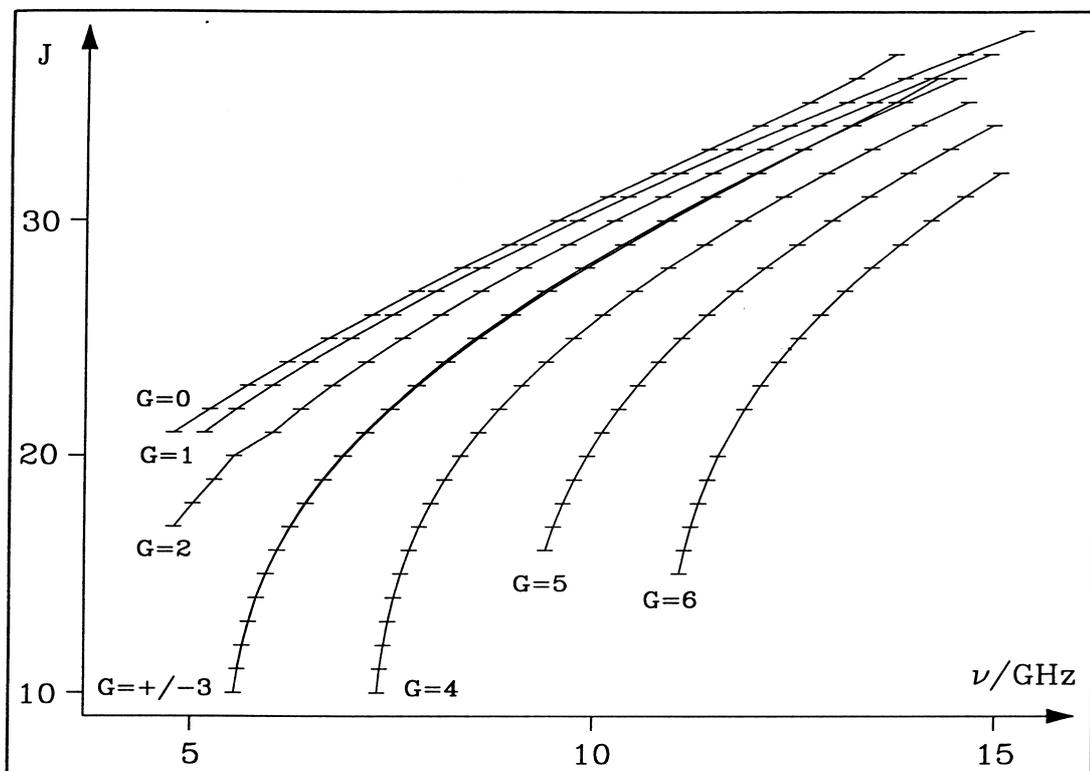


Abb. 3-9: Fortrat Diagramm der direkten l -Typ Resonanzübergänge von $\text{AsF}_3, v_4 = 1$, im Bereich von 4.5 – 15 GHz. Die Messungen wurden bei 260 K und mit ca. 2 mTorr durchgeführt.

Da der Wert für $|C_4 - B_4 - (C\zeta^z)_4|$ klein ist, sind die Resonanzübergänge im Millimeterbereich stark und konnten, wie die vorangegangene Abbildung zeigt, für verschiedene G -Werte (0 – 6) beobachtet werden. Die Aufspaltung der $G = \pm 3$ Resonanzübergänge wird bei hohen J -Werten durch eine $\Delta g = 3$ Resonanz und bei niedrigeren J -Werten durch die (2,-4)-Resonanz hervorgerufen. Die $G = \pm 3$ Übergänge verbinden die Niveaus $k\ell = -2$ und $k\ell = 4$. Anhand der Auftragung der reduzierten Energien des $\nu_4 = 1$ Zustandes läßt sich das Auftreten einer $\Delta g = 3$ Resonanz zeigen. Man erkennt deutlich eine Kreuzung der A⁻-Komponenten von $k\ell = 1$ und $k\ell = 4$ bei $J(J+1) \cong 1450$. Als Folge verschieben sich die $G = +3$ Übergänge für $J > 30$ zu niedrigen Wellenzahlen.

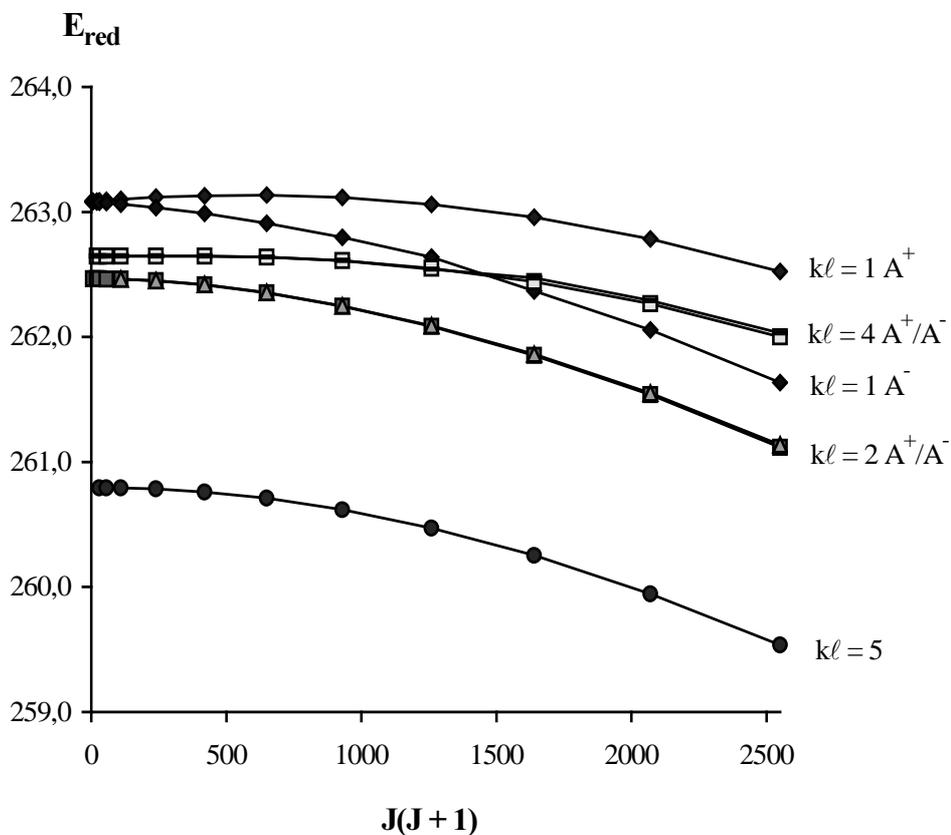


Abb. 3-10: Reduzierte Energien des $\nu_4 = 1$ Zustandes von AsF₃.

Für die beiden Komponenten des $k\ell = -2$ Niveaus ist keine deutliche Aufspaltung sichtbar. Dieses wird vom IR-Spektrum bestätigt, für die ^PP₃-Übergänge wird keine A₁/A₂-Aufspaltung beobachtet.

Betrachtet man den Bereich der vorhandenen Kreuzung etwas genauer (Abb. 3-11), so stellt man fest, daß diese zwischen $J' = 38$ und 39 stattfindet. Bei den Millimeterwellenübergängen werden anstatt ^QR₁(38) und ^QR₄(38) die verbotenen Übergänge ^{*}T_R₁(38) bzw. ^{*}N_R₄(38) erhalten.

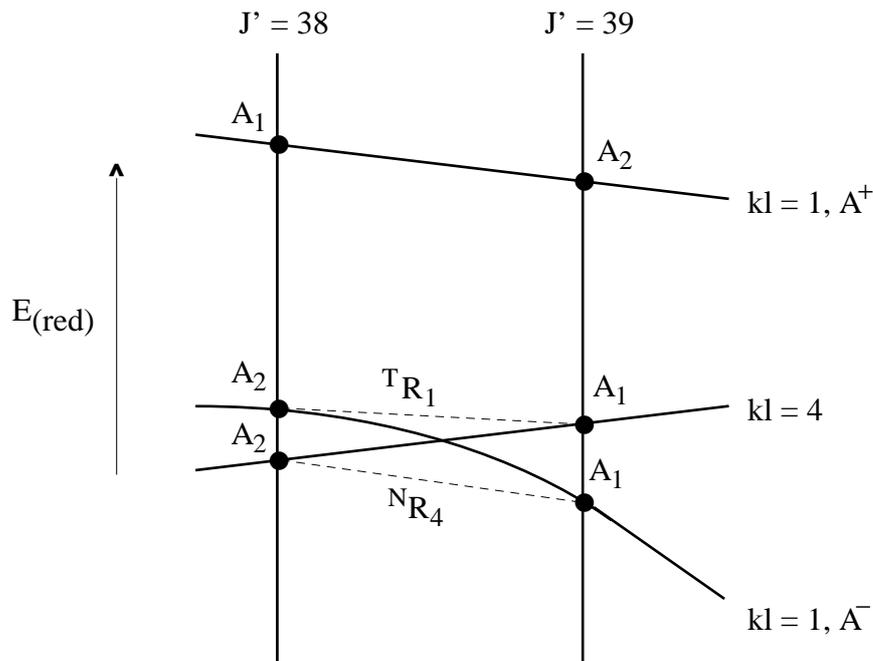


Abb. 3-11: Bereich der Kreuzung im $\nu_4 = 1$ Zustand von AsF_3 mit eingezeichneten Rotationsübergängen.

3.5.2.1 Reduktion des effektiven Hamiltonoperators

Aus der Literatur [14, 64, 73, 74] ist bekannt, daß ein isolierter $\nu_t = 1$ Zustand mit verschiedenen, äquivalenten Parametersätzen (Modellen), welche sich aus der Reduktion des effektiven Hamiltonoperators ableiten, beschrieben werden kann.

Der effektive Hamiltonoperator H_{eff} für einen isolierten $\nu_t = 1$ Zustand eines C_{3v} -Moleküles kann als die Summe aller Schwingungs-Rotationsterme H_{mn} ²⁷ geschrieben werden:

$$H_{eff} = \sum_{m,n} H_{mn} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Bei H_{eff} handelt es sich um einen zweideutigen Hamiltonoperator, an dem sich eine Einheitstransformation durchführen läßt, bei der sich die Eigenwerte nicht ändern, wohl aber die Koeffizienten der Terme H_{mn} :

$$\tilde{H}_{mn} = e^{iS} H_{mn} e^{-iS} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

²⁷Die Ausdrücke für die Terme H_{mn} sind in der Tabelle 1 bei Watson et al. [73] angegeben.

Der Operator S muß folgende Bedingungen erfüllen:

- ♦ hermitisch sein,
- ♦ totalsymmetrisch bezüglich der Punktgruppe sein,
- ♦ diagonal bezüglich v_t sein und
- ♦ bei Zeitumkehrung das Vorzeichen wechseln.

Diese Operatoren sind in Lit. [73] Tabelle 2 aufgeführt. Da der Operator S als weitere Anforderung sehr klein sein muß, kann die Exponentialfunktion auch in der folgenden Form geschrieben werden:

$$e^{\pm iS} = 1 \pm iS - \frac{1}{2} S^2 + \dots \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Für die Transformation der Hamiltonoperatoren folgt:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{mn} = H_{mn} + [iS, H_{mn}] + \frac{1}{2} [iS, [iS, H_{mn}]] \\ + \frac{1}{6} [iS, [iS, [iS, H_{mn}]]] + \dots \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Durch die Transformation der Hamiltonoperatoren H_{mn} erhält man eine Vielzahl von Gleichungen, welche die transformierten Parameter (durch Tilde gekennzeichnet) mit den nicht reduzierten Parametern über Koeffizienten verbinden. Die Molekülparameter zerfallen in zwei Gruppen. Die eine enthält Parameter, die sich durch die Transformation nicht oder nur geringfügig ändern und eine zweite, die Parameter enthält, welche durch die Transformation verändert werden. Diese Änderungen liegen in der Größenordnung der Parameter.

Für die $\Delta g = 3$ Resonanzen gilt:

$$\tilde{r} = r + \frac{1}{2} Fs \quad (\text{Gl. 3-5})$$

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon - 3(C - B)t \quad (\text{Gl. 3-6})$$

$$\tilde{d}_t = d_t + 2q_t s - 6C\zeta^z t \quad (\text{Gl. 3-7})$$

mit: $F = C - B + 2C\zeta^z \quad (\text{Gl. 3-8})$

Die Koeffizienten s und t sind freie Transformationsparameter, die bestimmt werden können, indem man Molekülparametern den Wert null zuweist. Um starke Korrelationen zu vermeiden, sollte der reduzierte Hamiltonoperator von den drei $\Delta g = 3$ Resonanzen immer nur eine enthalten.

a) *Q-Reduktion* (A-Reduktion)

Bei diesem Modell sollten folgende Parameter festgehalten werden:

$$\tilde{r} = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{\varepsilon} = 0 \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Aus (3-5) und (3-6) folgt:

$$s^Q = -2r / F \quad (\text{Gl. 3-10})$$

$$t^Q = \frac{\varepsilon}{3(C - B)} \quad (\text{Gl. 3-11})$$

Diese beiden Gleichungen, in (3-7) eingesetzt, ergeben die physikalische Bedeutung des gefitteten Parameters \tilde{d}_t :

$$d_t^Q = d_t - \frac{4q_t r}{F} - \frac{2C\zeta^z}{(C - B)} \varepsilon \quad (\text{Gl. 3-12})$$

Die *Q-Reduktion* sollte für Zustände, bei denen F einen sehr kleinen Wert annimmt, nicht angewendet werden, da s_Q ansonsten sehr groß wird. Ein solcher Fall tritt bei der v_6 Bande von CDF_3 auf [74]. Hier ist es besser, die *D-Reduktion* anzuwenden.

b) *D-Reduktion* (B-Reduktion)

Folgende Parameter des reduzierten Hamiltonoperators werden auf null festgehalten:

$$\tilde{d}_t = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{\varepsilon} = 0 \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Aus (3-7) und (3-6) folgt:

$$s^D = -\frac{1}{2q_t} \left(d_t + 6C\zeta^z t^D \right) \quad (\text{Gl. 3-14})$$

$$t^D = \frac{\varepsilon}{3(C - B)} \quad (\text{Gl. 3-15})$$

Eingesetzt in (3-5) ergibt dies:

$$r^D = r - \frac{F}{4q_t} \left(d_t - \frac{2C\zeta^z}{(C - B)} \varepsilon \right) \quad (\text{Gl. 3-16})$$

Diese Reduktion führt zu inkorrekten Ergebnissen für Zustände, bei denen q_t sehr klein ist, da s_D dann sehr große Werte annimmt. Ein Beispiel ist die v_5 Schwingung von CDF_3 [75].

c) *QD-Reduktion*

Der Diskussion zur Bestimmung der Koeffizienten nach ist neben den beiden erwähnten Reduktionen eine dritte möglich, die in der aktuellen Literatur [76, 77] beschrieben wird:

$$\tilde{r} = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{d}_t = 0 \quad (\text{Gl. 3-17})$$

Mit (3-5) und (3-7) erhält man:

$$s^{QD} = -2r / F \quad (\text{Gl. 3-18})$$

$$t^{QD} = \frac{1}{6C\zeta^z} (d_t + 2q_t s^{QD}) \quad (\text{Gl. 3-19})$$

Durch Einsetzen in (3-6) folgt:

$$\varepsilon^{QD} = \varepsilon - \frac{(C-B)}{2C\zeta^z} \left(d_t - \frac{4q_t r}{F} \right) \quad (\text{Gl. 3-20})$$

Diese Reduktion ist eine Alternative für isolierte $v_t = 1$ Zustände von nahezu sphärischen Kreiselmolekülen. Da für $\tilde{\varepsilon} = 0$ die Reduktionen Q und D zu sehr hohen Werten des Transformationsparameters t führen, können diese nicht angewendet werden.

3.5.2.2 Beschreibung des $v_4 = 1$ Zustandes mit Parametersätzen verschiedener, äquivalenter Reduktionen des Rotations-Schwingungs-Hamiltonians

Da es sich bei dem AsF₃ Molekül nicht um einen Fall wie den zuletzt beschriebenen eines sphärischen Kreiselmoleküles handelt, wurden die Q - und D -Reduktionen angewendet, um den Datensatz zu fitten. Der Parametersatz der Q -Reduktion enthält als Resonanzterme die $\ell(2, 2)$ -Schwingungsresonanz, die $(0, 3)$ und $(0, 6)$ k -Typ Resonanzen, sowie die $\ell(2, -4)$ -Resonanz. In der D -Reduktion wurden die $(2, 2)$, $(2, -1)$, $(2, -4)$ ℓ -Typ und $(0, 6)$ k -Typ Resonanzen gefittet. Für beide Reduktionen wurden zwei verschiedene Fits gemacht. In den Modellen A1 und B1 ist der Resonanzterm w_t auf dem h_3 Grundzustandswert festgehalten, wobei insgesamt 20 Parameter bestimmt wurden. Die Modelle A2 und B2 enthalten 21 Fitparameter, da w_t frei iteriert wurde.

Als unterer Zustand wurde wie bei der Schwingung v_2 der in Tabelle 3-3 angegebene Grundzustand verwendet, mit der Ausnahme des C_0 Wertes. Aufgrund der Kreuzung von Niveaus mit $\Delta(k - \ell) = 3$ und der genauen Informationen bezüglich dieser Niveaus durch die Rotationsübergänge (speziell die ℓ -Typ

Resonanzübergänge beschreiben die $k\ell$ -Niveaus mit niedrigem K -Wert sehr exakt) konnte die z -axiale Rotationskonstante präzise bestimmt werden. Die Korrekturterme $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ konnten jedoch nicht ermittelt werden, da die beobachtete Kreuzung bei zu niedrigen K -Werten liegt.

Den Parametern des angeregten Zustandes H_J , H_{JK} und H_{KJ} wurden die Grundzustandswerte zugewiesen und H_K auf null gesetzt. Da nach [73] ein weiterer Term höherer Ordnung, i.e. q_K , η_{JJ} , η_{JK} oder η_{KK} festgehalten werden muß, wurde im Modell B η_{JK} auf null gesetzt, da dieser Parameter zudem nicht eindeutig bestimmt werden konnte. In den Modellen A₁ und A₂ konnte aufgrund starker Korrelationen der Parameter q_K nicht bestimmt werden. Für diesen Parameter wurde jedoch nicht der Wert null angenommen, sondern ein Wert, der sich aus den mathematischen Beziehungen (Gl. 3-26, siehe dort) zwischen den beiden Reduktionen ergab.

Wie die nachfolgende Tabelle 3-10 zeigt, konnten die Übergänge aus den beobachteten Spektren durch beide Modelle mit sehr guten Standardabweichungen gefittet werden, wobei die Q -Reduktion etwas niedrigere Fehler liefert als die D -Reduktion. In der letzteren wird ein ähnlich guter Fit nur dann erreicht, wenn auch der Parameter w_t gefittet wird. Er nimmt dabei einen Wert an, der ~62% vom Grundzustandswert h_3 beträgt. Da w_t nicht nur auf ein Niveau des angeregten Zustandes anspricht, wie h_3 auf das $K = 3$ Niveau des Grundzustandes, ist der niedrigere Wert aufgrund von Resonanzeffekten zu verstehen. Im Modell B2 scheint es, als würde w_t Beiträge verschiedener Wechselwirkungen absorbieren.

Die ℓ -Typ, $\Delta J = 0$ Resonanzübergänge konnten auch alleine gefittet werden, wobei 16 Parameter iteriert wurden. Dabei wurde eine Standardabweichung von $\sigma = 0.061 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Vergleicht man diesen Wert mit den Werten in der letzten Reihe von Tabelle 3-10, in der man die Standardabweichung der ℓ -Typ Resonanzübergänge findet, die mit den aus den gesamten Daten bestimmten Parametern erhalten wurden, so erkennt man, daß durch die IR-Daten der Fehler der ℓ -Typ Resonanzübergänge vergrößert wird. Dennoch konnten durch den gemeinsamen Fit C_0 erstmals experimentell präzise bestimmt, das Bandenzentrum erhalten und auch höhere J - und K -abhängige Terme bestimmt werden. Der Parameter C_0 ist jedoch nicht völlig unabhängig von dem gewählten Modell und den Ausgangsparametern, wodurch eine Schwankungsbreite von $\pm 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ resultiert. Aus diesem Grunde wurde für $C_0 = 0.137\,799\,2(5)$ der Mittelwert aus den Modellen A1, A2 und B2 gewählt, der in einer Fehlergrenze von 3σ alle ermittelten Werte einschließt. Mit dem neu ermittelten C_0 -Wert und dem bekannten B_0 -Wert läßt sich, wie später gezeigt wird, die Grundzustandsstruktur von AsF_3 aus zwei Parametern berechnen.

	A1 <i>Q-Reduktion</i>	A2	B1 <i>D-Reduktion</i>	B2
v^0	262.994 205(18)	262.994 205(18)	262.994 198(19)	262.994 199(18)
C_4	0.137 529 93(14)	0.137 529 38(21)	0.137 534 53(15)	0.137 532 93(21)
B_4	0.196 111 264(29)	0.196 111 258(29)	0.196 109 637(30)	0.196 109 620(29)
$C\zeta^z$	-0.073 736 48(14)	-0.073 737 02(21)	-0.073 736 01(15)	-0.073 737 59(21)
$D_J \times 10^6$	0.157 378(12)	0.157 374(12)	0.157 326(12)	0.157 317(12)
$D_{JK} \times 10^6$	-0.213 540(27)	-0.213 527(27)	-0.213 408(28)	-0.213 375(27)
$D_K \times 10^6$	0.113 946(30)	0.113 937(30)	0.114 041(31)	0.114 018(30)
$\eta_J \times 10^6$	-0.813 94(8)	-0.813 92(8)	-4.131 29(22)	-4.132 99(27)
$\eta_K \times 10^6$	0.756 63(42)	0.756 66(41)	4.076 70(49)	4.078 5(5)
$H_J \times 10^{12}$	0.353 54fix	0.353 54fix	0.353 54fix	0.353 54fix
$H_{JK} \times 10^{12}$	-1.411fix	-1.411fix	-1.411fix	-1.411fix
$H_{KJ} \times 10^{12}$	2.031fix	2.031fix	2.031fix	2.031fix
H_{KK}	0.0fix	0.0fix	0.0fix	0.0fx
$\eta_{JJ} \times 10^{12}$	-48.89(5)	-49.69(5)	82.0(2)	82.7(2)
$\eta_{JK} \times 10^{12}$	93.8(4)	95.3(4)	0.0fix	0.0fix
$\eta_{KK} \times 10^{12}$	-49.6(5)	-50.2(5)	-88.2(3)	-88.9(3)
$q \times 10^3$	0.346 486 32(39)	0.346 486 17(39)	0.346 482 09(40)	0.346 482 13(39)
$q_J \times 10^9$	-3.052 5(8)	-3.052 9(8)	-0.258 0(8)	-0.257 4(8)
$q_{JJ} \times 10^{15}$	6.45(39)	6.64(39)	-44.18(42)	-44.92(43)
$q_K \times 10^9$	10.56fix	10.70fix	9.16(5)	9.30(5)
$r \times 10^3$	0.0fix	0.0fix	0.292 317(9)	0.292 398(12)
$r_J \times 10^9$	0.0fix	0.0fix	-7.680(9)	-7.744(11)
$d \times 10^6$	-0.491 888(16)	-0.491 932(20)	0.0fix	0.0fix
$d_J \times 10^{12}$	1.986(14)	2.023(18)	0.0fix	0.0fix
$t \times 10^9$	-3.872 5(4)	-3.872 8(5)	-6.663 6(5)	-6.665 9(6)
$t_J \times 10^{15}$	35.7(4)	40.0(4)	84.5(5)	86.6(5)
$w \times 10^{15}$	-20.267fix	-17.7(7)	-20.267fix	-12.6(8)
C_0	0.137 799 58(15)	0.137 799 03(21)	0.137 800 84(16)	0.137 799 23(21)
$D_{K,0} \times 10^6$	0.11fix	0.11fix	0.11fix	0.11fix
$\sigma(\text{Fit, IR}) \times 10^3$	0.311	0.310	0.323	0.313
$\sigma(\text{Fit, mw + mmw}) \times 10^6$	0.186	0.178	0.233	0.188
$\sigma(\text{Fit, mw}) \times 10^6$	0.092	0.080	0.167	0.100

Tabelle 3-10: Parameter des $v_4 = 1$ Zustandes von AsF_3 [cm^{-1}]

Um die Äquivalenz der beiden Modelle zu überprüfen, lassen sich zwischen den Fitparametern Beziehungen aufstellen [73, 74, 71, 72, 62], die aus der Theorie des reduzierten Hamiltonoperators hervorgehen. Im Folgenden sind die Parameter, welche durch die Reduktionen beeinflusst werden, mit hochgestellten Q und D gekennzeichnet, während die Parameter, die nicht verändert werden, nicht gekennzeichnet sind. Aus Gl. 3-21 geht hervor, daß sich r^D mit Hilfe von F und q_t aus d_t^Q errechnen läßt:

$$r^D = \frac{F d_t^Q}{q_t} \quad (\text{Gl. 3-21})$$

F ist vom Modell unabhängig und läßt sich nach Gl. 3-8 mit den Parametern aus A2/B2 zu -0.206 056/-0.206 052 berechnen. Wie sich aus Tabelle 3-10 entnehmen läßt, ist q_t ebenfalls vom Modell unabhängig. Aus Gleichung 3-21 lassen sich auch die relativen Vorzeichen der Terme d_t und r ableiten. Da $F/q_t < 0$ ist, müssen die Vorzeichen von d_t und r verschieden sein. Die Bestimmung der absoluten Vorzeichen ist nicht möglich.

Für die Terme, welche die Rotationsabhängigkeit der z -Corioliskonstanten ζ^z beschreiben, gilt:

$$\eta_{IJ}^D - \eta_{IJ}^Q = -(\eta_{IK}^D - \eta_{IK}^Q) = \frac{8F(d_t^Q)^2}{(q_t)^2} = \frac{8(r^D)^2}{F} \quad (\text{Gl. 3-22})$$

$$\eta_{IJ}^Q + \eta_{IK}^Q = \eta_{IJ}^D + \eta_{IK}^D \quad (\text{Gl. 3-23})$$

Für Terme höherer Ordnung wurden weitere Relationen erst empirisch aufgestellt [71, 72, 78] und später durch eine Erweiterung der Reduktionstheorie [73, 77] auch theoretisch abgeleitet. Diese Relationen lauten:

$$-(\eta_{IJJ}^D - \eta_{IJJ}^Q) = (\eta_{IJK}^D - \eta_{IJK}^Q) + (\eta_{IKK}^D - \eta_{IKK}^Q) \quad (\text{Gl. 3-24})$$

$$\begin{aligned} & (\eta_{IJJ}^D - \eta_{IJJ}^Q) - (\eta_{IKK}^D - \eta_{IKK}^Q) \\ & = 8P r_J^D + 2P^2(\eta_J + \eta_K + D_{JK} + 2D_K) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3-25})$$

und

$$\begin{aligned} -\left(t_t^D - t_t^Q\right) &= \left(q_{t,J}^D - q_{t,J}^Q\right) \\ &= -2\left(q_{t,K}^D - q_{t,K}^Q\right) = 4 \frac{q_t \left(r^D\right)^2}{F^2} = 4 \frac{\left(d_t^Q\right)^2}{q_t} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 3-26})$$

mit:

$$P = \frac{2d_t^Q}{q_t} = \frac{2r^D}{F} \quad (\text{Gl. 3-27})$$

Eine weitere, bis heute nur empirisch gefundene Beziehung lautet:

$$\left(t_{t,J}^D - t_{t,J}^Q\right) = -\left(q_{t,JJ}^D - q_{t,JJ}^Q\right) \quad (\text{Gl. 3-28})$$

Die nachfolgende Tabelle zeigt auf, daß die beschriebenen Beziehungen zwischen den beiden Reduktionen durch das Experiment nahezu perfekt erfüllt sind. Zur Überprüfung der Relationen zwischen den Modellen wurden die Modelle A2 und B2 verwendet.

$\eta_{tJ}^D - \eta_{tJ}^Q$	$-3.319\ 1(3) \times 10^{-6}$
$\eta_{tK}^D - \eta_{tK}^Q$	$3.321\ 9(7) \times 10^{-6}$
$\eta_{tJ}^Q + \eta_{tK}^Q$	$-5.73(5) \times 10^{-8}$
$\eta_{tJ}^D + \eta_{tK}^D$	$-5.45(8) \times 10^{-8}$
$\eta_{tJJ}^D - \eta_{tJJ}^Q$	$1.323\ 5(25) \times 10^{-10}$
$(\eta_{tJK}^D - \eta_{tJK}^Q) + (\eta_{tKK}^D - \eta_{tKK}^Q)$	$-1.340(8) \times 10^{-10}$
$(\eta_{tJJ}^D - \eta_{tJJ}^Q) - (\eta_{tKK}^D - \eta_{tKK}^Q)$	$1.711(10) \times 10^{-10}$
$(\eta_{tJJ}^D - \eta_{tJJ}^Q) - (\eta_{tKK}^D - \eta_{tKK}^Q)^{(a)}$	$1.752(21) \times 10^{-10}$
$r_t^{D(b)}$	$2.923\ 98(12) \times 10^{-4}$
$r_t^{D(c)}$	$2.921\ 59(12) \times 10^{-4}$
$r_t^{D(d)}$	$\pm 2.921\ 88(13) \times 10^{-4}$
$d_t^{Q(b)}$	$-4.919\ 34(20) \times 10^{-7}$
$d_t^{Q(d)}$	$\pm 4.919\ 8(8) \times 10^{-7}$
$t_t^D - t_t^Q$	$-2.793\ 2(7) \times 10^{-9}$
$q_{J,t}^D - q_{J,t}^Q$	$2.795\ 5(11) \times 10^{-9}$
$2(q_{K,t}^D - q_{K,t}^Q)$	-2.8×10^{-9} fix
$4 \frac{q_t \left(r^D\right)^2}{F^2}$	$2.790\ 7(10) \times 10^{-9}$
$4 \frac{\left(d_t^Q\right)^2}{q_t}$	$2.793\ 7(9) \times 10^{-9}$
$q_{JJ,t}^D - q_{JJ,t}^Q$	$-5.16(6) \times 10^{-14}$
$t_{J,t}^D - t_{J,t}^Q$	$5.07(7) \times 10^{-14}$

^aBerechnet nach der rechten Seite von Gl. 3-25. ^bExperimenteller Wert. ^cBerechneter Wert nach Gl. 3-21. ^dBerechneter Wert nach Gl. (3-22).

Tabelle 3-11: Demonstration der Äquivalenz der Parametersätze für den $\nu_4 = 1$ Zustand von AsF_3 (in cm^{-1})

3.6 Der ν_1/ν_3 Bereich von AsF₃

Um von AsF₃ die Struktur im Gleichgewicht zu erhalten, benötigt man die Kenntnis sämtlicher α -Werte aller Grundschwingungen. Aus diesem Grund wurden die ν_1 und ν_3 Banden ebenfalls analysiert. Zudem deutet das Spektrum der ν_3 Bande auf Störungen hin, welche sich nach einem Anfitzen und der Berechnung von reduzierten Energien als $\Delta g = 3$ Resonanzen herausstellten. Damit erwies sich die Bande als geeignet, den aus der ν_4 Analyse ermittelten C_0 -Wert durch ein anderes Modell zu überprüfen. Gemäß *ab initio* Berechnungen [57] sind ν_1 und ν_3 , welche 38 cm^{-1} voneinander entfernt liegen, durch eine Coriolis- x,y -Resonanz ($\zeta_{1,3}^y = -0.225$) gekoppelt, was jedoch nur globale Effekte verursacht. Aus diesem Grund wurden die Banden gemeinsam analysiert. Die Daten konnten aber auch ohne Corioliskopplung mit effektiven Parametern gefittet werden. Da für die $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ Zustände bereits Rotationslinien vermessen worden waren [46] und noch weitere mw-Übergänge für höhere J -Werte hinzugefügt wurden, konnte eine kombinierte Analyse durchgeführt werden.

3.6.1 Beschreibung der Banden

Das Infrarot-Spektrum von AsF₃ im ν_1/ν_3 Bereich ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Die Banden sind intensiv und zeigen das typische Aussehen einer Parallelbande mit starken Q-Zweigen nahe 740 cm^{-1} bzw. einer auf den ersten Blick unstrukturierten Senkrechtbande, welche als dichte Überlagerung von Absorptionslinien erscheint, mit einem breiten Zentrum um 705 cm^{-1} .

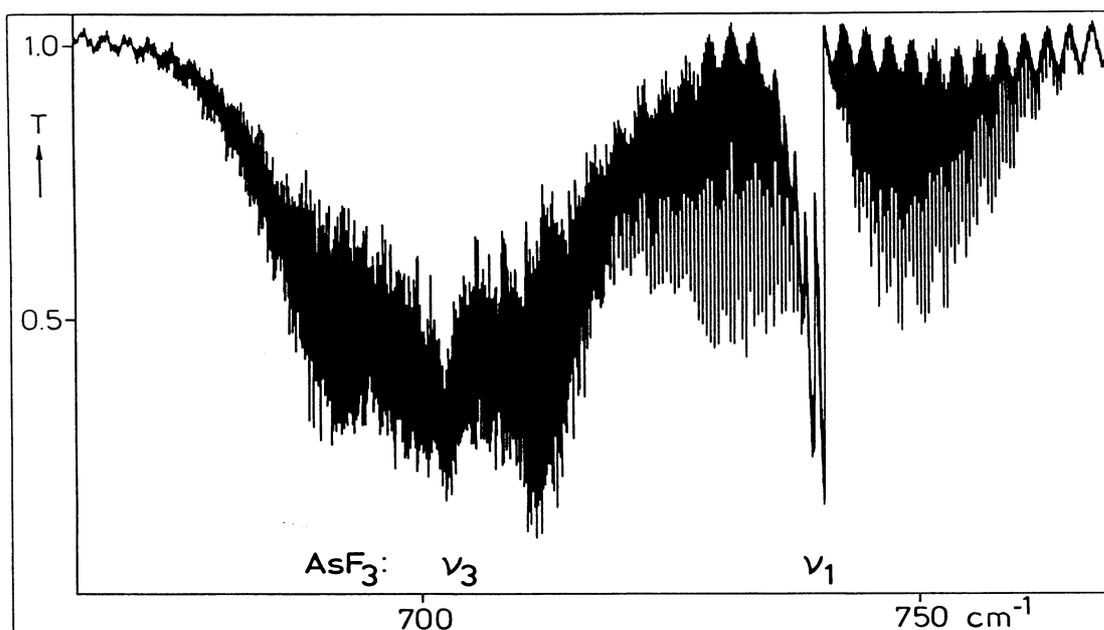


Abb. 3-12: Übersichtsspektrum von AsF₃ in der ν_1/ν_3 Region.

Die ν_1 Bande bildet im P- und R-Zweig kompakte J -Cluster (Abb. 3-13), die zu kleineren Wellenzahlen laufen. Die J -Cluster sind in die einzelnen K -Komponenten für $K'' \geq 6$ aufgelöst und wurden unter Berücksichtigung der bekannten Kernspinstatistik zugeordnet. Der Abstand der J -Cluster beträgt $2B$, und da der Ausdruck $(B_0 - B_1)$ positiv ist, nähern sich die Cluster im R-Zweig mit steigendem J -Wert an, während die Separation im P-Zweig mit J größer wird. Die Cluster konnten bis $J'' = 76$ und $K = 45$ verfolgt werden. Im Bereich des Q-Zweiges beträgt $K_{\max} = 60$.

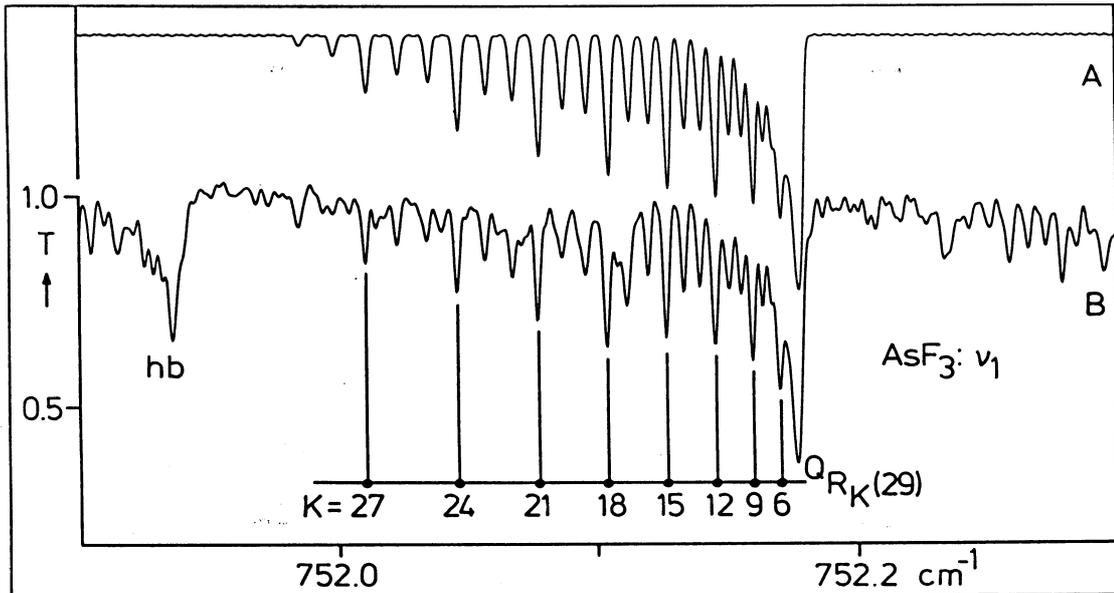


Abb. 3-13: Darstellung des $Q_{R_K(29)}$ -Clusters von ν_1 . A: Simuliertes Spektrum. B: Experimentelles Spektrum mit K -Zuordnung. Mit hb sind die Übergänge einer heißen Bande gekennzeichnet.

Eine nähere Betrachtung der ν_1 Bande zeigt die Anwesenheit weiterer Bandensysteme mit P,Q,R-Struktur, die von heißen Banden mit $\nu_4 = 1, 2$ und $\nu_2 = 1$ als unteren Zuständen stammen. Aus dem Bereich der Q-Zweige erhält man zahlreiche Informationen über die heißen Banden von ν_1 . Dieser ist in der folgenden Abbildung im mittleren Teil dargestellt. Um den Bereich der Q-Zweige besser aufschlüsseln zu können, wurde das Interferogramm mit einer Auflösung von 0.15 cm^{-1} transformiert, wodurch die Rotationsfeinstruktur unterdrückt wurde.

heiße Bande	τ	I [%]	heiße Bande	τ	I [%]
$(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$	2	50	$(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$	1	17
$(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$	3	19	$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$	2	9
$(\nu_1 + 3\nu_4) - 3\nu_4$	4	6			

Tabelle 3-12: Relative Intensitäten bei 273 K der heißen Banden von ν_1

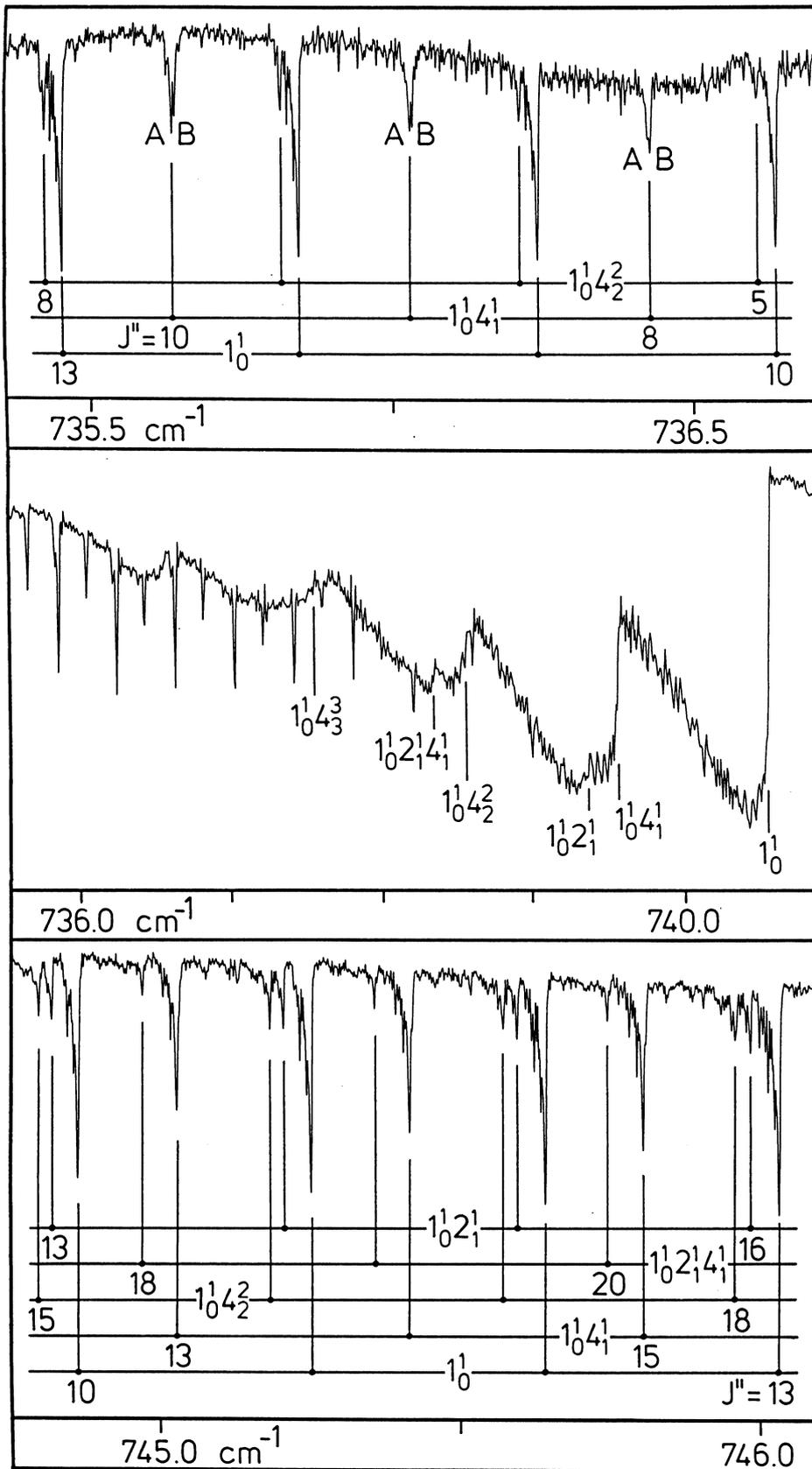


Abb. 3-14: Detail aus dem P- (oberer Teil), Q- (mittlerer Teil) und R- (unterer Teil) Zweig der ν_1 Bande. Gekennzeichnet sind heiße Banden mit der J -Zuordnung der Cluster. A und B kennzeichnen im oberen Teil die beiden Komponenten ($\ell = -1$ und $\ell = +1$) von $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$.

Eine Betrachtung des Bereiches der Q-Zweige zeigt, daß die berechneten relativen Intensitäten in Übereinstimmung mit der Beobachtung stehen. Offensichtlich fallen die Q-Zweige der verschiedenen Komponenten der heißen Banden $(\nu_1 + n\nu_{\ell}) - n\nu_{\ell}$ zufällig zusammen, was ein Indiz für kleine g_{ij} Werte ist. Die Abbildung zeigt weiter, daß sämtliche Q-Zweige eine scharfe Kante bei höheren Wellenzahlen besitzen und außerdem sehr schmal sind, was in dem kleinen Wert von $-(B' - B'' - C' + C'')$ zum Ausdruck kommt. Alle heißen Banden haben negative Anharmonizitätskonstanten und liegen somit relativ zur kalten Bande bei kleineren Wellenzahlen.

Die heiße Bande $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ zeigt die Clusterstruktur der ν_1 . Im R-Zweig findet man ${}^Q\text{R}(J'')$ -Cluster bis $J'' \leq 20$. Für höhere J -Werte werden die Cluster durch die kalte Bande überlagert. Im P-Bereich überlagern die Cluster erst mit der heißen Bande $(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$ und dann mit der kalten Bande. Somit erhält man für diese heiße Bande nur Informationen aus dem R-Zweig, in dem die ${}^Q\text{R}_K(J)$ -Cluster für die K -Komponenten mit $K'' = 0 - 5$ nicht aufgelöst sind, wohl aber einige Linien mit $K'' = 6 - 9$ zugeordnet werden konnten.

$(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ ist vom BIPARA Typ und aus zwei Komponenten $\ell = -1 \rightarrow \ell = -1$ und $\ell = +1 \rightarrow \ell = +1$ zusammengesetzt. Wie schon bei der heißen Bande $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_4$ beschrieben, ist das eine Folge aus den unterschiedlichen $C\zeta^z$ -Werten der Zustände $\nu_4 = 1$ und $\nu_1 = \nu_4 = 1$, wobei über den letzteren noch keine Studien vorliegen. Das Aussehen der heißen Bande ist ähnlich dem von $\nu_2 + \nu_4$. Im R-Zweig überlagern die Systeme $\ell = +1$ und $\ell = -1$, und man erhält eine unaufgelöste K -Struktur der J -Cluster (Abb. 3-14 unten), während im P-Zweig mit steigendem J eine Separation der beiden Komponenten stattfindet und man zwei Clusterköpfe erhält²⁸. In beiden Zweigen laufen die Cluster, wie auch die kalte Bande, zu niedrigeren Wellenzahlen, und speziell im P-Zweig beobachtet man die Kernspinstatistik stark, schwach, schwach, mit starken Linien für $K'' = 3p \pm 1$ entsprechend $\ell = +1$ und $\ell = -1$ ²⁹. Die J -, K - und ℓ -Zuordnung einzelner Linien war in Anbetracht der Situation, daß die Energiestruktur für den analysierten $\nu_4 = 1$ Zustand und vermutlich auch den $\nu_1 = \nu_4 = 1$ Zustand sehr komplex ist, nicht möglich.

Im P- und R-Zweig findet man weitere, in K unstrukturierte Clusterpeaks, die $(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$ zugeordnet werden konnten. Aus Überlegungen bezüglich der Intensität war es jedoch nicht möglich zu entscheiden, ob es sich hierbei um die $\ell = \pm 2$ Komponenten oder zusätzlich noch um die $\ell = 0$ Komponente handelt. Von

²⁸Diese sind in Abb. 3-14 (oben) mit A und B gekennzeichnet.

²⁹Die Situation ist im P-Zweig ähnlich der in Abb. 2-11, mit der Ausnahme, daß sich die K -Struktur in die entgegengesetzte Richtung entwickelt.

der heißen Bande ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$) - $\nu_2 - \nu_4$ konnten einige Peaks im R-Zweig zugeordnet werden. Von der heißen Bande ($\nu_1 + 3\nu_4$) - $3\nu_4$ wurde lediglich der Q-Zweig beobachtet.

Die Zuordnung einzelner Linien der ν_3 Bande stellte weitaus größere Probleme dar. Da das Spektrum sehr dicht ist, war auf ersten Augenschein keine charakteristische Struktur zu erkennen. Aus früheren experimentellen Untersuchungen [46, 42] sowie *ab initio* Berechnungen [57] wurde für ζ_3 ein Wert von ca. 0.23 vorausgesagt, wonach sich für die Separation der Subbanden $2[C(1 - \zeta_3) - B] = -0.18 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Somit sollten die Subbandenursprünge für die $\Delta K = +1$ Seite bei kleineren und die der $\Delta K = -1$ Seite bei höheren Wellenzahlen liegen. Zuerst konnten die Q-Zweige der $\Delta K = +1$ Subbanden lokalisiert werden und deren Zuordnung durch Bildung von Gscd's mit ^RR-Linien unter Berücksichtigung der Kernspinstatistik getroffen werden. Erste Linien mit $J'' = K''$ der ^RR- und ^PP-Serien erscheinen nur für mittlere und hohe K -Werte stärker. Die ^RQ- und ^PQ-Zweige sind breit und laufen zu niedrigeren Wellenzahlen, wobei die $K\Delta K$ -Zweige mit den folgenden ($K\Delta K + 1, +2$ und $+3$) überlagern (Abb. 3-15).

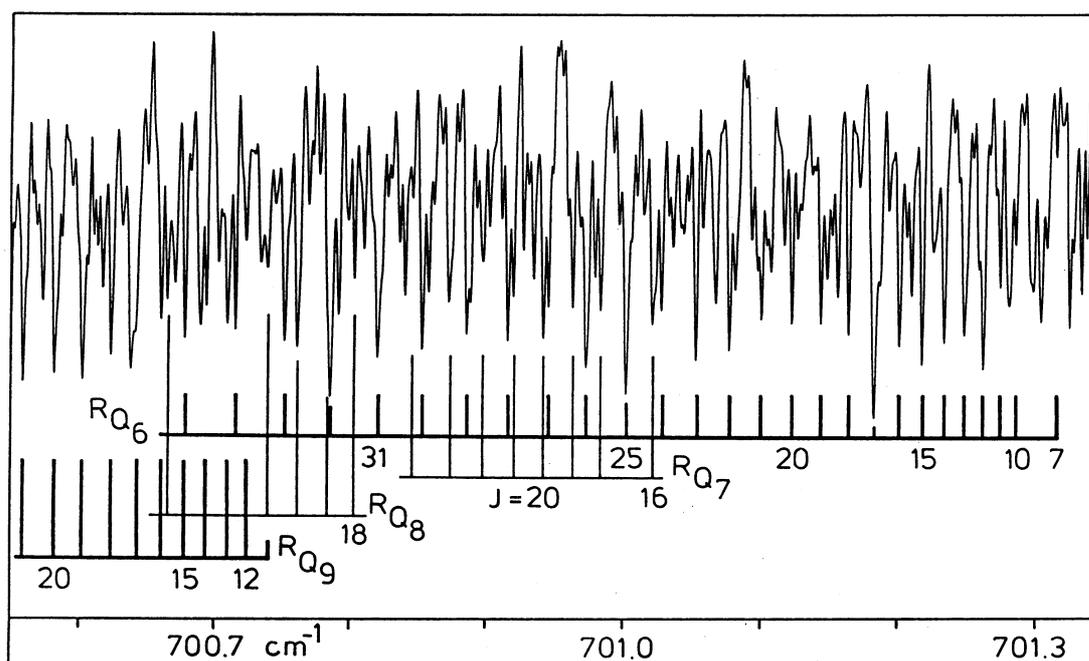


Abb. 3-15: Ausschnitt aus der ν_3 Bande von AsF₃. Gezeigt werden die ^RQ₆- bis ^RQ₉-Zweige mit eingezeichneter J -Zuordnung.

Die clusterartigen Q-Zweige wurden für Werte von $-30 \leq K\Delta K \leq +30$ und $J_{\max} = 40$ bis 50 beobachtet. Die zugehörigen ^RR- und ^PP-Linien wurden in beiden ΔK Bereichen bis $K'' = 66$ verfolgt. J_{\max} beträgt für kleine bis mittlere K -Werte 30 und 70 - 75 für große K -Werte. In der nachfolgenden Abbildung ist ein Ausschnitt des Spektrums mit ^PP-Linien dargestellt.

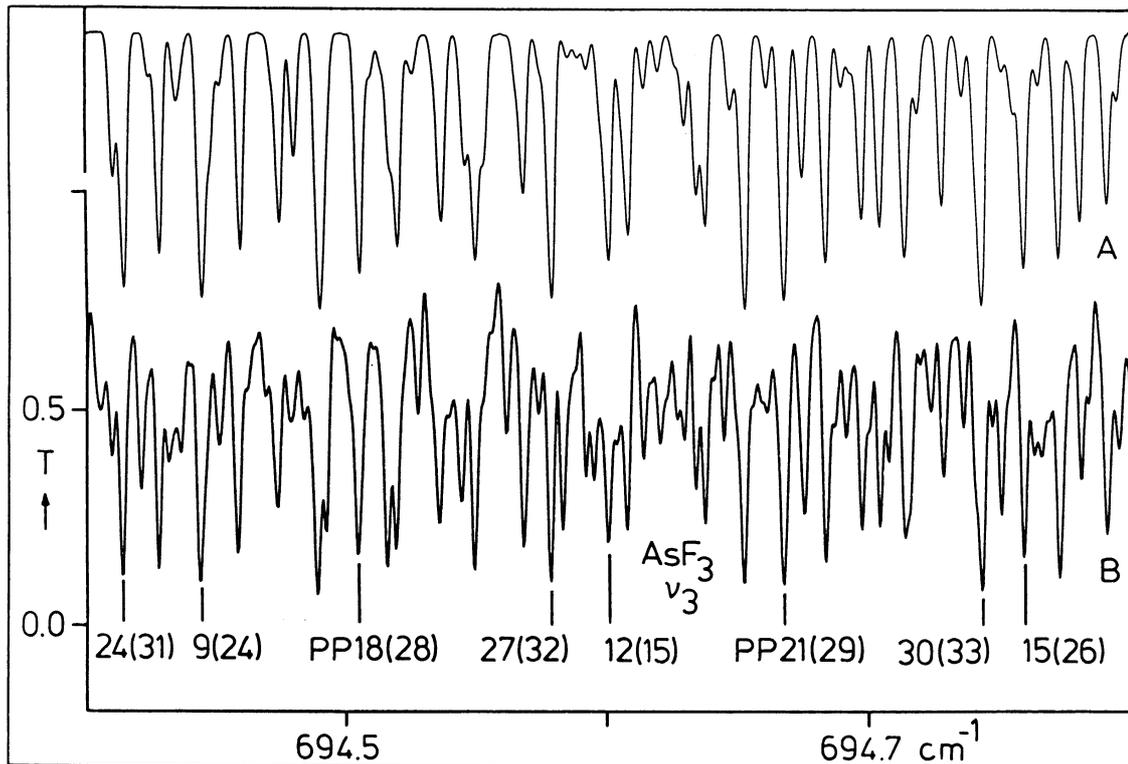


Abb. 3-16: Ausschnitt der ν_3 Bande von AsF_3 im $\Delta J = -1$ Bereich. A: Simuliertes Spektrum. B: Experimentelles Spektrum mit $K''(J'')$ Zuordnung von ${}^{\text{P}}\text{P}$ -Linien.

Im $\Delta J = -1$ Zweig treten zudem Crossterme ${}^{\text{R}}\text{P}$ auf, die für $K'' \leq 21$ eine für die Beobachtung ausreichende Intensität besitzen. Die ${}^{\text{P}}\text{R}_6$ -Serie konnte bis $J'' = 70$ verfolgt werden, was auf eine scheinbare Intensitätsstörung hindeutet. Von den Crosstermen ${}^{\text{P}}\text{R}$ wurden nur wenige Linien im $\Delta J = +1$ Zweig bis $K'' = 9$ und mittleren J -Werten gefunden. Es scheint, als zeigten die Energieniveaus, die von den $\Delta K = -1$ Subbanden erreicht werden, eine ausgeprägtere andere Energieniveaufolge für kleine K -Werte als für große K -Werte. Dafür spricht auch das Auftreten von aufgespaltenen ${}^{\text{P}}(\text{P},\text{Q},\text{R})_3$ -Linien für $J \geq 13$.

Zur Zuordnung der Subbanden mit niedrigen K -Werten waren mehrere Zyklen von Vorrechnungen und Zuordnung von Serien, zuerst mit höheren K -Werten, erforderlich. Für sehr hohe J - und K -Werte konnten zudem im Zuge der Analyse mehr und mehr „störungs-erlaubte“ Übergänge³⁰ vorausgesagt und identifiziert werden. Für die Vorhersagen der verbotenen Übergänge war die genaue Kenntnis der Rotationskonstante C_0 von entscheidender Bedeutung. Die beobachteten verbotenen Übergänge sind im P-Zweig vom Typ $*{}^{\text{O}}\text{P}_K$ und $*{}^{\text{S}}\text{R}_K$ im R-Zweig. Im Spektrum der ν_3 Bande von AsF_3 treten zwar noch zusätzliche Linien auf, jedoch war es wegen der Dichte des Spektrums nicht möglich, heiße Banden zu

³⁰Bei der Störung handelt es sich um eine r -Resonanz, wie später noch gezeigt wird.

lokalisieren. Insgesamt enthielt der Satz der Daten 2921 Übergänge der ν_1 Schwingung und 4131 Übergänge der ν_3 Schwingung, von denen 97 verbotene Übergänge waren.

3.6.2 Schwingungsanalyse der heißen Banden von ν_1

Alle beschriebenen heißen Banden, mit Ausnahme von $(\nu_1 + 3\nu_4) - 3\nu_4$, wurden durch einen Polynomfit nach Gl. 2-89 analysiert, wobei angenommen wurde, daß die Kanten der Cluster bzw. die Clusterköpfe $K'' = 0, 1$ oder 2 entsprechen.

Für die heiße Bande $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ wurde ein Polynomfit 3. Grades gemacht. Gleiches gilt für die beiden im P-Zweig beobachteten Komponenten der $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ Bande, die mit A und B gekennzeichnet sind. Diese wurden jeweils zusammen mit dem nicht aufgespaltenen Doppelmaximum im R-Bereich gefittet. Ein Polynomfit 2. Grades wurde für die heißen Banden $(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$ und $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$ durchgeführt, da nur eine geringe Anzahl von J -Werten zugänglich war und diese für beide Banden fast ausschließlich aus dem R-Zweig stammten.

Bande	$(\nu_1+\nu_2)-\nu_2$	$(\nu_1+\nu_4)-\nu_4$		$(\nu_1+2\nu_4)-2\nu_4$	$(\nu_1+\nu_2+\nu_4)$
		A ($\ell = +1$)	B ($\ell = -1$)		$-\nu_2-\nu_4$
a	739.358 3(2)	739.570 3(2)	739.571 5(2)	738.567 5(2)	738.351 9(2)
b	0.392 39(2)	0.392 20(1)	0.391 92(2)	0.392 15(2)	0.392 55(2)
$c \times 10^4$	-1.61(2)	-1.649(3)	-1.493(6)	-1.768(9)	-1.90(1)
$d \times 10^7$	-7.0(11)	-4.9(2)	-7.4(3)	-	-
$\sigma \times 10^4$	2.4	7.2	8.0	4.9	4.3
Zahl der Daten	20	60	51	27	15
abgeleitete Parameter					
ν^0	739.358 3	739.570 3	739.571 5	738.567 5	738.351 9
B''	0.196 28	0.196 18	0.196 04	0.196 16	0.196 37
$\alpha^B \times 10^4$	1.61	1.65	1.49	1.77	1.90
$D_J \times 10^7$	1.75 ^a	1.21 ^a	1.85 ^a	-	-

^aDie Werte entsprechen $\frac{1}{2}(D_J'' + D_J) \approx D_J$.

Tabelle 3-13: Koeffizienten des Polynomfits von heißen Banden der Schwingung ν_1 von AsF₃ (oben); abgeleitete Parameter nach Gl. 2-90 (unten) [cm⁻¹]

Der ermittelte untere B'' -Wert der $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ Bande steht in Einklang mit dem Anregungsparameter $B_2 = 0.196\,274\text{ cm}^{-1}$. Auch der α^B -Wert, der dem Wert $\alpha^B = 1.54 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ [46] der ν_1 Schwingung nahe kommen sollte, stimmt hiermit befriedigend überein.

In Anbetracht der Situation, daß der untere als auch der obere Zustand der heißen Bande $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ Störungseffekte aufweisen, und im R-Zweig der gleiche Peak für die beiden verschiedenen ℓ -Serien³¹ angenommen werden mußte, sind die aus den Koeffizienten des Polynomfits erhaltenen und gemittelten Parameter $B'' = 0.196\,11\text{ cm}^{-1}$ und $\alpha^B = 1.57 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ mit $B_4 = 0.196\,11\text{ cm}^{-1}$ bzw. α^B von ν_1 (s.o.) gut vergleichbar. Selbst die D_J -Werte liegen in der Größenordnung vom D_J' -Wert, wie später bei der Analyse von ν_1 gezeigt wird.

Unter der Annahme, daß die α^B -Werte sich additiv aus den Inkrementen zusammensetzen, errechnet man: $B_{44} = 0.196\,12\text{ cm}^{-1}$. Hiermit verglichen ist der erhaltene Wert, $B'' = 0.196\,16\text{ cm}^{-1}$ für $(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$, etwas zu hoch. Allerdings wurden auch nur J -Cluster im R-Zweig beobachtet und ein Polynomfit 2. Grades durchgeführt. Ähnliches gilt für $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$.

Betrachtet man die Werte für die Anharmonizitätskonstanten x_{14} , die mit dem Zentrum von $\nu_1 = 740.570\,76\text{ cm}^{-1}$ ermittelt wurden, so stellt man fest, daß für die Serie $(\nu_1 + n\nu_4)$, mit $n = 1, 2$ und 3 , trotz der Störung ein ν -unabhängiges, harmonisches Verhalten vorliegt. Ähnliches wurde bei den heißen Banden von ν_2 mit $n\nu_4$ festgestellt.

heiße Bande	$\nu_{\text{kalt}} - \nu_{\text{heiß}}$	x_{ij}	
$(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$	1.212 ^a	$-x_{12}$	$x_{12} = -1.212$
$(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ ^b	1.000 ^a	$-x_{14}$	$x_{14} = -1.000$
$(\nu_1 + 2\nu_4) - 2\nu_4$	2.003 ^a	$-2x_{14}$	$x_{14} = -1.002$
$(\nu_1 + 3\nu_4) - 3\nu_4$	3.02 ^c	$-3x_{14}$	$x_{14} = -1.01$
$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_2 - \nu_4$	2.219 ^a	$-x_{12} - x_{14}$	

^aPolynomfit. ^bMittelwert aus den Serien A und B. ^cQ-Zweig Kante.

Tabelle 3-14: Anharmonizitäten der heißen Banden von ν_1

Berechnet man abschließend $x_{12} + x_{14}$ aus den einzeln ermittelten Anharmonizitätskonstanten x_{12} und x_{14} , $-1.212 - 1.000 = -2.212\text{ cm}^{-1}$, so stimmt dieser Wert sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert von -2.219 cm^{-1} überein.

³¹Der K -Wert des Clusterpeaks war dabei nicht genau bekannt.

3.6.3 Analyse der $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ Zustände

Die coriolisgekoppelten Niveaus ν_1 und ν_3 gehören zu den Systemen, welche mit unterschiedlichen Reduktionen des Hamiltonoperators [14, 64] gemeinsam gefittet werden können. Diese unterschiedlichen Reduktionen³² resultieren aus den verschiedenen Transformationen des effektiven Hamiltonoperators und sollten äquivalent sein. Diese Äquivalenz läßt sich, wie später belegt wird, durch einfache Relationen zwischen spektroskopischen Parametern zeigen. Für das Modell I (Lobodenko et al. [64], LSPT Modell) gilt:

$$\tilde{q}_t = \tilde{d}_t = \tilde{\alpha}_{s,t}^{BB} = \tilde{B}\zeta_{s,t}^K = 0 \quad [\text{Gl. 3-29}]$$

Die zweite Reduktion (Modell II, nicht-LSPT Modell³³) enthält andere Wechselwirkungsparameter. Die Corioliskopplung wurde völlig eliminiert und q_t freigegeben. Ein ähnliches, jedoch nicht gleiches Modell wurde kürzlich in Lit. [79] als alternatives Modell zum LSPT Modell zur Analyse des ν_2/ν_5 Bandensystems von H₃Si³⁷Cl verwendet. Mit den Parametern beider Reduktionen wurden insgesamt 7239 Übergänge gefittet. Diese enthalten neben den IR-Daten der Schwingungen ν_1 und ν_3 auch Millimeterwellenlinien. Die Gewichtung der Daten wurde, wie bei ν_4 schon beschrieben, durchgeführt:

- ν_1 19 Millimeterwellenlinien aus Lit. [46] mit Gewicht 250
- 18 Millimeterwellenlinien mit $31 \leq J'' \leq 38$ aus Lit. [63] mit Gewicht 1000
- 2921 IR-Daten mit Gewicht 1
- ν_3 49 Millimeterwellenlinien aus Lit. [46] mit Gewicht 200 – 250
- 101 Millimeterwellenlinien mit $31 \leq J'' \leq 38$, Lit. [63], mit Gewicht 1000
- 4131 IR-Daten mit Gewicht 1

Überlagerte Infrarot-Linien sowie IR-Linien mit einer nicht systematischen Abweichung von mehr als $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ vom berechneten Wert wurden mit niedrigerem Gewicht 0.1 bzw. 0.01 berücksichtigt. Der Fit wurde mit dem Programm SYMTOPT durchgeführt.

Wie die folgende Abbildung der reduzierten Energien zeigt, liegt im $\nu_3 = 1$ Zustand eine $\Delta K = 1$, $\Delta \ell = -2$ (r -Resonanz) der Rotationsniveaus vor. Diese ermöglichte die erneute Bestimmung und Überprüfung von C_0 . Die Abbildung

³²Ähnlich denen für einen isolierten $\nu_i = 1$ Zustand.

³³Als nicht-LSPT Modell werden in den folgenden Kapiteln unterschiedliche Modelle zur Analyse von gekoppelten $\nu_s = 1$ und $\nu_i = 1$ Systemen vorgestellt, anhand derer die Mehrdeutigkeit des reduzierten Hamiltonians veranschaulicht werden soll.

zeigt weiter, daß die Kreuzung, an der die Niveaus ihren Charakter tauschen, bei sehr hohen und unterschiedlichen K -Werten auftritt³⁴, wodurch neben C_0 auch $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ bestimmt werden konnten.

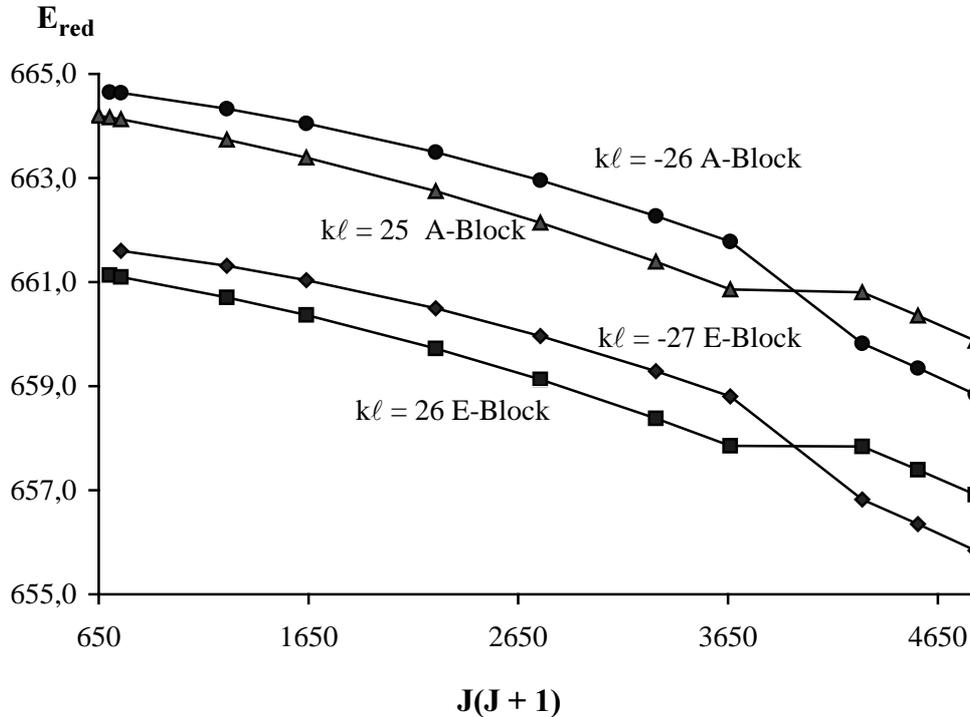


Abb. 3-17: Darstellung der r -Resonanz des $\nu_3 = 1$ Zustandes von AsF_3 durch reduzierte Energien; E_{red} in cm^{-1} .

Als Folge eines Wechsels des dominierenden Wellenfunktionscharakters werden die ${}^R R_K$ -Serien durch ${}^S R_K$ -Serien (${}^S \rightarrow \Delta K = -2$) und die ${}^P P_K$ -Serien durch ${}^O P_K$ -Serien (${}^O \rightarrow \Delta K = -2$) jenseits der Kreuzung fortgesetzt. Durch die insgesamt gefundenen 97 „störungs-erlaubten“ $\Delta K = \pm 2$ Übergänge war eine präzise Bestimmung der axialen Rotationskonstanten $C_0 = 0.137\,799\,1(10)\text{ cm}^{-1}$ (Model I), sowie der Zentrifugaldehnungsterme $D_{K,0} = 1.035\,3(8) \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$ und $H_{K,0} = -1.11(3) \times 10^{-12}\text{ cm}^{-1}$ möglich. Der ermittelte C_0 Wert stimmt perfekt mit dem aus der ν_4 -Analyse ermitteltem Wert von $0.137\,799\,2(5)$ überein. Der etwas größere Fehler dieser Analyse geht auf die Korrelation mit den höheren Korrekturtermen $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ zurück. Insgesamt sind die K -abhängigen Parameter durch die ν_3 Analyse wesentlich genauer als die durch die ν_4 Analyse bestimmten. Der erhaltene $D_{K,0}$ Wert liegt nahe den Voraussagen der *ab initio* Berechnungen [54], $1.097 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$, und dem aus dem experimentellen harmonischen Kraftfeld [49] erhaltenen Wert, $0.97 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$.

³⁴Da die Kreuzung bei hohen J -Werten auftritt, konnten im Spektrum nur Übergänge, die von $K = 3p$ ausgehen und die gestörten Niveaus erreichen, beobachtet werden.

Außer für hohe J - und K -Werte wurde die r -Resonanz noch für das $k\ell = 1$ Niveau beobachtet. Wie die nachfolgende Abbildung zeigt, tritt für $k\ell = 1$ bei $J' = 14, 15$ eine Kreuzung der A^- -Komponente mit jener von $k\ell = -2$ auf.

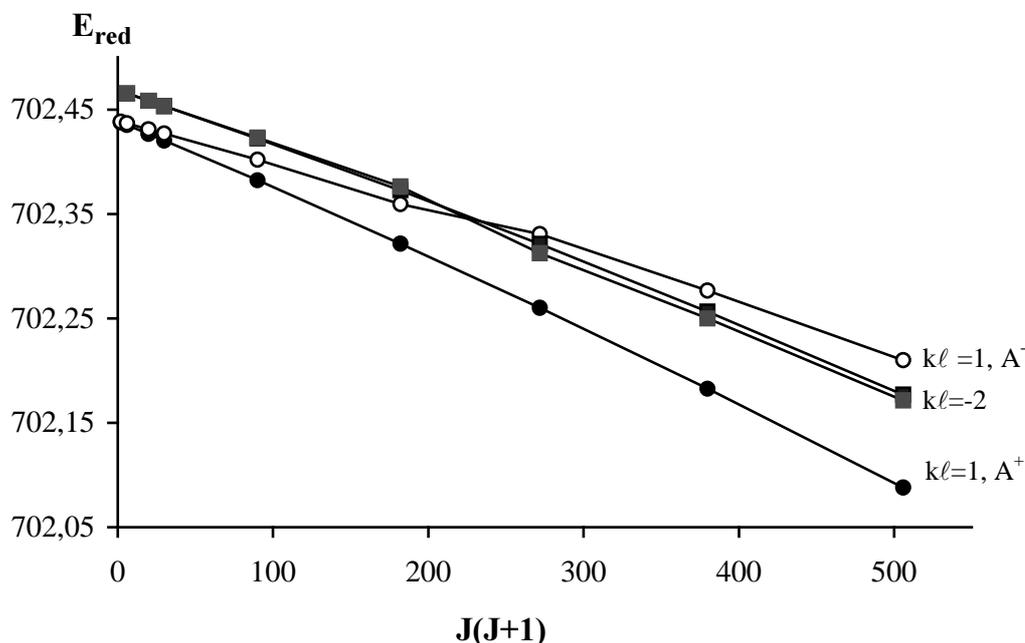


Abb. 3-18: Reduzierte Energien [cm⁻¹] für kleine K -Werte des $\nu_3 = 1$ Zustandes von AsF₃.

Da der ^RQ₀-Zweig als oberen Zustand die A⁻-Komponente des $k\ell = 1$ Niveaus erreicht, kann man diese Kreuzung im Spektrum sehr gut beobachten. Die Wellenzahl der ^RQ₀-Übergänge sinkt mit wachsendem J , steigt dann für $J = 16$ an und fällt anschließend wieder kontinuierlich ab.

J	ν	J	ν	J	ν
10	702.3949	14	702.3519	18	702.3140
11	702.3859	15	702.3390	19	702.2990
12	702.3756	16	702.3414	20	702.2830
13	702.3644	17	702.3283		

Tabelle 3-15: Wellenzahlen der ^RQ₀-Übergänge in cm⁻¹

Abbildung 3-18 zeigt das Auftreten der essentiellen $\ell(2,2)$ -Resonanz, wodurch eine Aufspaltung des $k\ell = 1$ Niveaus in die A⁺- und A⁻-Komponente stattfindet. In der Nähe der Kreuzung trennen sich auch die A⁺ und A⁻ Komponenten des $k\ell = -2$ Niveaus, aufgrund der Wechselwirkung A⁻ ↔ A⁻ mit $k\ell = 1$. Nach der Kreuzung kommen sie nicht mehr zur vollständigen Übereinstimmung, auch

wenn $k\ell = 1$, A^- weit weg ist, da nun die t -Resonanz für eine A^+A^- -Trennung von $k\ell = -2$ sorgt.

	Modell I		Modell II	
	$\nu_1 = 1$	$\nu_3 = 1$	$\nu_1 = 1$	$\nu_3 = 1$
ν^0	740.570 764(16)	702.565 010(10)	740.570 755(15)	702.565 003(10)
C	0.137 402 978(56)	0.137 543 175(28)	0.137 404 027(55)	0.137 544 113(27)
B	0.195 722 47(12)	0.195 715 609(66)	0.195 948 631(27)	0.195 601 839(26)
$C\zeta^z$		0.033 865 20(36)		0.033 921 64(37)
$D_J \times 10^6$	0.157 844(85)	0.153 452(47)	0.153 237(14)	0.155 868(17)
$D_{JK} \times 10^6$	-0.203 116(90)	-0.209 393(54)	-0.206 083(42)	-0.208 408(59)
$D_K \times 10^6$	0.096 711(43)	0.107 875(30)	0.104 192(42)	0.104 453(50)
$\eta_J \times 10^6$		2.816 6(87)		2.970 1(65)
$\eta_K \times 10^6$		-2.826 8(88)		-2.987 9(65)
$H_J \times 10^{13}$	4.22(16)	3.208(90)	3.285(19)	3.815(31)
$H_{JK} \times 10^{12}$	-1.281(17)	-1.462(14)	-1.348 9(82)	-1.466(11)
$H_{KJ} \times 10^{12}$	1.363(19)	2.343(15)	1.985(18)	1.934(16)
$H_K \times 10^{12}$	-0.692(13)	-1.340 3(76)	-1.154(13)	-0.978(10)
$\eta_{JJ} \times 10^{11}$		-3.452(90)		-3.61(11)
$\eta_{KJ} \times 10^{11}$		4.78(20)		6.34(24)
$\eta_{KK} \times 10^{11}$		-1.19(14)		-2.57(17)
$q \times 10^4$		0.0fix		-2.25 993(60)
$q_J \times 10^9$		0.0fix		-4.077(25)
$r \times 10^5$		$\pm 9.443 6(57)$		$\pm 9.182 4(42)$
$r_J \times 10^9$		$\mp 33.237(18)$		$\mp 32.697(13)$
$r_K \times 10^9$		$\pm 3.187(19)$		$\pm 2.499(16)$
$t \times 10^9$		2.890(22)		2.556(25)
$\varepsilon \times 10^8$	0.0fix	0.0fix	0.0fix	$\pm 4.83(13)$
$\varepsilon_J \times 10^{12}$	0.0fix	0.0fix	0.0fix	$\mp 37.86(21)$
$w \times 10^{14}$	-2.027fix	-2.027fix	-2.027fix	-2.027fix
$\sqrt{2B}\zeta\Omega$		-0.065 656(16)		0.0fix
$\zeta_J \times 10^7$		-8.78(12)		0.0fix
$\zeta_{JJ} \times 10^{11}$		1.90(23)		0.0fix
$t_{SI} \times 10^8$		$\pm 2.487(72)$		0.0 fix
$\sigma(\text{Fit, IR}) \times 10^3$		0.180		0.181
$\sigma(\text{Fit, mmw}) \times 10^6$		2.29		2.89

Tabelle 3-16: Parameter der angeregten Zustände $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ von AsF_3 [cm^{-1}]

Im Modell II wurden zusätzlich die Parameter ε_t und $\varepsilon_{t,J}$ eingefügt, um die Rotationsübergänge, die $k\ell = -2$ als oberes Niveau haben, mit einer ähnlichen Güte wie im Modell I zu beschreiben.

Für den Parameter w_s (a_1), der die Aufspaltung der $K = 3$ Rotationsniveaus im $\nu_1 = 1$ Zustand beschreibt, wurde in beiden Modellen der Grundzustandswert $h_{3,0}$ angenommen, da die beobachtete Aufspaltung der Rotationslinien von $K = 3$ für $J = 38$ mit der im Grundzustand übereinstimmt. Das Vorzeichen von w_s ist dem von h_3 entgegengesetzt, was aus den Matrixelementen hervorgeht. Außerdem wurde w_t (e) in beiden Modellen der gleiche Wert zugewiesen.

Betrachtet man die Genauigkeit, mit der das Spektrum aufgenommen wurde, und die Dichte der Linien im ν_3 Bereich, so konnte mit beiden Modellen das Spektrum von AsF₃ im ν_1/ν_3 Bereich mit sehr guten Standardabweichungen wiedergegeben werden, die der Präzision der Linien entsprechen.

Die Äquivalenz beider Modelle kann durch die nachfolgenden Gleichungen überprüft werden [14]:

$$\alpha_s^B(\text{I}) = \alpha_s^B(\text{II}) + 4C_{11}^{(1)}s_{11}^{(1)} \quad (\text{Gl. 3-30})$$

$$\alpha_t^B(\text{I}) = \alpha_t^B(\text{II}) - 2C_{11}^{(1)}s_{11}^{(1)} \quad (\text{Gl. 3-31})$$

$$q_{22}(\text{I}) = q_{22}(\text{II}) - C_{11}^{(1)}s_{11}^{(1)} \quad (\text{Gl. 3-32})$$

Diese Beziehungen zeigen die Abhängigkeit der spektroskopischen Parameter beider Modelle von dem aus der Einheitstransformation erhaltenen Koeffizienten s auf. Ersetzt man q_{22} durch $-1/4q_t$ und substituiert $C_{11}^{(1)}s_{11}^{(1)}$, so erhält man aus den vorhergehenden Gleichungen ($s = 1, t = 3$):

$$\alpha_1^B(\text{I}) + 2\alpha_3^B(\text{I}) = \alpha_1^B(\text{II}) + 2\alpha_3^B(\text{II}) \quad (\text{Gl. 3-33})$$

$$q_3(\text{I}) - q_3(\text{II}) = \alpha_1^B(\text{I}) - \alpha_1^B(\text{II}) = -2(\alpha_3^B(\text{I}) - \alpha_3^B(\text{II})) \quad (\text{Gl. 3-34})$$

Setzt man die erhaltenen Parameter in die erste Beziehung ein, so erhält man:

$$[11.537\ 5(25) \cong 11.551\ 4(8)] \quad \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Die Summen $\alpha_1^B(\text{I,II}) + 2\alpha_3^B(\text{I,II})$ der unterschiedlichen α^B -Werte, die aufgrund der x,y -Corioliskopplung verschieden sind, ist in beiden Modellen in etwa gleich. Auch die zweite Beziehung (Gl. 3-34) wird sehr gut erfüllt:

$$[2.259\ 93(60) \cong 2.261\ 4(15) \cong 2.275\ 3(9)] \quad \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Leichte Differenzen tragen dem Umstand Rechnung, wie die unterschiedlichen Modelle auf schwache, nicht identifizierte lokale Störungen reagieren, sowie der Tatsache, daß mit Modell I die reinen Rotationslinien etwas besser als mit Modell II gefittet werden konnten (69 gegenüber 87 kHz).

Ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Studie stellt die Invarianz der Summe der α^B -Werte mit den gewählten Modellen dar. Diese Summe geht mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ in die Berechnung des Schwingungskorrekturterms von B_0 ein, der zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur benötigt wird.

Wie erwartet werden die Werte der K -abhängigen Parameter, wie auch die quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten, nur unwesentlich von dem gewählten Modell beeinflusst. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit dem von Smith [46] veröffentlichten 9 Parameter Modell des ν_1/ν_3 Zustandes, welches allerdings nicht fähig ist, den wesentlich umfangreicheren aktuellen Datensatz wiederzugeben, ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

	Modell (II)	[46]
B_1	0.195 948 63(3)	0.195 948 545(3)
B_3	0.195 601 84(3)	0.195 600 9(3)
$q_3 \times 10^4$	-2.259 9(6)	$\pm 2.251(1)^a$
$ r_3 \times 10^5$	9.182 (4)	7.47(8)
$\eta_{3J} \times 10^6$	2.970 (7)	0.74(8)

^aDas Vorzeichen von q_t konnte nicht bestimmt werden.

Tabelle 3-17: Vergleich verschiedener spektroskopischer Parameter [cm^{-1}] von AsF_3

Man erkennt, daß die Hauptparameter der beiden Studien, B_ν und q_3 , in guter Übereinstimmung stehen, während der Wert der r -Resonanz sowie die höheren Terme bei Smith [46] nicht zuverlässig bestimmt werden konnten, da nur Übergänge mit kleinen bis mittleren J -Werten im Fit enthalten waren. Verglichen mit der Arbeit von Reichman et al. (Tabelle 3-18) sind die ohne Coriolis- x, y -Resonanz erhaltenen Parameter um mindestens zwei Zehnerpotenzen genauer:

	Modell II	[44]
ν_1	740.570 76(2)	740.546(3)
$\alpha_1^B \times 10^4$	1.538 5(3)	1.57(2)

Tabelle 3-18: Parameter der ν_1 Bande von AsF_3 [cm^{-1}]

Schließlich stehen die erhaltenen Corioliskopplungskonstanten $\zeta_{1,3}^y = \pm 0.237\ 2$ und $\zeta_3^z = 0.246\ 2$ in guter Übereinstimmung mit den *ab initio* Berechnungen [55], $\zeta_{1,3}^y = -0.225\ 1$ und $\zeta_3^z = 0.235\ 5$.

3.6.4 Rotations-Schwingungsanalyse der heißen Bande $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$

Ein drei Parameter Fit der wenigen aufgelösten Linien der $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ Bande konnte ebenfalls durchgeführt werden. Mit dem Programm MILLI wurden nach Gl. 2-54 die in Tabelle 3-19 aufgeführten Werte erhalten, wobei als unterer Zustand der in Tabelle 3-6 angegebene $\nu_2 = 1$ Zustand gewählt wurde.

	$(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$
ν^0	739.359 39(9)
$\alpha^C \times 10^4$	3.973 (14)
$\alpha^B \times 10^4$	1.617 5(29)

Tabelle 3-19: Parameter [cm^{-1}] der heißen Bande $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$

Die Werte stehen mit den in Tabelle 3-13 aufgeführten Werten aus dem Polynomfit im Einklang. Die Rotationsschwingungsterme entsprechen α^B aus Modell II, $1.538\ 5(3) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, und $\alpha^C = 3.961(10) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für die Schwingung ν_1 . Die optimierte Anharmonizitätskonstante beträgt:

$$x_{12} = -1.211\ 4 \text{ cm}^{-1}$$

3.7 Strukturbestimmung von AsF₃

3.7.1 Grundzustandsstruktur

Mit Hilfe der Rotationskonstanten B_0 und C_0 ist die Berechnung der Grundzustandsstruktur möglich. Basierend auf den experimentell bestimmten Parametern lassen sich nach Gordy und Cook [80] für XY₃-Moleküle zwei Strukturparameter aus zwei Trägheitsmomenten ($I_B, I_{C(A)}$) bestimmen:

$$r^2 = \left[I_B + I_C \left(\frac{m_{\text{As}}}{M} - \frac{1}{2} \right) \right] / \frac{3m_{\text{As}} m_{\text{F}}}{M} \quad (\text{Gl. 3-35})$$

$$\sin^2 \frac{\alpha}{2} = \frac{I_C}{4m_{\text{F}} r^2} \quad (\text{Gl. 3-36})$$

mit: $m_{\text{X,Y}}$ = Atommassen der Elemente X und Y [u]

M = Atommasse der Verbindung XY₃ [u]

Setzt man für

$$B_0 = 0.196\,102\,484(12)\text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad C_0 = 0.137\,799\,2(5)\text{ cm}^{-1}$$

ein, erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen (2-7) und Umwandlungsfaktoren [70] aus den obigen Gleichungen die Grundzustandsstruktur von AsF₃:

$$r_0(\text{As-F}) = 1.706\,580\,6(14)\text{ \AA} \quad \text{und} \quad \alpha_0(\text{FAsF}) = 96.054\,59(42)^\circ$$

Die erhaltenen Strukturparameter haben sehr kleine Fehler, da die beiden Rotationskonstanten sehr präzise bestimmt wurden. Während der Wert von B_0 unzweifelhaft ist, ist C_0 abhängig von der J - und K -Zusammensetzung der Daten sowie des gewählten Modells. Da C_0 allerdings aus zwei verschiedenen Banden mit unterschiedlichen Modellen bestimmt wurde und alle erhaltenen Werte innerhalb eines Fehlers von 3σ liegen, ist eine Diskussion bezüglich dieses Wertes ebenfalls hinfällig.

Die Rotationskonstanten B_0 und C_0 sollten jedoch aufgrund der elektronischen Anteile korrigiert werden³⁵ [80, 81]:

$$B_{\alpha\alpha} = \frac{B_{\text{exp.}}}{1 + (m_e/M_p) g_{\alpha\alpha}} \quad (\text{Gl. 3-37})$$

mit: m_e = Elektronenmasse
 M_p = Protonenmasse
 g = molekularer Faktor
 α = Hauptträgheitsachsen x, y, z

Da der molekulare g -Faktor für AsF₃ nicht bekannt ist, wurde durch Vergleich mit bekannten Werten der ähnlichen Moleküle NF₃ und PF₃ [82] auf eine Korrektur auf Grund des magnetischen Moments verzichtet. Es macht daher mehr Sinn, den Fehler der bestimmten Strukturparameter nach [83] um den Faktor 10 größer abzuschätzen:

$$r_0(\text{As-F}) = 1.706\,58(2)\text{ \AA} \quad \text{und} \quad \alpha_0(\text{FAsF}) = 96.055(4)^\circ$$

³⁵Diese Korrektur ist notwendig, da die Beiträge der elektronischen Anteile zu den Trägheitsmomenten nicht vernachlässigt werden können und die Massenschwerpunkte der Elektronen in einem Atom nicht mit der Position der Kerne übereinstimmen. Der elektronische Anteil ist verknüpft mit dem molekularen g -Faktor.

Verglichen mit PF₃ [67], $r_0 = 1.563\ 23$ und $\angle(\text{FPF})_0 = 97.759^\circ$, ist die Bindungslänge von AsF₃ erwartungsgemäß länger (0.14 Å) und der Bindungswinkel um ca. 1.7° kleiner.

3.7.2 Gleichgewichtsstruktur

Vor etwa 20 Jahren wurde erstmals über die Gleichgewichtsstruktur von AsF₃ berichtet [46, 48]. Diese wurde unter anderem aus einem C_e Wert berechnet, der allerdings ungenau erscheint, da der C_0 Wert seinerseits nicht genau bekannt war und die Schwingungskorrekturen (α -Terme) Unsicherheiten beinhalten, da sie zum Teil aus unterbestimmten experimentellen Kraftfeldern stammten.

Aufgrund der Kenntnis aller α^B - und α^C -Werte sowie der zuverlässigen Werte von B_0 und C_0 läßt sich die Gleichgewichtsstruktur neu bestimmen. Nach Gl. 2-40 folgt:

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2}\alpha_1^B + \frac{1}{2}\alpha_2^B + \alpha_3^B + \alpha_4^B \quad (\text{Gl. 3-38})$$

$$C_e = C_0 + \frac{1}{2}\alpha_1^C + \frac{1}{2}\alpha_2^C + \alpha_3^C + \alpha_4^C \quad (\text{Gl. 3-39})$$

	B (cm ⁻¹)	C (cm ⁻¹)
Grundzustand	0.196 102 484(12)	0.137 799 2(5)
$\alpha_1 \times 10^4$	3.800 1(12)	3.961(10)
$\alpha_2 \times 10^4$	-1.712 82(28)	0.583 3(14)
$\alpha_3 \times 10^4$	3.868 8(7)	2.559(10)
$\alpha_4 \times 10^4$	-0.087 77(29)	2.696 5(21)
Gleichgewicht	0.196 584 95(10)	0.138 552 0(12)

Tabelle 3-20: Rotationskonstanten und Schwingungskorrekturen von AsF₃

Mit den beiden Gleichgewichtsrotationskonstanten erhält man aus (2-7), (3-35) und (3-36) die Struktur im Gleichgewicht:

$$r_e(\text{As-F}) = 1.704\ 3(2)\ \text{Å}$$

$$\text{und} \quad \alpha_e(\text{FAsF}) = 95.88(4)^\circ$$

Um die Ungenauigkeiten abzuschätzen, wurden die gleichen Annahmen gemacht, die bei der Berechnung der Grundzustandsstruktur bereits beschrieben wurden. Vergleicht man die Gleichgewichtsstruktur mit der Grundzustandsstruktur, so sollten keine großen Unterschiede vorliegen, da

- AsF₃ ein schweres Molekül ist und die Schwingungskorrekturen erwartungsgemäß klein sind [84];
- die abgeleiteten Strukturen nicht sehr sensibel auf kleine Änderungen der Rotationskonstanten reagieren.

Exakt dieses Verhalten wird festgestellt, der r_0 Abstand ist nur unwesentlich größer als der r_e Abstand, und gleiches gilt auch für den Winkel α_e (FAsF).

3.8 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Es konnten erstmalig die rotationsaufgelösten IR-Spektren aller vier Grundschwingungen von AsF₃, kombiniert mit Mikrowellen- und Millimeterwellendaten, analysiert werden. Mit Hilfe der auftretenden $\Delta g = 3$ Resonanzen innerhalb der Senkrechtbanden wurden die bislang fehlenden Grundzustandsparameter³⁶, voneinander unabhängig aus zwei Banden, bestimmt.

B_0 / cm^{-1}	0.196 102 484	$H_{J,0} / 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	0.353 54
C_0 / cm^{-1}	0.137 799 2 ^a	$H_{JK,0} / 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	-1.411
$D_{J,0} / 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	1.545 753	$H_{KJ,0} / 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	2.031
$D_{JK,0} / 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	-2.064 49	$H_{K,0} / 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$	-1.11 ^a
$D_{K,0} / 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	1.035 3 ^a	$h_{3,0} / 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$	2.027
		$h_{3J,0} / 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$	-9.2

^aDiese Arbeit

Tabelle 3-21: Grundzustandsparameter von AsF₃

Durch die Bestimmung der spektroskopischen Konstanten der angeregten Zustände konnte die Lage der Schwingungsniveaus ($\nu_1 - \nu_4$) und ihrer Rotationsniveaus exakt bestimmt werden. Zusätzlich konnten auftretende Resonanzen erkannt und aufgeklärt werden. Mit den bestimmten Molekülparametern, deren Standardabweichungen der Qualität der Daten entsprechen, können Ergebnisse aus bereits bekannten experimentellen Arbeiten überprüft werden. Man erkennt an der nachfolgenden Tabelle, daß die Hauptterme aus Lit. [46] sehr gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Termen übereinstimmen, während die aus Lit. [48] bestimmten Werte mit Ausnahme von B_4 alle zu hoch liegen. Die Beschreibung

³⁶Aus der ν_4 Bande konnte die axiale Rotationskonstante C_0 bestimmt werden, ohne verbotene Linien zu beobachten. Die Stärke der r -Resonanz ist vom Abstand der wechselwirkenden Niveaus abhängig und somit von C_4 . Da das Programm die Differenz $C_4 - C_0$ fittet, wird indirekt C_0 bestimmt. Bei der Schwingung ν_3 erfolgte die Bestimmung von C_0 ebenfalls aufgrund einer r -Resonanz, jedoch wurden auch verbotene Linien beobachtet. Es wurden allerdings für keine der beiden Banden Gscd's zwischen erlaubten und verbotenen Linien gebildet.

der $\ell(2,2)$ -Resonanz ist in den beiden vorher genannten Arbeiten akzeptabel. Jedoch konnten mit der vorliegenden Arbeit erstmals die Vorzeichen von q_3 und q_4 bestimmt werden. Die in beiden Senkrechtbanden auftretende $\Delta g = 3$ Resonanz wurde in dieser Arbeit ebenfalls erstmals durch die r -Terme wiedergegeben.

$v_i = 1$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
v^0	740.570 76(2)	337.796 38(4)	702.565 01(1)	262.994 20(2)
B_i	0.195 948 63(3)	0.196 273 77(3)	0.195 601 84(3)	0.196 111 26(3)
[46]	0.195 948 545(3)	0.196 273 68(1)	0.195 600 88(3)	0.196 111 31(1)
[48]	0.195 959(4)	0.196 284(4)	0.195 619(4)	0.196 110
$q_i \times 10^4$			-2.259 9(6)	3.464 862(4)
[46]			2.250 6(13)	3.466 4(4)
[48]				3.416(7)
$ r_{ij} \times 10^4$			0.918 2(4)	2.924 0(1)
[46]			0.748(8)	0.0

Tabelle 3-22: Vergleich von Rotations-Schwingungsparametern und Resonanzparametern des AsF₃ Moleküles (in cm⁻¹)

Die z -Achsen Corioliskonstanten ζ_i^z , die durch die Analyse der Banden ermittelt wurden, können des weiteren mit Ergebnissen aus früheren Rotationsanalysen, einer Bandenkonturanalyse über P- und R-Zweig Separation, Werten aus harmonischen Kraftfeldern und *ab initio* Berechnungen verglichen werden:

	diese Arbeit	[46] ^a	[42] ^b	[43] ^b	[50] ^c	[54] ^d
ζ_3^z	0.246 2	0.243 4	0.21	0.31	0.03	0.235 7
ζ_4^z	-0.536 15	-0.530 8	-0.43	-0.44	-0.32	-0.528 3

^aRotationsanalyse. ^bP,R-Separation. ^cHarmonisches Kraftfeld. ^d*ab initio*.

Tabelle 3-23: Vergleich der Corioliskonstanten ζ_i^z

Die von Smith erhaltenen Parameter [46] stimmen auch hier sehr gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Konstanten überein. Während die Ergebnisse aus den Bandenkonturanalysen die richtige Tendenz aufzeigen, sind die Werte aus dem von Konaka [50] bestimmten harmonischen Kraftfeld nicht akzeptabel. Die *ab initio* Ergebnisse liegen erwartungsgemäß innerhalb 5 % bei den experimentell bestimmten Werten.

Abschließend können die Werte durch die ζ -Summenregel überprüft werden. Die Summe der ζ_i^z -Werte aller Schwingungen einer Rasse ist unabhängig von den Potentialkonstanten und kann durch eine einfache Funktion der Trägheitsmomente beschrieben werden. Für XY_3 -Moleküle gilt [20, 21]:

$$\zeta_3 + \zeta_4 = \frac{I_{C(A)}}{2I_B} - 1 = \frac{B}{2C(A)} - 1 \quad (\text{Gl. 3-40})$$

Man erhält für die linke Seite der Gleichung mit den vorgestellten Ergebnissen einen Wert von -0.289 95. Dieser Wert weicht um weniger als 1 % von dem aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten Wert von -0.290 57 ab.

Schließlich können auch die erhaltenen Strukturparameter mit bereits veröffentlichten Ergebnissen verglichen werden und die bis heute kontrovers geführte Diskussion [46] bezüglich der Korrektheit der Strukturparameter geklärt werden.

Struktur	r (As-F)	\angle (FAsF)	Lit.
r_0	1.706 58(2)	96.055(4)	diese Arbeit
r_e	1.704 3(2)	95.88(4)	diese Arbeit
r_e	1.704 1(10)	95.77(12)	[46]
r_e	1.704 4	95.97 ^a	[48]
r_z	1.708 0(4)	95.97(28)	[50]

^aAngenommener Wert.

Tabelle 3-24: r_0 -, r_e - und r_z -Strukturen von AsF_3 (Abstände in Å und Winkel in °)

Man erkennt, daß die früher bestimmten Strukturparameter erstaunlich gut mit den in dieser Arbeit erhaltenen genaueren Parametern übereinstimmen. Die aktuellen Parameter besitzen eine hohe Genauigkeit, da sie aus nur einer isotopen Spezies bestimmt wurden. Obwohl zur Berechnung der Gleichgewichtsstruktur in [46] und [48] die Grundzustandskonstante C_0 nur abgeschätzt wurde und Schwingungskorrekturen aus unterbestimmten harmonischen Kraftfeldern stammten, sind die Abstände und Winkel dennoch recht genau. Dieser Umstand ist ein weiteres Indiz dafür, daß geringe Unterschiede der Rotationskonstanten keinen so großen Einfluß auf die errechneten Strukturparameter haben.

Die zur Beschreibung der Spektren gewählten Modelle bestätigen die Äquivalenz von Parametersätzen, die aus der Reduktion des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators abgeleitet wurden. Sowohl für den isolierten $\nu_4 = 1$ Zustand als auch für die coriolisgekoppelten $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$ Zustände zeigen die Modelle diese Äquivalenz.

4 Das Rotationsspektrum von AsD₃

4.1 Einleitung

Trideuteroarsan, AsD₃, gehört in die Klasse der symmetrischen Kreiselmoleküle, die nahe dem Kugelkreisel liegen, d. h. die Rotationskonstanten $B_{x,y}$ und B_z sind in etwa gleich. Solche Moleküle stellen aus theoretischer Sicht sehr interessante Lehrbeispiele dar, da zur Rotationsanalyse verschiedene Reduktionen des Rotations-Hamiltonoperators angewendet werden können [7, 10, 14, 73, 85, 86, 87, 88]. Die Rotationsniveaus der XY₃-Moleküle, mit X = P, As oder Sb und Y = H oder D, liegen für kleine K -Werte sowohl im Grundzustand als auch in den angeregten Schwingungszuständen nahe beieinander. Dies führt zu starken Rotations- bzw. Rotations-Schwingungswechselwirkungen. Man kann ein solches Verhalten auch als Anomalie der Rotations-Schwingungsenergieniveaus bezeichnen. Dieser Effekt macht sich auch in der großen A₁A₂-Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus bemerkbar und ist für die Beobachtbarkeit von zahlreichen „resonanz-erlaubten“ Übergängen in den Rotations- und Schwingungsspektren verantwortlich.

Die höheren Homologen des Ammoniaks PH₃, AsH₃ und SbH₃ waren bereits Bestandteil zahlreicher spektroskopischer Rotations- und Rotations-Schwingungsanalysen, da diese zum einen von wissenschaftlichem Interesse für die Planetenerforschung [89, 90] sind³⁷, zum anderen stellen Moleküle dieses Typs bereits in niedrigliegenden Schwingungszuständen geeignete Beispiele für die Anwendung des „local mode“ Konzeptes [91] dar. Für die Analyse dieser Zustände ist allerdings die Kenntnis des exakten Grundzustandes und der Grundschwingungen von essentieller Bedeutung.

Während von AsH₃ der Grundzustand [8, 92, 93], die Grundschwingungen [30, 93, 94, 95] und höher liegende Schwingungszustände [95, 96, 97] bereits detailliert analysiert wurden, existieren über das AsD₃ Molekül bislang nur wenige Informationen. Der Grundzustand wurde erstmals 1953 durch eine FIR-Analyse untersucht³⁸. Dabei konnten die Übergänge $J\ 14 \leftarrow 13$ bis $J\ 23 \leftarrow 22$ beobachtet werden, wobei, durch die niedrige Auflösung bedingt, nur J -Cluster erschienen. Weitere Grundzustandsdaten stammen aus Millimeterwellenuntersuchungen [98]³⁹, einem Millimeter- und Submillimeterwellenspektrum bis $J' = 3$

³⁷Auf dem Saturn und dem Jupiter wurde nahe 4.7 μm eine starke Absorption gefunden, die in Übereinstimmung mit dem Q-Zweig der ν_3 Bande von AsH₃ steht.

³⁸Diese Untersuchung ermöglichte die erstmalige Bestimmung von $B_0 = 1.918\ \text{cm}^{-1}$.

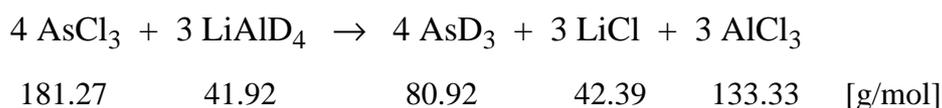
³⁹Aus drei Quadrupolkomponenten des $J = 1 \leftarrow 0$ Überganges konnte B_0 bestimmt werden.

[99]⁴⁰ und einer Mikrowellenuntersuchung [100], bei der erstmals auch „störungserlaubte“ Übergänge beobachtet wurden⁴¹. Über die angeregten Zustände von AsD₃ existiert bislang keine hochaufgelöste IR-Studie, lediglich die Lage der Grundschrwingungen ist näherungsweise durch niedrig aufgelöste Spektren bekannt [101].

Die hier vorgestellte Arbeit entstand in Kooperation mit Mitarbeitern unseres Arbeitskreises, in der erstmals ein hochaufgelöstes Rotationsspektrum im FIR-Bereich 20 bis 120 cm⁻¹ aufgenommen werden konnte. Durch Kombination mit Gscd's aus der Analyse der Banden ν_2 und ν_4 konnten die Grundzustandskonstanten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Außerdem gelang die Bestimmung der Anregungsparameter der durch x,y -Coriolisresonanz gekoppelten Zustände $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$.

4.2 Darstellung und Aufnahme eines hochaufgelösten Fern-Infrarot-Spektrums von AsD₃

AsD₃ wurde von W. Jerzembeck [102] in nahezu quantitativer Ausbeute nach einer Vorschrift von Wiberg und Mödritzer [103] dargestellt. Die Umsetzung von LiAlD₄ in Di-n-butylether mit wasserfreiem AsCl₃, die als kommerziell erhältliche Edukte zur Verfügung stehen, liefert bei -60 °C das gewünschte Produkt. Die Aufreinigung von AsD₃ erfolgte durch fraktionierte Kondensation (Kühlfalltemperatur: -20 °C, -80 °C, -196 °C).



Das Fern-Infrarot-Spektrum zwischen 20 und 120 cm⁻¹ (Abb. 4-1) wurde mit dem Bruker 120 HR Interferometer in Wuppertal aufgenommen. Das Meßgerät war mit einer Hg-Lampe als Lichtquelle, einem 23 µm Mylar Strahlteiler und einem mit flüssigem Helium gekühlten FIR-Bolometer ausgestattet. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von 0.0023 cm⁻¹ (1/MOPD) aufgenommen. Insgesamt wurden 99 Scans gesammelt, wodurch ein Signal:Rausch-Verhältnis (S/N) von 80:1 erhalten wurde. Gemessen wurde in einem 120 cm Glasrohr mit Polyethylenfenstern bei einem Druck von 6.4 mbar und Raumtemperatur.

⁴⁰Neben B_0 konnten auch $D_{J,0}$ und $D_{JK,0}$ erhalten werden.

⁴¹Diese Analyse enthält die Grundzustandsparameter, allerdings wurden keine Wechselwirkungsparameter berücksichtigt. Da, bedingt durch den großen B -Wert, mw-Untersuchungen nur niedrige J -Werte erreichen, konnte die Aufspaltung der $K = 3$ und 6 Niveaus nicht beobachtet werden.

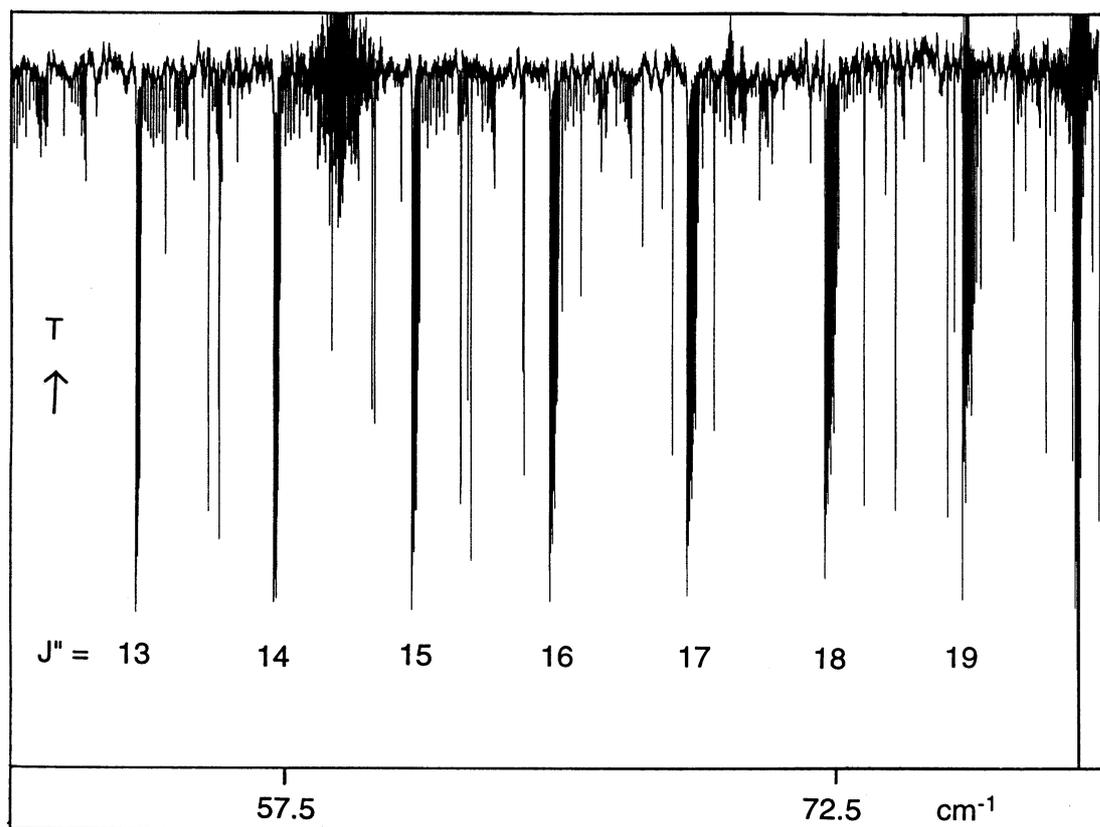


Abb. 4-1: Ausschnitt aus dem Rotationsspektrum von AsD₃.

Das Rotationsspektrum wurde durch Vergleich mit Wasserlinien [66] im Bereich von 65 – 85 cm⁻¹ kalibriert. Die relative Genauigkeit der Linien liegt in der Größenordnung von 1.5×10^{-4} cm⁻¹.

4.2.1 Beschreibung und Zuordnung des reinen Rotationsspektrums

Das Rotationsspektrum im Bereich von 20 – 120 cm⁻¹ zeigt den typischen ^QR-Zweig einer Parallelbande, d.h. man sieht *J*-Cluster im Abstand von ca. $2B$, die zu höheren Wellenzahlen laufen (Abb. 4-1). Da AsD₃ ein Monoisotopomer ist und nicht erkennbar durch AsHD₂ oder AsH₂D verunreinigt ist, treten im Spektrum keine zusätzlichen Linien von Isotopomeren auf. Die *J*-Cluster sind ab $J'' = 5$, mit den Linien für $K = 0$ bis 5, zu beobachten, wobei die Linien für $K = 0, 1$ und 2 zusammenfallen. Die *J*-Zuordnung der Linien wurde aufgrund der Kenntnis des Grundzustandsparameters B_0 aus früheren Untersuchungen getroffen. Die *K*-Zuordnung (Abb. 4-2 B) konnte unter Zuhilfenahme der Kernspinstatistik von 11:8 für $K = 3p$ ($p = 1, 2, 3, \dots$) zu $K \neq 3p$ getroffen werden. Weiterhin gilt $J'' \geq K$. Ein weiteres Kriterium für die Zuordnung stellt das Aufspalten der $K = 3$ Linien dar. Die ^QR₃(*J''*)-Linie ist ab $J'' = 15$ in A_1 und A_2 Komponenten aufgespalten, wobei diese systematisch die Cluster durchlaufen und teilweise mit anderen Linien überlagern. Für die $K = 6$ Übergänge ist ab $J'' =$

29 eine Aufspaltung zu beobachten. Ab $J'' = 11$ sind die Übergänge für $K = 2$ von denen für $K = 0$ und 1 getrennt.

Neben den Rotationslinien des Grundzustandes treten in dem Spektrum noch weitere schwächere Linien auf (Abb. 4-2 A). Hierbei handelt es sich um Rotationslinien der niedrigliegenden Zustände $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ mit einer Intensität von 4.3 % bzw. 3.2 % relativ zu den Rotationslinien des Grundzustandes. Die Rotationslinien des $\nu_2 = 1$ Zustandes bilden ebenfalls J -Cluster, die zu niedrigen Wellenzahlen laufen. Die Rotationslinien für $J'' = 13$ von $\nu_2 = 1$ (Abb. 4-2 A) findet man bei ca. 1.5 cm^{-1} tieferen Wellenzahlen als die von $\nu = 0$, d.h. $B_{2,eff}$ ist erheblich kleiner als B_0 . Die J -Cluster sind ab $J'' = 11$ bis $J'' = 22$, mit $K_{max} = 16$, im Spektrum zu verfolgen. Sie weisen eine analoge Kernspinstatistik wie die Rotationslinien des Grundzustandes auf. Die $Q_{R_3}(J'')$ -Linie ist ab $J'' = 11$ aufgespalten.

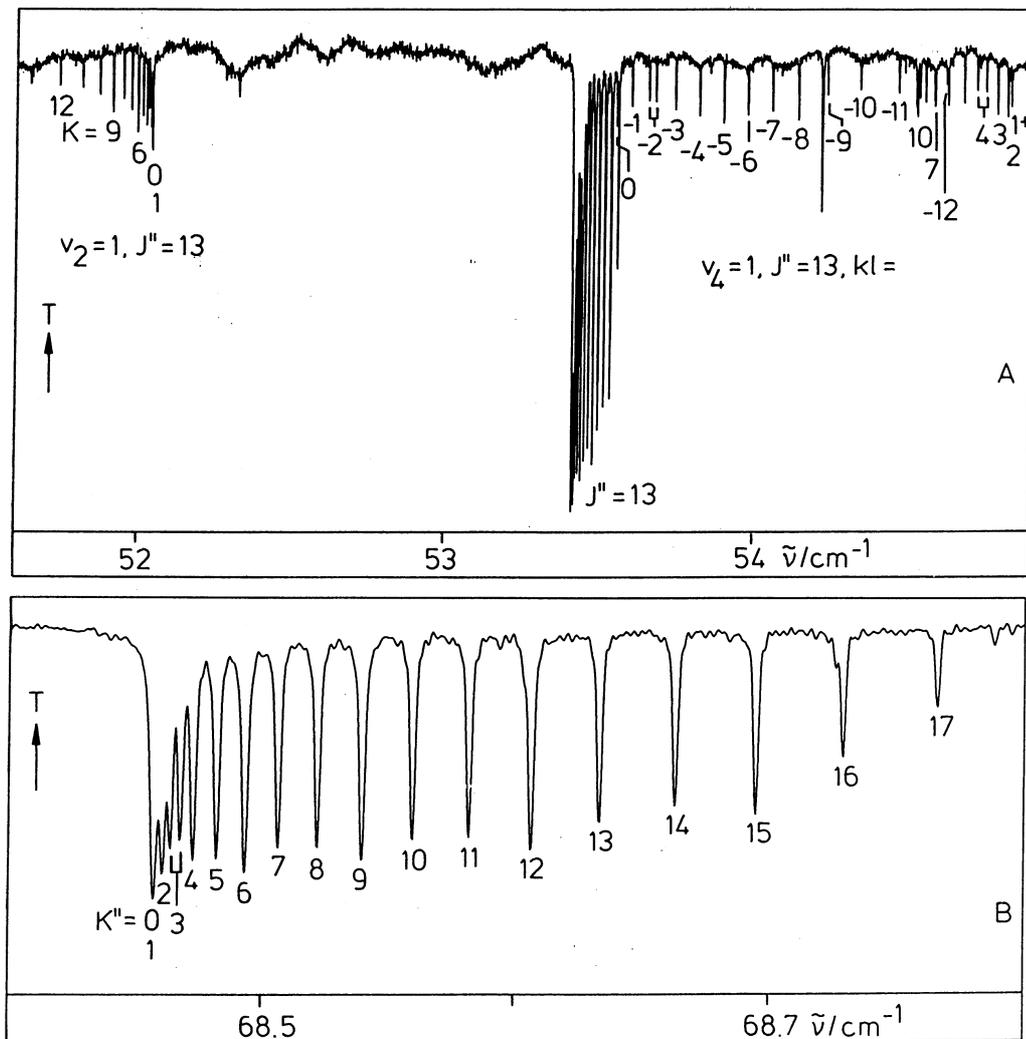


Abb. 4-2: Rotationsübergänge des Grundzustandes und der angeregten Zustände $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ von AsD₃ (oben). K -Zuordnung des $J'' = 17$ Clusters für den Grundzustand (unten).

Da es sich bei dem $v_4 = 1$ Zustand um einen e-Zustand handelt, beobachtet man zwei Komponenten, die von $C\zeta^z$ und den Korrekturtermen (η 's) abhängig sind. Außerdem tritt eine andere Kernspinstatistik auf. Linien mit $(k - \ell) = 3p$, mit $p = 0, 1, 2, \dots$, haben A₁A₂-Symmetrie, deshalb sind die Linien für $k\ell = -2, -5, -8, \dots$ der einen Komponente und $k\ell = 1, 4, 7, \dots$ der anderen Komponente stark, da $\ell = +1$ bzw. -1 ist. Die Rotationslinien des $v_4 = 1$ Zustands sind ab $J'' = 11$ bis $J'' = 21$, mit $k_{\max} = 16$, zu verfolgen und liegen, verglichen mit denen des Grundzustandes, bei höheren Wellenzahlen. Daraus ist auf $B_{4,eff} > B_0$ zu schließen. Eine Aufspaltung für die Niveaus $k\ell = 1, -2$ und 4 ist ab $J'' = 11$ vorzufinden und für $k\ell = 7$ ab $J'' = 15$.

4.3 Analyse des Grundzustandes

Aus dem Rotationsspektrum vom AsD₃ konnten 422 Fern-Infrarot-Übergänge des Grundzustandes zugeordnet werden. Diese wurden zusammen mit den schon früher gemessenen für Quadrupoleffekte korrigierten⁴² 6 erlaubten Millimeter- ($\Delta J = 1$, mit $J'' = 0, 1$ und 2) und 14 „resonanzerlaubten“ Mikrowellenübergängen ($\Delta J = 0$, mit $J = 8 - 24$) gefittet. Der Fit wurde mit dem Programm SYMTOPT durchgeführt.

Im Zuge der Auswertung wurde der Datensatz des Grundzustandes mit zusätzlichen Gscd's aus den Banden v_2 und v_4 , welche in Zusammenarbeit mit M. Wirtz ermittelt wurden, erweitert. Insgesamt konnten aus den beiden Banden noch 2259 Grundzustandskombinationsdifferenzen gebildet werden. Diese wurden aus erlaubten Übergängen, aus erlaubten und verbotenen und ausschließlich aus verbotenen Linien gebildet. Man erhält somit Energiedifferenzen, bei denen sich die K -Quantenzahl bis zu ± 6 ändert. Der komplette Datensatz für den Grundzustandsfit ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

	mw Linien Ref. [100]	mmw Linien Ref. [99]	FIR Linien	"erlaubt+ erlaubt"	"erlaubt+ verboten"	"verboten+ verboten"
Anzahl Linien	14	6	422	1381	792	86
J''_{\max}	24	3	30	29	23	21
K	$\pm 2 - \mp 1$	0, 1	0 - 25	0 - 25	0 - 10	0 - 9
ΔK	± 3	0	0	0	$\pm 1, \pm 3$	$\pm 2, \pm 4, \pm 6$

Tabelle 4-1: Datensatz für den Grundzustandsfit.

⁴²Die Quadrupolkomponenten wurden von Fr. Dr. I. Merke (Aachen) entstört.

Zur Bildung von Gscd's, an denen verbotene Übergänge beteiligt sind, ist die Amat-Regel nicht unbedingt zwingend, da es sich lediglich um berechnete Übergänge handelt und nicht um tatsächliche. So erreichen beispielsweise die Übergänge $*^{\text{O}}\text{P}_7(14)$, $*^{\text{S}}\text{P}_3(14)$ und $*^{\text{U}}\text{P}_1(14)$ alle das gleiche obere Niveau $k\ell = 5$ und $J = 13$, wobei für $*^{\text{U}}\text{P}_1(14) - *^{\text{S}}\text{P}_3(14)$ $\Delta K = 2$ und $*^{\text{S}}\text{P}_3(14) - *^{\text{O}}\text{P}_7(14)$ $\Delta K = 4$ gilt⁴³. Man erkennt, daß die beobachteten Übergänge der Amat-Regel folgen, während sie für die gebildeten Gscd's nicht mehr stimmt. Durch die Beobachtung von Übergängen, aus denen Kombinationsdifferenzen mit $\Delta K = 0 - 6$ gebildet werden konnten, war es möglich, neben den J -abhängigen Grundzustandsparametern auch die K -abhängigen Terme C_0 , $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ erstmals zu bestimmen. Dazu wurde folgende Gewichtung der Daten gewählt:

Daten	σ [kHz]	x^{44}	$W = x^2$
IR-Daten	2250	1	1
mmw [99]	50	45	~2000
mw [100]	100	22.5	500
	150	15	225
	200	11.25	~125

Tabelle 4-2: Wichtung der Daten des Grundzustandsfits von AsD_3

Gefittet wurden diese Daten nach der in Kapitel 2.4 aufgeführten Gleichung 2-29 mit den diagonalen Matrixelementen eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels. Da C_0 und B_0 sehr ähnlich sind, liegen die Rotationsniveaus mit kleinen K -Werten sehr nahe beieinander. Daraus resultiert eine Resonanz im Grundzustand, die im Fit durch Nebendiagonalterme mit $\Delta K = \pm 3$ und ± 6 berücksichtigt wurde. Aus der Literatur ist bereits bekannt, daß die gleichzeitige Bestimmung beider Wechselwirkungsparameter ε und h_3 nicht möglich ist, da diese zu 100% korreliert sind [10, 92, 104]. Aus diesem Grund wurden zwei verschiedene Reduktionen des effektiven Rotations-Hamiltonoperators verwendet [7, 10, 14, 73], um die Struktur der Rotationsniveaus im Grundzustand zu beschreiben.

⁴³Da man sich im Grundzustand befindet, ist $\ell = 0$.

⁴⁴Die IR-Daten erhalten ein Gewicht von 1, daraus folgt $x = 1$. Für die mmw- und mw-Daten errechnet sich x nach $x(\text{mmw}/\text{mw}) = \sigma(\text{IR})/\sigma(\text{mmw}/\text{mw})$.

A-Reduktion:

Für Moleküle, bei denen $A(C) - B$ in der Größenordnung des Betrages von B liegt, werden die folgenden Parameter auf null gesetzt:

$$\tilde{\varepsilon} = 0, \quad \tilde{\varepsilon}_J = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{\varepsilon}_K = 0 \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Alle Terme, die $\Delta K = \pm 3$ Matrixelemente besitzen, werden eliminiert. Der reduzierte Rotations-Hamiltonoperator enthält nur noch $\Delta K = \pm 6$ Terme. Die physikalische Bedeutung des gefitteten Parameters h_3^A ist die folgende:

$$h_3^A = h_3 + 6t^A \varepsilon - 9(t^A)^2 (C - B) \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Die Parameter auf der rechten Seite der Gleichung werden auch als „wahre Parameter“ bezeichnet, t ist ein Transformationsparameter.

B-Reduktion:

Für annähernd sphärische Kreiselmoleküle, bei denen $A(C) - B \ll B$ ist, wird eine alternative Reduktion gewählt:

$$\tilde{h}_3 = 0 \quad \text{und} \quad \tilde{h}_{3,J} = 0 \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Hiernach werden alle Terme, die $\Delta K = \pm 6$ Matrixelemente enthalten, eliminiert. Die Bedeutung des gefitteten Parameter ε^B ist:

$$\varepsilon^B = \varepsilon - 3t^B (C - B) \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Die physikalische Bedeutung für die Terme höherer Ordnung wurde in [10] abgeleitet.

An verschiedenen Molekülen, AsH_3 [8], $^{121/123}SbH_3$ [104] und PH_3 [105], konnte bereits gezeigt werden, daß sich der Grundzustand mit beiden Modellen bestimmen ließ, obwohl die Moleküle nahe dem sphärischen Kreisel liegen. Zudem konnten für PH_3 Relationen [106], welche die Äquivalenz der beiden Modelle für Moleküle an der Grenze der Anwendbarkeit beider Reduktionen zeigen, bestätigt werden.

Der AsD_3 -Datensatz läßt sich bis $J' \cong 22$ ebenfalls mit beiden Modellen quantitativ und äquivalent fitten. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

	Modell A	Modell B	Ref. [100] ^a
B_0	1.917 245 00(36)	1.917 245 19(31)	1.917 246 36(33)
C_0	1.755 966 70(85)	1.755 965 98(75)	1.755 946 4(40)
$D_{J,0} \times 10^5$	2.471 99(15)	2.472 02(15)	2.476 4(26)
$D_{JK,0} \times 10^5$	-3.095 77(40)	-3.094 96(58)	-3.140 8(40)
$D_{K,0} \times 10^5$	2.731 9(19)	2.730 2(18)	2.797 ^b
$H_{J,0} \times 10^9$	1.191 8(21)	0.834 6(24)	
$H_{JK,0} \times 10^9$	-4.763 4(75)	-1.461(13)	-6.71(13)
$H_{KJ,0} \times 10^9$	6.320(10)	0.669(17)	4.130 ^c
$H_{K,0} \times 10^9$	-1.75(16)	0.89(14)	
$\varepsilon_0 \times 10^6$	0.0 fix	$\pm 5.412(14)$	
$\varepsilon_{J,0} \times 10^9$	0.0 fix	$\mp 0.457(31)$	
$\varepsilon_{K,0} \times 10^9$	0.0 fix	$\pm 0.299(29)$	
$h_{3,0} \times 10^9$	0.176 5(18)	0.0 fix	
$h_{3J,0} \times 10^{14}$	1.84(42)	0.0 fix	
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.132	0.116	

^a $J_{\max} = 24$. ^bWert aus harmonischem Kraftfeld. ^cDurch Vergleich mit AsH₃, PH₃ und PD₃ abgeschätzt.

Tabelle 4-3: Grundzustandsfit von AsD₃ bis $J' = 22$ [cm⁻¹]

Bei hohen J -Werten versagt dagegen die *A-Reduktion*, siehe unten. Verglichen mit den Literaturdaten stimmen die Diagonalterme bis zu den quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten gut überein, selbst $D_{K,0}$ wurde durch die Kraftfeldberechnung aus [100] gut vorausgesagt. Da bei dem von McRae et al. [100] gewählten Modell keine Nebendiagonalterme berücksichtigt wurden, stimmen die höheren Terme weder mit Modell A noch B überein. Vielmehr mußte in [100] mit $L_{JJKK,0} = 2.57(10) \times 10^{-12}$ cm⁻¹ ein weiterer oktscher Term aufgenommen werden, um die Daten zu fitten.

In Modell A bringen höhere (oktsche) Terme, wie sie bei AsH₃ und SbH₃ benutzt wurden, keine Verbesserung des Fits. Sie führen lediglich dazu, daß der Parameter $H_{K,0}$ nicht mehr und die anderen sextischen Terme schlechter bestimmt werden.

Die Wechselwirkungsparameter ε und h_3 werden in erster Linie durch die Beobachtung der Aufgespaltung des $K = 3$ Niveaus bestimmt. Während jedoch aus dem reinen Rotationsspektrum die A^+ - und A^- -Symmetrie nicht hervorgeht, läßt sich der ε -Fit nur mit der nachfolgenden Symmetrie der aufgespaltenen $K = 3$ Linien durchführen⁴⁵, die mit der von PH₃ [105], AsH₃ [8] und SbH₃ [104] im Einklang steht.

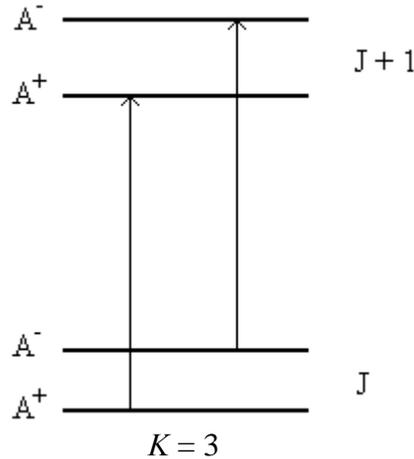


Abb. 4-3: Übergänge der beiden Komponenten des $K = 3$ Niveaus⁴⁶. Für J gerade ist $A^+ = A_1$ und $A^- = A_2$, für J ungerade ist $A^+ = A_2$ und $A^- = A_1$

Um die Übereinstimmung mit der Theorie zu bestätigen und die Äquivalenz der beiden Reduktionen zu zeigen, lassen sich die nachfolgenden Relationen aufstellen. Für die sextischen Zentrifugaldehnungsterme gilt [7, 8, 87, 106]:

$$\begin{aligned} \xi^{B-A} &= -\frac{1}{2}(H_J^B - H_J^A) = \frac{1}{18}(H_{JK}^B - H_{JK}^A) = -\frac{1}{30}(H_{KJ}^B - H_{KJ}^A) \\ &= \frac{1}{14}(H_K^B - H_K^A) = -(h_3^B - h_3^A) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Setzt man die aus Tabelle 4-3 bestimmten Werte ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \xi^{B-A} &= 1.786(45), 1.83(21), 1.88(27), 1.99(300) \\ &\quad \text{und } 1.765(18) \qquad \qquad \qquad \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die Werte für ξ^{B-A} sind sich sehr ähnlich und stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut überein. Da $H_{K,0}$ in beiden Modellen nur mit geringer Güte bestimmt wurde, ist auch der Fehler von ξ_{H_K} sehr groß.

⁴⁵Für den Fit mit h_3 als Nebendiagonalterm sind beide Symmetrien möglich.

⁴⁶Für die $K = 3n$ Niveaus, mit $n = 2, 3, \dots$, gilt die gleiche Symmetrie, jedoch ist die Aufspaltungsdifferenz kleiner als die Auflösung außer bei $K = 6, J'' = 29$.

Betrachtet man die Wertetabelle 4-3 etwas genauer, so fällt auf, daß die Standardabweichung von Modell A geringfügig schlechter ist als von Modell B. Fittet man den gesamten Datensatz bis $J' = 30$, so steigt sie von Modell A stark an ($\sigma = 0.176 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), selbst wenn auch alle optischen Zentrifugaldehnungsterme freigegeben werden. Es scheint, als mache sich bei hohen J -Werten eine Störung bemerkbar, die nicht nur das $K = 3$ Niveau beeinflusst, sondern auch andere K -Niveaus mit kleinem Wert ($K = 0 - 5$). Die Energien für kleine K -Werte weichen mit Ausnahme jener für $K = 3$ ab $J' \geq 25$ um mindestens $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ vom berechneten Wert ab. Bei AsH_3 und SbH_3 wurde diese Abweichung nicht beobachtet, allerdings wurden auch nur Werte von $J_{\text{max}} = 12$ bzw. 22 erreicht. Als weiteres Indiz, welches gegen Modell A spricht, ist zu nennen, daß durch die Freigabe von $L_{KKKK,0}$ sich der $H_{K,0}$ Wert stark verstellt und das Vorzeichen wechselt, während sich alle anderen sextischen Zentrifugaldehnungsterme nur um maximal 10% verändern. Als Folge hiervon werden auch die vorher in Gl. 4-5 aufgestellten Beziehungen für $H_{K,0}$ nicht mehr erfüllt, während in Modell B, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, für den gesamten Datensatz die Parameter nur geringfügig von den vorher gezeigten abweichen. Insgesamt ließ sich der komplette Datensatz mit Modell B fitten, wobei sich die Standardabweichung $\sigma_{(\text{Fit})}$ nur minimal verschlechterte, ohne daß zusätzliche Parameter erforderlich waren.

B_0	1.917 242 39(23)	$H_{J,0} \times 10^9$	0.816 6(11)
C_0	1.755 964 16(68)	$H_{JK,0} \times 10^9$	-1.447 4(77)
$D_{J,0} \times 10^5$	2.470 626(78)	$H_{KJ,0} \times 10^9$	0.667(11)
$D_{JK,0} \times 10^5$	-3.094 13(34)	$H_{K,0} \times 10^9$	0.76(14)
$D_{K,0} \times 10^5$	2.728 6(18)	$\varepsilon_J \times 10^9$	$\mp 0.486 7(77)$
$\varepsilon \times 10^6$	$\pm 5.425 5(57)$	$\varepsilon_K \times 10^9$	$\pm 0.300(11)$
$\sigma_{(\text{Fit})} = 0.120 \times 10^{-3}$			

Tabelle 4-4: Grundzustandsparameter von AsD_3 bis $J' = 30$ in cm^{-1} (Modell B)

Ein weiteres Kriterium für die Anwendbarkeit von Modell B stellt die von Sarka [106] empirisch aufgestellte Beziehung dar⁴⁷:

$$\left| \frac{2\varepsilon}{3t^B(C-B)} \right| > 12 \quad (\text{Gl. 4-6})$$

⁴⁷In der neueren Literatur [73] wird der von Sarka verwendete Transformationsparameter s_3 durch t ersetzt.

Der Ausdruck $(C - B)$ läßt sich aus der Tabelle 4-4 zu $-0.161\ 28\ \text{cm}^{-1}$ errechnen. Da B und C unreduzierte Parameter („true parameter“) sind, werden sie durch die verwendete Reduktion nur unmerklich verändert. Der Parameter ε ist ebenfalls ein wahrer Parameter und läßt sich nach [86] aus harmonischen Kraftfelddaten für einen abgeplatteten Kreisel berechnen:

$$\varepsilon = \sqrt{4B^6C(2C - B)(2C + B)^{-2}(1 + \zeta_3)(1 + \zeta_4)(\omega_3^{-2} - \omega_4^{-2})^2} \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Da das Kraftfeld von AsH_3 bekannt ist [107], konnten mit dem Programm ASYM20 [108] die skalierten, harmonischen Schwingungswellenzahlen und Corioliskopplungskonstanten durch Ersetzen der Masse der H-Atome durch D-Atome berechnet werden:

	ω_i^{sc}	ζ_i^z
ν_1	1556.7	
ν_2	663.0	
ν_3	1597.9	0.005 84
ν_4	720.5	-0.454 50

Tabelle 4-5: Theoretisch berechnete, skalierte, harmonische Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] und Corioliskopplungskonstanten

Unter Verwendung von B_0 und C_0 ergibt sich aus Gl. 4-7 ein Wert von $\varepsilon = \pm 4.890 \times 10^{-6}\ \text{cm}^{-1}$. Der berechnete Wert kommt damit dem mit Modell B bestimmten Wert ε^B recht nahe und liegt um $\sim 10\%$ niedriger. Ähnliche Abweichungen wurden für PH_3 ($\varepsilon = \pm 2.578 \times 10^{-5}\ \text{cm}^{-1} / \varepsilon^B = \pm 2.766 \times 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$, $\sim 7\%$) [105] und SbH_3 ($\varepsilon = \pm 1.478 \times 10^{-5}\ \text{cm}^{-1} / \varepsilon^B = \pm 1.505 \times 10^{-5}\ \text{cm}^{-1}$, $\sim 2\%$) [104] gefunden.

Den Transformationsparameter t^B erhält man aus Relationen, die sich aus den Gleichungen 4-2 und 4-4 ableiten lassen [106]:

$$\xi^{A-B} = -9(t_A^2 - t_B^2)(C - B) + 6(t^A - t^B)\varepsilon \quad (\text{Gl. 4-8})$$

$$\varepsilon^A - \varepsilon^B = -3(t^A - t^B)(C - B) \quad (\text{Gl. 4-9})$$

Durch Einsetzen von Gl. 4-9 in Gl. 4-8 folgt⁴⁸:

$$2t^B = \frac{\xi^{A-B}}{3(\epsilon^A - \epsilon^B)} + \frac{\epsilon^A - \epsilon^B}{3(C - B)} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon}{(C - B)} \quad (\text{Gl. 4-10})$$

Setzt man für ξ^{A-B} den gemittelten Wert⁴⁹ von $-1.815 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon^A - \epsilon^B = \mp 5.425 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon = \pm 4.890 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ein, errechnet sich für den Transformationsparameter ein Wert von $t^B = 1.076 \times 10^{-6}$. Einen ähnlichen Wert, allerdings aus weniger experimentellen Daten, erhält man aus Gl. 4-4, mit $t^B = 1.107 \times 10^{-6}$. Somit ergibt sich für die linke Seite der Ungleichung 4-6 ein Wert von 18 – 19. Da das Verhältnis größer ist als 12, kann die *Reduktion B* zuverlässig angewendet werden.

4.4 Analyse der $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände

Ähnlich wie beim AsH_3 Molekül, für das die $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände bereits analysiert wurden [93, 30], liegen auch beim AsD_3 die Schwingungen im Deformationsbereich so eng beieinander, daß sie aufeinander eine x, y -Corioliswechselwirkung ausüben. Die Theorie der Rotationsanalyse coriolisgekoppelter $\nu_i = 1$ und $\nu_s = 1$ Zustände wurde bereits beim AsF_3 beschrieben. Auch für AsD_3 können zwei Modelle (LSPT und nicht-LSPT) mit unterschiedlichen Wechselwirkungsparametern verwendet⁵⁰ und anschließend deren Äquivalenz gezeigt werden.

Der Datensatz, der mit dem Programm SYMTOPT gefittet wurde, enthält neben den 143/235 Rotationslinien des $\nu_2 = 1$ bzw. $\nu_4 = 1$ Zustandes noch weitere 2784 Rotations-Schwingungsübergänge der ν_2/ν_4 Banden⁵¹, von denen 336 “verbotene Übergänge” sind. Die Ergebnisse der Analyse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt, wobei die Fern-Infrarot-Linien mit einem Gewicht von 2 berücksichtigt wurden, da diese nicht durch Ungenauigkeiten der Grundzustandsparameter beeinflusst werden, während die Rotations-Schwingungsübergänge des Mittleren IR mit einem Gewicht von 1 in den Fit eingingen. Überlagerte Übergänge und Übergänge mit einer Abweichung (Obs. – Calc.) $> 0.36 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erhielten ein kleineres Gewicht, 0.1 bis 0.001.

⁴⁸In Lit. [106] werden die Indizes I und II verwendet, dabei ist Set I der korrelierte Fit mit ϵ und h_3 und Set II der e-Fit. Der Transformationsparameter t läßt sich aber ebenso aus den Modellen A (h_3) und B (ϵ) berechnen. Für PH_3 erhält man so statt 1.215×10^{-6} mit den Daten aus [105] einen Wert von 1.203×10^{-6} .

⁴⁹Da der Wert von $(H_K^B - H_K^A)$ nicht bestimmt ist, wurde dieser nicht berücksichtigt. Es gilt: $\xi^{A-B} = -\xi^{B-A}$.

⁵⁰Die Modelle, die zur Beschreibung der $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände von AsH_3 [30, 93] angewendet wurden, stehen dabei mit keinem der beiden hier vorgestellten Modelle in Übereinstimmung.

⁵¹Auf die Spektrenaufnahme und das Aussehen dieser Spektren wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, da diese Bestandteil einer geplanten Diplomarbeit von M. Wirtz sind.

	Modell I		Modell II	
	<i>i</i> = 2	<i>i</i> = 4	<i>i</i> = 2	<i>i</i> = 4
v_i	654.414 937(15)	714.339 886(12)	654.414 770(16)	714.339 942(12)
B	1.914 296 84(41)	1.921 391 96(28)	1.900 510(14)	1.928 262 2(28)
C	1.766 008 77(71)	1.749 860 57(40)	1.766 268 67(51)	1.749 779 19(42)
$C\zeta^z$		-0.806 047 1(13)		-0.809 363 2(39)
$D_J \times 10^5$	2.502 40(26)	2.540 85(14)	2.485 2(11)	2.552 69(55)
$D_{JK} \times 10^5$	-3.322 6(12)	-3.121 67(68)	-2.796 6(28)	-3.391 2(14)
$D_K \times 10^5$	3.020 8(10)	2.960 00(63)	2.515 5(20)	2.939 25(90)
$\eta_J \times 10^4$		-3.278 2(39)		0.0fix
$\eta_K \times 10^4$		2.694 3(39)		-0.554 82(32)
$H_J \times 10^9$	0.844 7(47)	0.896 8(23)	0.813 7(42)	0.904 1(29)
$H_{JK} \times 10^9$	-2.429(30)	-1.346(13)	-0.720(23)	-2.023(17)
$H_{KJ} \times 10^9$	2.041(39)	0.484(17)	-0.990(35)	1.623(23)
$H_K \times 10^9$	0.444(24)	0.749(10)	1.779(24)	0.284(11)
$\eta_{JJ} \times 10^8$		2.073(57)		0.0fix
$\eta_{KJ} \times 10^8$		4.26(14)		-3.62(20)
$\eta_{KK} \times 10^8$		-5.84(10)		4.04(20)
$\varepsilon \times 10^6$	±4.261 7(47)	±5.874 9(40)	±5.808 8(64)	±5.341(12)
$\varepsilon_J \times 10^9$	∓0.240 1(76)	∓0.507 3(99)	∓0.528 4(78)	∓0.359 1(88)
$\varepsilon_K \times 10^9$	∓0.075(13)	±0.701(13)	±0.050(15)	±0.407(13)
$q \times 10^2$		0.0fix		1.378 9(14)
$q_J \times 10^8$		0.0fix		-1.95(56)
$r \times 10^3$		∓9.689 3(14)		∓6.966 8(27)
$r_J \times 10^7$		±3.963(52)		±7.918(22)
$r_K \times 10^7$		±3.928(94)		∓13.41(28)
$t \times 10^7$		0.0fix		-1.477(53)
$w \times 10^{11}$		2.021(86)		0.0fix
$\sqrt{2}B\zeta^y \Omega$	1.413 242 2(50)		1.257 94(17)	
$\zeta_J \times 10^4$	-0.369 82(27)		-1.057 4(12)	
$\zeta_{JJ} \times 10^9$	2.351(54)		0.0fix	
$\zeta_{JK} \times 10^9$	-10.41(14)		3.68(16)	
$\alpha_{AB} \times 10^2$	0.827 71(96)		0.0 fix	
$\alpha_{BB} \times 10^2$	0.0fix		±1.360 9(29)	
$\alpha_{BB,K} \times 10^6$	0.0fix		±3.373(73)	
$\sigma(\text{Fit, IR}) \times 10^3$	0.115		0.116	

Tabelle 4-6: Parameter der $v_2=1$ und $v_4=1$ Zustände von AsD₃ (in cm⁻¹)

Wie man erkennt, konnte der Datensatz durch beide Modelle, die jeweils insgesamt 41 freie Parameter besitzen, mit sehr guten Standardabweichungen gefittet werden. Dies gelang mit dem Modell I, welches dem ‘‘Lobodenko-Modell’’ entspricht, als auch mit dem Modell II, das als Resonanzterme die $\ell(2,2)$, $(2,-1)$, $(2,-4)$ und $(1,-2)$ Resonanzen enthält. Man beachte, daß sich von verschiedenen Resonanzen lediglich die relativen Vorzeichen bestimmen lassen, jedoch nicht die absoluten. Berechnet man $\zeta_{2,4}^y$, so erhält man aus Modell I einen Wert von 0.520. Da es sich hierbei um eine Corioliswechselwirkung mittlerer Stärke handelt, ist die von Lobodenko durchgeführte Reduktion des Hamiltonoperators nicht unbedingt zwingend und eine Mehrdeutigkeit des effektiven Hamiltonoperators ist nicht auszuschließen.

Einen eindeutigeren Beweis für die Anwendbarkeit und Äquivalenz der beiden Modelle liefern die bereits aufgeführten Beziehungen (Gl. 3-33 und 3-34), welche die Abhängigkeit der molekularen Parameter aus beiden Modellen von Effekten der Reduktionen zeigen. Aus Gl. 3-33 folgt, daß die Summen der α^B -Werte in beiden Modellen gleich groß sein sollten.

	Modell I	Modell II
$\alpha_2^B \times 10^2$	0.294 554(64)	1.673 2(14)
$\alpha_4^B \times 10^2$	-0.414 958(63)	-1.101 98(76)

Tabelle 4-7: α^B -Werte der ν_2/ν_4 Banden von AsD_3 [cm^{-1}]

$$\text{Modell I:} \quad \alpha_2^B + 2\alpha_4^B = -5.353\,6(19) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Modell II:} \quad \alpha_2^B + 2\alpha_4^B = -5.308(29) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Wie man sieht, wird diese erste Bedingung innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut erfüllt, aber auch die folgende zweite Beziehung stimmt sehr gut mit der Theorie überein:

$$q_4(\text{I}) - q_4(\text{II}) = \alpha_2^B(\text{I}) - \alpha_2^B(\text{II}) = -2(\alpha_4^B(\text{I}) - \alpha_4^B(\text{II})) \quad (\text{Gl. 4-11})$$

$$[-1.378\,9(14) \cong -1.378\,6(15) \cong -1.374\,0(16)] \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Somit handelt es sich um zwei äquivalente Modelle, die nicht nur zur Beschreibung der beiden Zustände verwendet werden können, sondern mit denen, wie die nachfolgende Abbildung zeigt, auch das experimentelle Schwingungs-Rotationsspektrum in ausgezeichneter Übereinstimmung wiedergegeben werden kann.

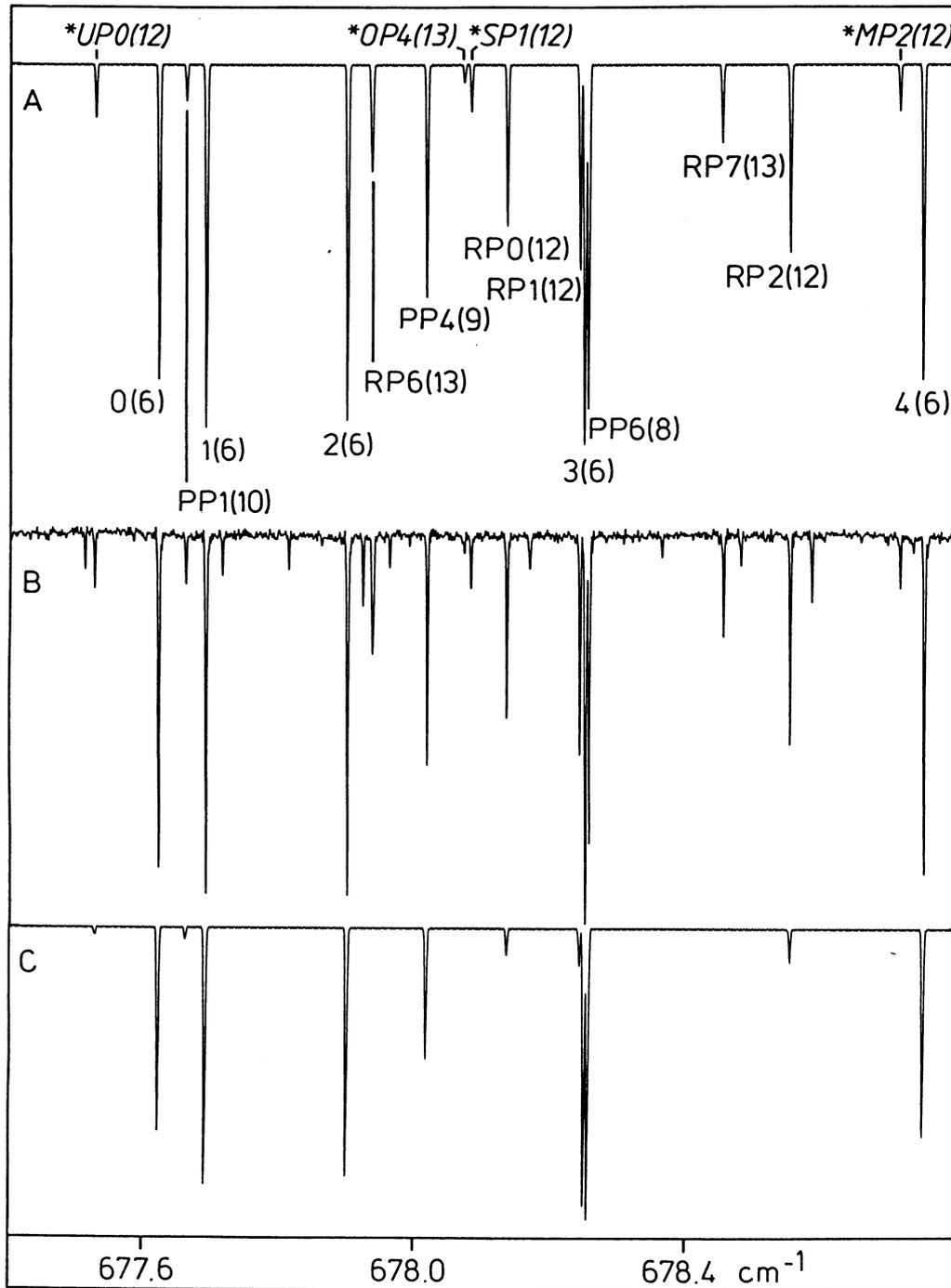


Abb. 4-4: Ausschnitt aus dem Schwingungsspektrum von AsD_3 im ν_2/ν_4 Bereich. A) Simuliertes Spektrum mit einem Verhältnis der Übergangsmomente von $M(e) : M(a_1) = +0.75$. B) Experimentelles Spektrum. C) Simuliertes Spektrum mit $M(e) : M(a_1) = -0.75$ ($\zeta_{2,4}^y$ ist in beiden Fällen positiv).

4.5 Diskussion und Zusammenfassung

Die Zentrifugaldehnung symmetrischer Kreiselmoleküle, die nahe dem sphärischen Kreisel liegen, stellt, da die Rotationskonstanten sehr ähnlich sind, sehr interessante Probleme dar. In dieser Arbeit ist es gelungen, erstmals den Grundzustand von AsD₃ einschließlich $\Delta K = \pm 3$ bzw. $\Delta K = \pm 6$ Wechselwirkungsparametern zu bestimmen. Bei diesen handelt es sich um effektive Parameter, aus denen sich die wahren Parameter („true parameter“) berechnen lassen. AsD₃ läßt sich bezüglich seiner Nähe zum Kugelmolekül in die Reihe der Wasserstoff- und Deuteriumverbindungen der 5. Hauptgruppenelemente einordnen, wobei sich die Sphärizität (γ) für einen abgeplatteten symmetrischen Kreisel wie folgt berechnet:

$$\gamma = \frac{|C_0 - B_0|}{1/2(C_0 + B_0)}$$

PH ₃	12.7%	PD ₃	16.3%
AsH ₃	7.0%	AsD ₃	8.8%
SbH ₃	5.2%	SbD ₃	6.6%

Tabelle 4-8: Sphärizitäten der XH₃- und XD₃-Verbindungen der 5. Hauptgruppenelemente

Die Tabelle zeigt, daß die Rotationskonstanten von AsD₃ wie die der Wasserstoffverbindungen AsH₃ und SbH₃ nahe denen des Kugelmoleküls ($\gamma = 0$) liegen. Als Folge hieraus resultieren $\Delta g = 3$ Störungen im Grundzustand. Dieser kann durch zwei verschiedene Modelle, die aus zwei unterschiedlichen Reduktionen des effektiven Hamiltonoperators hervorgehen, beschrieben werden. Der Grundzustand des AsD₃ Moleküls ließ sich, wie bei AsH₃ [8] und SbH₃ [104], bis $J' = 22$ mit beiden Modellen bestimmen. Der mit Modell A experimentell bestimmte h_3 Wert von $1.765(18) \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ ist mit dem Wert vergleichbar, der sich aus einer empirischen Formel [12, 13]

$$h_3 = 2.4(3) \times 10^{-21} B^4 / |B - C| \quad (\text{Gl. 4-12})$$

zu $h_3 = 1.81(22) \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ ergibt.

Für den kompletten Datensatz bis $J' = 30$ war -ähnlich wie beim OPF₃⁵² [88]- das Modell, in dem die $\Delta K = 6$ Matrixelemente eliminiert wurden, das Modell der Wahl (Tabelle 4-9, Modell B).

⁵²OPF₃ ist mit ~5% ein dem Kugelmolekül am nächsten liegender symmetrischer Rotor.

Verglichen mit dem Grundzustand von AsH₃ zeigt sich, daß die Rotationskonstanten von AsD₃ aufgrund der doppelten Masse der Deuteriumatome auf etwa den halben Wert (1/2¹) derer vom AsH₃ sinken. Die quartischen Terme und ϵ sind beim AsD₃ Molekül ca. viermal (1/2²) kleiner, und bei den sextischen Termen ist der Faktor acht (1/2³). Letzterer gilt auch für die J - und K -abhängigen Terme von ϵ . Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Voraussage in [109] und wird im bevorzugten Modell B besser erfüllt.

	Modell A			Modell B			<i>ab initio</i> ^b	
	AsH ₃ [8] ^a	AsD ₃	H/D	AsH ₃ [8]	AsD ₃	H/D	AsH ₃	AsD ₃
B_0	3.751 614 88	1.917 245 00	2.0	3.751 614 07	1.917 242 39	2.0	3.831 7	
C_0	3.498 553 72	1.755 966 70	2.0	3.498 554 56	1.755 964 16	2.0	3.527 6	
$D_{J,0} \times 10^5$	9.762 01	2.471 99	3.9	9.754 96	2.470 626	3.9	10.022	2.568
$D_{JK,0} \times 10^5$	-12.422 10	-3.095 77	4.0	-12.396 18	-3.094 13	4.0	-12.535	-3.171
$D_{K,0} \times 10^5$	11.188 64	2.731 9	4.1	11.166 29	2.728 6	4.1	10.926	2.719
$H_{J,0} \times 10^9$	10.565	1.191 8	8.9	6.740	0.816 6	8.3	6.70	
$H_{JK,0} \times 10^9$	-43.66 0	-4.763 4	9.2	-12.045	-1.447 4	8.3	-22.16	
$H_{KJ,0} \times 10^9$	56.879	6.320	9.0	5.145	0.667	7.7	25.93	
$H_{K,0} \times 10^9$	-16.802	-1.75	9.6	7.069	0.76	9.3	-7.03	
$\epsilon_0 \times 10^6$	±21.031			±21.031	±5.425 5	3.9		
$\epsilon_{J,0} \times 10^9$	∓3.967			∓3.967	∓0.486 7	8.2		
$\epsilon_{K,0} \times 10^9$	±2.551			±2.551	±0.300	8.5		
$h_3 \times 10^9$	±1.794 9	±0.176 5	10.2					

^aDieses Modell enthält zusätzlich oktische Terme. ^bDie Werte für AsH₃ stammen aus einem harmonischen und anharmonischen Kraftfeld [107]. Die Vorhersagen für AsD₃ wurden aus dem harmonischen Teil dieses Kraftfeldes berechnet.

Tabelle 4-9: Vergleich der experimentell und theoretisch berechneten Grundzustandsparameter von AsH₃ und AsD₃ (in cm⁻¹)

Vergleicht man die theoretisch berechneten Ergebnisse mit den im Experiment gefundenen Werten, so stellt man fest, daß die Rotationskonstanten und die quartischen Terme, sowohl aus Modell A als auch B, gut übereinstimmen. Dahingegen stimmen die theoretisch berechneten H Konstanten von AsH₃ (und wahrscheinlich auch die von AsD₃) weder mit den Werten aus Modell A noch B

überein. Diese großen Unterschiede wurden bereits in früheren Arbeiten von Breidung und Thiel bemerkt [107], konnten jedoch nicht erklärt werden.

An früherer Stelle wurde bereits von den wahren Parametern gesprochen. Für die H Konstanten lassen sich diese „true parameter“ durch die nachfolgenden Relationen [14, 87] beispielsweise aus dem Modell B für AsD_3 bestimmen:

$$\begin{aligned} H_J^B &= H_J - 2\xi^B \\ H_{JK}^B &= H_{JK} + 18\xi^B \\ H_{KJ}^B &= H_{KJ} - 30\xi^B \\ H_K^B &= H_K + 14\xi^B \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4-13})$$

$$\text{mit: } \xi^B = -9(C_0 - B_0)t_B^2 + 6\epsilon t^B \quad (\text{Gl. 4-14})$$

Setzt man für t^B den bereits zuvor berechneten Wert von $1.076 \times 10^{-6} \text{ ein}^{53}$, ergibt sich für $\xi^B = 3.325 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$. Die hiermit erhaltenen wahren Parameter von AsD_3 sind in der Tabelle 4-10 aufgelistet.

Da für AsD_3 bislang noch keine theoretisch berechneten H Konstanten vorliegen, jedoch für AsH_3 , wurden dessen wahre H Parameter aus den experimentellen Ergebnissen [8] in der gleichen Art und Weise wie für AsD_3 berechnet. Die Werte, die mit $t^B = 3.018 \times 10^{-6}$ und $\xi^B = 1.779 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ erhalten wurden, sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 4-10 aufgeführt.

	AsH_3	AsD_3	H/D
$H_{J,0} \times 10^9$	7.46	0.883	8.5
$H_{JK,0} \times 10^9$	-18.53	-2.046	9.1
$H_{KJ,0} \times 10^9$	15.95	1.665	9.6
$H_{K,0} \times 10^9$	2.03	0.29	7.0

Tabelle 4-10: Wahre H Parameter von AsH_3 und AsD_3 (in cm^{-1})

Die wahren Parameter zeigen wiederum das ungefähre Verhältnis von 8:1, welches auch schon für die reduzierten Parameter gefunden wurde. Vergleicht man jedoch die Werte von AsH_3 mit den *ab initio* Werten (Tabelle 4-9), so stellt man fest, daß die wahren Parameter näher an den *ab initio* Werten liegen als irgendwelche der reduzierten Parameter, obwohl bei H_K ein Unterschied im

⁵³Es ist zu beachten, daß ϵ und t^B für einen abgeplatteten symmetrischen Kreisel immer das gleiche Vorzeichen haben (vgl. Gl. 4-4) und somit der zweite Term der rechten Seite von Gl. 4-14 stets positiv ist.

Vorzeichen zu bemerken ist. Man sollte jedoch bedenken, daß der Wert für H_K klein ist und auch die Ungenauigkeiten der Transformationsparameter t^B , ξ^B sowie der reduzierten Parameter in Betracht ziehen, wodurch eine Abweichung von bis zu 30% weniger verwunderlich erscheint.

Durch die sehr genauen Rotationskonstanten⁵⁴ des Grundzustandes ist, ähnlich der Vorgehensweise bei AsF₃, eine Bestimmung der effektiven Struktur (r_0) des AsD₃ Moleküles aus den zwei Trägheitsmomenten möglich. Mit $B_0 = 1.917\,242\,39(23)$ und $C_0 = 1.755\,964\,16(68)$ erhält man unter Anwendung der Gl. 2-7 folgende Trägheitsmomente:

$$I_B = 8.792\,645(7) \text{ u}\text{\AA}^2 \quad \text{und} \quad I_C = 9.600\,214(10) \text{ u}\text{\AA}^2$$

Diese eingesetzt in Gl. 3-35 und 3-36 ergeben mit $m_{\text{As}} = 74.921\,594\,2 \text{ g/mol}$ und $m_{\text{D}} = 2.014\,101\,78 \text{ g/mol}$ unter Vernachlässigung der elektronischen Anteile der Rotationskonstanten nachfolgende Strukturparameter:

$$r_0(\text{As-D}) = 1.517\,53(6) \text{ \AA}$$

$$\alpha_0(\text{DAsD}) = 92.000(5)^\circ$$

Vergleicht man die erhaltenen Strukturparameter mit bereits veröffentlichten Ergebnissen (Tabelle 4-11), so fällt auf, daß die früher bestimmte Bindungslänge, zu deren Bestimmung der Winkel abgeschätzt wurde, schlecht mit dem hier erhaltenen Wert übereinstimmt. Die von McRae et al. [100] durch eine Kraftfeldanalyse von experimentellen Daten abgeleitete r_z -Struktur steht im Einklang mit diesen Ergebnissen, doch weichen r_0 - und r_z -Strukturen prinzipiell voneinander ab.

Struktur	r (As-D)	\angle (DAsD)	Ref.
r_0	1.517 53	92.000	Diese Arbeit
r_0	1.514 5	91.50 ^a	[98]
r_z	1.523 35	91.982	[100]

^aAngenommener Wert.

Tabelle 4-11: Vergleich der Strukturparameter von AsD₃ mit früheren Daten (in \AA und $^\circ$)

⁵⁴Die genaue Bestimmung von C_0 war in erster Linie durch die hohe Anzahl von Gscd's, an denen verbotene Übergänge beteiligt waren, möglich.

Schließlich sollte man noch die Strukturparameter mit denen von AsH_3 vergleichen. Diese werden in Lit. [8] mit einer Bindungslänge von $r_0 = 1.520\,145\,01\text{ \AA}$ und einem Bindungswinkel von $\alpha_0 = 91.976\,027^\circ$ angegeben. Erwartungsgemäß ist die Bindungslänge beim AsD_3 Molekül geringfügig, aber signifikant kürzer, der Bindungswinkel dafür minimal größer.

Neben dem Grundzustand wurden auch erstmals Informationen über die $\nu_2 = 1$ und $\nu_4 = 1$ Zustände erhalten. Dabei wurde gezeigt, daß wie bei den ν_1/ν_3 Banden von AsF_3 zwei verschiedene äquivalente Reduktionen des Schwingungs-Rotationshamiltonoperators angewendet werden können. Die dabei erhaltenen z -Coriolis- und x,y -Corioliskopplungskonstanten können mit den in dieser Arbeit berechneten Werten aus dem harmonischen Teil des *ab initio* Kraftfeldes verglichen werden:

	Modell I	Modell II	<i>ab initio</i>
$\zeta_{2,4}^y$	0.520	0.461	0.522
ζ_4^z	-0.460 6	-0.462 6	-0.454 5

Tabelle 4-12: Vergleich von experimentell bestimmten Corioliskonstanten mit berechneten Werten

Man sieht, daß die theoretischen Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen. Dabei liegen die durch Modell I (Lobodenko-Modell) bestimmten Werte deutlich näher an den *ab initio* Ergebnissen als die mit Modell II (nicht-LSPT) erhaltenen Werte. Diese Tatsache sollte aber unter keinen Umständen die Anwendbarkeit von Modell II in Frage stellen, denn innerhalb von 10% stimmen die theoretischen Werte auch mit diesen überein. Die Näherung im Modell I, $q_4 = 0$, ist nämlich willkürlich, und folglich sind die mit Modell I bestimmten Parameter auch nicht die „wahren“ Werte.

Die Bandenzentren liegen mit $\nu_2 = 654.415\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 714.340\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 60\text{ cm}^{-1}$) etwas näher zusammen als beim AsH_3 Molekül, wo diese ca. 93 cm^{-1} [93] voneinander entfernt liegen.

5 Spektroskopische Untersuchungen an HMD_3 -Molekülen mit $M = {}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$, und ${}^{120}\text{Sn}$

5.1 Einleitung

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der teildeutierten Verbindungen $\text{H}_{4-n}\text{MD}_n$ (mit $M = \text{C, Si, Ge}$ und Sn) ergänzt die Schwingungs- und Rotationsdaten der verwandten tetraedrischen MH_4 - und MD_4 -Moleküle.

Einen sehr interessanten wissenschaftlichen Aspekt der HMD_3 -Moleküle und anderer Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie bietet die Lage der Vibrationsniveaus in hohen M -H-Streckschwingungszuständen [110] und, damit verbunden, die Rotationsstruktur dieser Schwingungszustände beim Erreichen der „local mode“-Grenze [91, 111, 112]. Die Obertöne $2\nu_1$ [113], $\nu(\text{Si-H}) = 6, 7, 8$ [114, 115] und 9 [114] von HSiD_3 wurden bereits mit niedriger Auflösung (1 cm^{-1} , photoakustische Detektion [114]) und mittlerer bis hoher Auflösung (0.02 cm^{-1} , ICLAS⁵⁵ [115]) untersucht. Bei der Untersuchung der $2\nu_1$ Bande mit mittlerer Auflösung wurden jedoch schon Störungen beobachtet. Da für diese Störungen Ober- und Kombinationstöne, gebildet aus niedrigliegenden (Grund-) Schwingungen, die Ursache sein können, sind zusätzliche Daten über diese Niveaus und den Grundzustand von hoher Bedeutung.

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, war die Analyse der ν_3 und ν_6 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$. Da diese Banden in Analogie zum bereits analysierten ν_3/ν_6 Bandensystem von $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ [116] eine sehr starke x, y -Corioliswechselwirkung aufeinander ausüben, ist zur Analyse der beiden Zustände $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ die genaue Kenntnis der axialen Rotationskonstante C_0 von entscheidender Bedeutung. Bisher existiert allerdings noch kein experimenteller Wert für C_0 , sondern es wurde lediglich ein Wert durch Vergleich mit $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ [117] abgeschätzt. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die diese Rotationskonstante zugänglich macht. Die Rotationsanalyse der isolierten ν_5 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ bot sich dazu an, da diese genauso wie die ν_5 Banden von $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ [78] und H^{12}CD_3 [118] $\Delta g = 3$ Resonanzen zeigt⁵⁶.

Bei der Zuordnung von Linien der ν_5 Bande über Gscd's fiel auf, daß die Übergänge, die von $K = 3$ ausgehen, Unregelmäßigkeiten zeigten. Grundzustandsdifferenzen, gebildet aus den Übergängen $\text{R}(J'' - 1) - \text{P}(J'' + 1)$, stimmten zum einen nicht mehr mit der Summe der Differenzen von $\text{R}(J'' - 1) - \text{Q}(J'')$ und

⁵⁵ICLAS = Intra-cavity laser absorption spectroscopy.

⁵⁶Für das AsF_3 Molekül wurde bereits gezeigt, wie sich mit Hilfe von $\Delta g = 3$ Resonanzen die axiale Rotationskonstante bestimmen läßt.

$Q(J'') - P(J'' + 1)$ und den Grundzustandskombinationsdifferenzen, erhalten aus allen K -Werten ausschließlich $K = 3$, überein. Die Abweichungen der Differenzen von den berechneten Werten überschritten ab $J'' = 14$ dreimal die Genauigkeit der Messung (ca. $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und stiegen mit ansteigendem J -Wert drastisch an. Dieses Verhalten zeigt, analog wie bei AsD_3 gefunden (Kap. 4-3), ein Aufspalten der $K = 3$, A_1A_2 -Rotationsniveaus des Grundzustandes an.

Während für polare Moleküle die $K = 3$ Aufspaltung durch Mikrowellen-, Millimeterwellen- und Fern-Infrarotspektroskopie aus dem reinen Rotationspektrum zugänglich ist, bereitet es für die nur schwach polaren HMD_3 -Spezies Schwierigkeiten, die reinen Rotationspektren zu messen. Es existieren jedoch Mikrowellenspektren aller drei Verbindungen HSiD_3 , HGeD_3 und HSnD_3 [119, 120], die allerdings nur $J_{\text{max}} = 3$ erreichen. Da durch diese Messungen für keine der HMD_3 -Verbindungen eine $K = 3$ Aufspaltung beobachtet wurde, dienten die ν_5 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ zur Untersuchung dieses Phänomens. Für $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ wurde das $K = 3$ Niveau durch partielle Analyse⁵⁷ der ν_4 und ν_5 Banden untersucht.

Mit Hilfe dieser die $K = 3$ Aufspaltung berücksichtigenden Grundzustandsparameter war es möglich, durch hochaufgelöste IR-Spektroskopie die $\nu_5 = 1$ Zustände von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ erstmals, einschließlich aller auftretenden essentiellen und zufälligen Resonanzen, mit hoher Genauigkeit zu fitten. Frühere Studien der ν_5 Grundschiwingung von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ bei niedriger [121] und mittlerer Auflösung [122] enthielten keine dieser Wechselwirkungen, die auch ohne Beobachtung verbotener Übergänge die Bestimmung von C_0 und $D_{K,0}$ beider Spezies (HSiD_3 , HSnD_3) nun ermöglichten. Außerdem wurde die ν_5 Bande von $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ neu analysiert, da aufgrund der $\Delta K = \pm 6$ Wechselwirkung im Grundzustand Resonanzen im angeregten Zustand [78], die nur zur Kaschierung des unverstandenen Grundzustandes dienten, eliminiert werden konnten.

Schließlich sind die ν_5 Banden der HMD_3 -Moleküle, wie am $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ bereits gezeigt wurde [78], hervorragende Beispiele, um die Theorie der Reduktion des effektiven Rotations-Hamiltonoperators für isolierte $\nu_i = 1$ Zustände zu überprüfen und die Äquivalenz der daraus resultierenden Modelle zu zeigen (siehe Kap. 3.5.2.2).

Anschließend soll der theoretische Ansatz [64] zur Deutung gekoppelter $\nu_i = 1$ und $\nu_j = 1$ Zustände, am Beispiel des ν_3/ν_6 Bandensystems von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$, angewendet werden. In dieser Arbeit wurde der Ansatz bereits an den ν_1/ν_3 und ν_2/ν_4 Bandensystemen der abgeplatteten Kreisel AsF_3 [63] bzw. AsD_3 [123] gezeigt.

⁵⁷Es wurden nur die Übergänge ausgehend von $K = 3$ betrachtet.

5.2 Die Grundzustände von H²⁸SiD₃, H⁷⁰GeD₃ und H¹²⁰SnD₃

Grundzustandsparameter der HMD₃-Moleküle (mit $M = \text{Si, Ge, und Sn}$) wurden erstmals 1986 von Ohno et al. [120] aus den Mikrowellenspektren erhalten. Da bei den einzelnen Messungen für die verschiedenen Spezies nur niedrige J -Werte ($J'' = 2, 3$ bzw. 3) erreicht wurden, konnten mit diesen Datensätzen jeweils nur drei Grundzustandsparameter B_0 , $D_{J,0}$ und $D_{JK,0}$ bestimmt werden.

Erweiterte Grundzustandsdaten für H²⁸SiD₃ stammen von Frommer et al. [124], die durch Bildung von Gscd's aus der Analyse der Schwingung ν_1 ⁵⁸ bestimmt werden konnten. Diese Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Für H⁷⁰GeD₃ stammt der aktuelle Grundzustand von Bürger et al. [117]. Durch die Bildung von Gscd's aus den hochaufgelösten Banden ν_5 sowie ν_2/ν_4 konnten nicht nur die J -abhängigen Grundzustandsparameter bestimmt werden, sondern auch die K -abhängigen, da aufgrund einer α -Resonanz zwischen ν_2 und ν_4 „verbotene Linien“ resultierten. Für H¹²⁰SnD₃ existieren bislang keine über die Mikrowellenanalyse hinausgehenden Ergebnisse.

	H ²⁸ SiD ₃ [124]	H ⁷⁰ GeD ₃ [117]	H ¹²⁰ SnD ₃ [120]
B_0	1.777 482(14)	1.670 123 48(21)	1.337 857 07(33)
C_0		1.351 593 6(23)	
$D_{J,0} \times 10^5$	1.632 1(35)	1.514 15(7)	1.088 4(17)
$D_{JK,0} \times 10^5$	-1.177 3(76)	-1.203 41(22)	-0.864 9(40)
$D_{K,0} \times 10^5$		0.366 9(14)	
$H_{J,0} \times 10^{10}$	4.33(30)	4.163(6)	
$H_{JK,0} \times 10^{10}$	-8.88(90)	-7.895(23)	
$H_{KJ,0} \times 10^{10}$	7.15(15)	5.82(8)	
$H_{K,0} \times 10^{10}$			

Tabelle 5-1: Bislang bekannte Grundzustandsparameter der HMD₃-Moleküle (in cm⁻¹)

Wie in der Einleitung dieses Kapitels schon beschrieben, machte sich bei der Analyse der ν_5 Bande von H²⁸SiD₃ eine Unregelmäßigkeit bezüglich der R(P,Q,R)₃-Übergänge bemerkbar, die dann auch bei H¹²⁰SnD₃ festgestellt wurde. Wie der obere Teil der nachfolgenden Abbildung zeigt, spalten beim H²⁸SiD₃

⁵⁸Die Bande wurde mit mittlerer Auflösung (0.025 cm⁻¹) gemessen.

Molekül die Übergänge, die zum gleichen oberen Niveau gehen, unterschiedlich auf. Während der ${}^R P_3(22)$ -Übergang stark aufspaltet, ist die Aufspaltung des ${}^R R_3(20)$ -Überganges wesentlich kleiner, und ${}^R Q_3(21)$ zeigt nur eine verbreiterte Linie. Diese Situation ist ein eindeutiger Beweis für eine Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus im Grundzustand. Die Aufspaltung im Grundzustand und im angeregten Zustand ($kl = 4$) ist in etwa gleich groß, wobei die Sequenz der Symmetrien der Energieniveaus im oberen Zustand invers ist, wie später noch hervorgehoben wird.

Für die $\Delta K = -1$ Übergänge ist die Situation ähnlich, allerdings ist die Aufspaltung der Linien, wie der untere Teil der nachfolgenden Abbildung zeigt, wesentlich größer. Am ${}^P Q_3$ -Zweig von $H^{120}SnD_3$ erkennt man, daß die Aufspaltung im oberen Zustand ($kl = -2$) wesentlich größer sein muß.

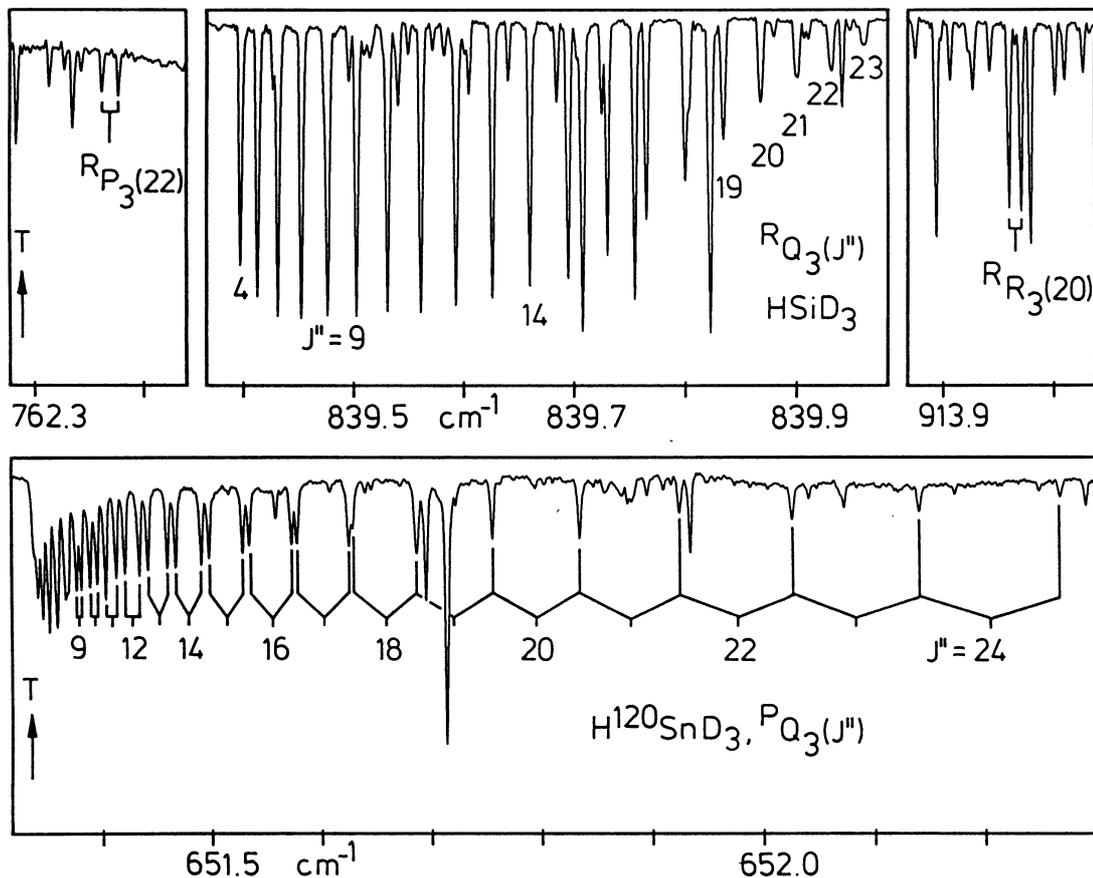


Abb. 5-1: Der obere Teil zeigt drei Ausschnitte aus dem v_5 Spektrum von $H^{28}SiD_3$. Man beachte, daß die ${}^R Q_3$ -Linien bis $J = 22$ nicht aufsplitten, während die zu $J' = 21$ führenden Linien im P- und R-Zweig als Dubletts auftreten. Der untere Teil zeigt den ${}^P Q_3$ -Zweig der v_5 Bande von $H^{120}SnD_3$. Man erkennt deutlich die Aufspaltung für $J \geq 9$. Ab $J = 18$ überlagern die höher liegenden Komponenten der J -Dubletts mit einer Komponente der $(J + 1)$ -Dubletts.

Dieses experimentell gefundene Verhalten läßt sich an einer Modellabbildung veranschaulichen. Für die $K = 3$ Übergänge lassen sich 3 Fälle unterscheiden (Abb. 5-2), abhängig von der Art der Aufspaltung der Niveaus im angeregten Zustand. Zusätzlich kann die Symmetrie der Rotationsniveaus im oberen Zustand für einen gegebenen J -Wert gleich der Symmetrie der Rotationsniveaus im Grundzustand sein, oder aufgrund von zusätzlichen Resonanzen die umgekehrte Reihenfolge haben. Wie in Kapitel 2.4.2 schon beschrieben wurde, liegen für einen abgeplatteten symmetrischen Kreisel die A^+ -Niveaus im Grundzustand in den meisten Fällen energetisch niedriger als die A^- -Niveaus. Zudem nimmt die Energieseparation zwischen A^+ und A^- mit ansteigendem J -Wert zu (vgl. Gl. 2-34). Aus beiden Überlegungen folgt, daß für die Differenz der Sublevels im Grundzustand $\Delta E(A^+)_{(J''+1)/J''} < \Delta E(A^-)_{(J''+1)/J''}$ gilt.

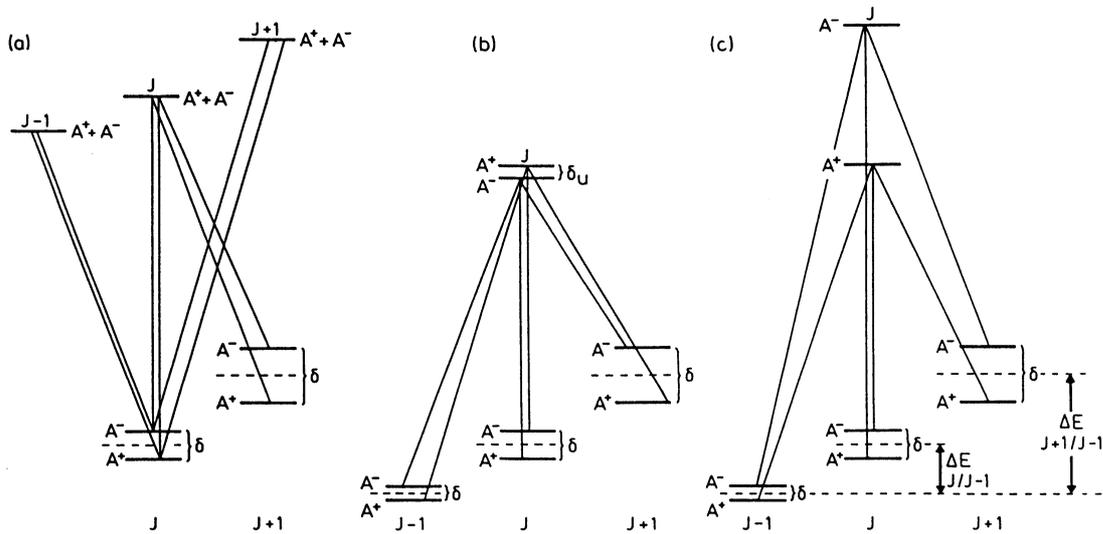


Abb. 5-2: Energieniveauschema für $K = 3$ Übergänge eines abgeplatteten symmetrischen Kreisels. (a) Der obere Zustand ist nicht aufgespalten. (b) Der obere Zustand ist geringfügig aufgespalten und die A^+A^- -Anordnung der Rotationsniveaus ist umgekehrt als im Grundzustand. (c) Der obere Zustand ist stark aufgespalten und die Energiefolge der A^+A^- -Rotationsniveaus ist im angeregten Zustand gleich der im Grundzustand.

Der Fall a) ist der einfachste. Spalten die Rotationsniveaus im oberen Zustand nicht auf, so ist das beobachtete Splitting $\delta(J'')$ für $P(J'')$, $Q(J'')$ und $R(J'')$ identisch und entspricht der Energieseparation von zwei Übergängen eines Dubletts:

$$\delta(J'') = E(A^-)_{J''} - E(A^+)_{J''} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Wenn der obere und der untere Zustand aufgespalten sind, so wie in b) und c) gezeigt, dann ist die Situation komplexer. Während die P- und R-Übergänge das gleiche obere Niveau erreichen, hat der Q-Übergang genau den anderen Sublevel⁵⁹ als oberes Niveau. Grund dafür sind die Auswahlregeln, es gilt $A^\pm \leftrightarrow A^\pm$ für P- und R-Übergänge und $A^\pm \leftrightarrow A^\mp$ für Q-Übergänge.

Im Fall b) läßt sich die Aufspaltung δ nicht mehr so leicht berechnen. Die Energiedifferenz für ein $R(J'' - 1)$ -Dublett setzt sich nun additiv aus der Aufspaltung im Grund- und Anregungszustand (u) zusammen $\delta(J'' - 1) + \delta_u(J')$. Gleiches gilt für die Aufspaltung eines $P(J'' + 1)$ -Dubletts, $\delta(J'' + 1) + \delta_u(J')$. Für ein $Q(J'')$ -Dublett gilt aufgrund der Auswahlregeln und der Energiefolge der Rotationsniveaus $\delta(J'') - \delta_u(J')$. Ist die Größe der Aufspaltung im Grundzustand ähnlich der im angeregten Zustand, so beobachtet man im Spektrum eine Aufspaltung der P- und R-Übergänge, während die Q-Übergänge nicht oder erst bei hohen J -Werten aufspalten. Exakt dieser Fall wird für die ${}^R(P,Q,R)_3$ -Übergänge von $H^{28}SiD_3$ und $H^{120}SnD_3$ (Abb. 5-1, oben) beobachtet.

Der Fall c) ist jener, der für das $k\ell = -2$ Niveau auftritt. Wie Abbildung 5-1 (unten) zeigt, sind die Dubletts im Q-Zweig stark aufgespalten. Zu klären ist allerdings noch die Symmetrie im oberen Zustand. Dieses Problem ist jedoch mit voriger Überlegung leicht zu beantworten. Wenn die Aufspaltung der P-Dubletts die kleinste ist und die der Q-Dubletts die größte, $\Delta P(J'' + 1) < \Delta R(J'' - 1) < \Delta Q(J'')$, so ist die Symmetriefolge der Rotationsniveaus im oberen Zustand die gleiche wie im Grundzustand. Gilt jedoch: $\Delta P(J'' + 1) > \Delta R(J'' - 1) > \Delta Q(J'')$, so ist die Symmetriefolge im angeregten Zustand umgekehrt zum Grundzustand. Für $H^{28}SiD_3$ wurden für $J' = 22$ folgende Energiedifferenzen bestimmt (in cm^{-1}):

${}^P P_3(23)$	776.910 222 777.157 978	${}^P Q_3(22)$	857.913 721 858.137 089	${}^P R_3(21)$	935.436 890 935.679 085
$\Delta E =$	0.2477		0.2233		0.2422

An den Energiedifferenzen erkennt man, daß für die $k\ell = -2$ Niveaus der HMD_3 -Moleküle nicht die gleiche A^+A^- -Symmetriefolge wie im Grundzustand vorliegt, sondern die entgegengesetzte.

⁵⁹Die gleiche Situation findet man bei den ${}^R(P,Q,R)_0$ -Übergängen aufgrund der $\ell(2,2)$ -Resonanz. Nur ist dort der untere Zustand nicht aufgespalten, A^+ und A^- wechseln für gerade und ungerade J'' (siehe Abb. 2-4 oder 2-6).

5.2.1 Methoden zur Bestimmung von $h_{3,eff}$

a) Um bei einer Aufspaltung des angeregten Zustandes die Aufspaltung $\delta(J'')$ im Grundzustand zu bestimmen, ist die Bildung von Gscd's aus P($J'' + 1$)- und R($J'' - 1$)-Übergängen die einfachste Methode. Für die A⁺- und A⁻-Serien erreichen beide Übergänge immer das gleiche obere Niveau. Somit lassen sich für A⁺ Gscd's aus ^R(R,P)₃- oder ^P(R,P)₃-Übergängen bilden, mit $\Delta E(A^+)_{(J''+1)/(J''-1)}$. Für das A⁻-Niveau gilt analog: $\Delta E(A^-)_{(J''+1)/(J''-1)}$. Beide Serien werden dann unabhängig voneinander mit einem Polynomfit in $J(J+1)$ gefittet:

$$E_{3,rot} = B_3 J(J+1) - D_3 J^2(J+1)^2 + H_3 J^3(J+1)^3 \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Als Ergebnis erhält man zwei Sätze von Konstanten B_3^+, D_3^+ und H_3^+ für A⁺ und B_3^-, D_3^- und H_3^- für A⁻, aus denen sich die Lage zweier Energieniveaus $E_{3,rot}$ (A⁺) und $E_{3,rot}$ (A⁻) für einen gegebenen J -Wert nach Gl. 5-2 bestimmen läßt. Aus der Energiedifferenz beider Niveaus, die der Aufspaltung $\delta(J'')$ entspricht, läßt sich nach Gleichung 2-34 (siehe Kap. 2.4.2) $h_{3,eff}$ berechnen.

b) Eine zweite Methode, die entwickelt wurde, ist die Bestimmung von $h_{3,eff}$ aus der Änderung der Aufspaltung zweier J -Werte (J'' und $J'' + 2$). Dazu bildet man zunächst wieder Differenzen (Gscd's) aus P- und R-Übergängen für die A⁺- und die A⁻-Niveaus :

$$\begin{aligned} \Delta E(A^-)_{(J''+1)/(J''-1)} &= \Delta E_{(J''+1)/(J''-1)} + (\delta/2)_{(J''+1)} - (\delta/2)_{(J''-1)} \\ \Delta E(A^+)_{(J''+1)/(J''-1)} &= \Delta E_{(J''+1)/(J''-1)} - (\delta/2)_{(J''+1)} + (\delta/2)_{(J''-1)} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5-3})$$

Anschließend bildet man jeweils die Energiedifferenz der beiden Differenzen (Gscd's). Diese Energiedifferenz entspricht dann der Aufspaltungsdifferenz von zwei aufgespaltenen Niveaus ($J'' + 1$) und ($J'' - 1$) im Grundzustand:

$$\Delta E(A^- - A^+)_{(J''+1)/(J''-1)} = \delta_{(J''+1)} - \delta_{(J''-1)} \quad (\text{Gl. 5-4})$$

Letztere Bedingung gilt immer und ist völlig unabhängig von der A⁺A⁻-Anordnung des oberen Zustandes sowie der Größe der Aufspaltung dieses oberen Zustandes. Es bedarf keiner Information über den Anregungszustand. Lediglich zwei Gscd's, die jeweils ein gemeinsames oberes Niveau erreichen, sind entscheidend. Aus diesen wird dann die Aufspaltungsdifferenz bestimmt.

Setzt man in Gl. 2-34 für J einmal $(J'' + 1)$ und einmal $(J'' - 1)$ ein und subtrahiert dann die Ergebnisse voneinander, so erhält man nach Auflösung die nachfolgende Formel, bei der die linke Seite der Aufspaltungsdifferenz entspricht:

$$\begin{aligned} \delta_{(J''+1)} - \delta_{(J''-1)} \\ = 12h_{3,eff} (J'' - 1)(J'')(J'' + 1)(2J'' + 1)(J'' + 2) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 5-5})$$

Man erkennt, daß sich $h_{3,eff}$ nun leicht aus einem Fit nach dieser Gleichung bestimmen läßt. Ähnlich dieser Methode wurde von O. N. Ulenikov et al. zeitgleich mit der Erstellung dieser Arbeit und in Kenntnis der hier vorliegenden Ergebnisse die Methode der „Superkombinationsdifferenzen“ entwickelt [125, 126]. Diese gleicht der zuletzt vorgestellten Methode mit dem Vorteil, daß eine Aufspaltung im Q-Zweig ebenfalls berücksichtigt wird.

5.2.2 Ergebnisse

Um beide o. g. Methoden a) und b) zu überprüfen, wurden sie am Beispiel von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ angewendet. Für die erste Methode a) wurden 31 A^+ und 29 A^- Grundzustandskombinationen $R(J'' - 1) - P(J'' + 1)$ für J -Werte von $4 \leq J'' \leq 24$ (A^+) und $4 \leq J'' \leq 24$ (A^-) aus der ν_5 Bande gebildet und nach Gl. 5-2 gefittet. Die nachfolgenden Konstanten wurden dabei erhalten [cm^{-1}]:

$$A^+ (\sigma = 9.0 \times 10^{-5}):$$

$$B_3^+ = 1.777\,588\,2(11), D_3^+ = 1.633\,94(37) \times 10^{-5}, H_3^+ = 4.217(36) \times 10^{-10}$$

$$A^- (\sigma = 9.3 \times 10^{-5}):$$

$$B_3^- = 1.777\,587\,0(12), D_3^- = 1.634\,10(39) \times 10^{-5}, H_3^- = 5.048(39) \times 10^{-10}$$

B_3 , D_3 und H_3 stellen die effektiven Grundzustandsparameter B , D_J und H_J für das $K = 3$ Niveau dar, die auch Anteile von D_{JK} , H_{JK} und H_{KJ} enthalten. Für $J = 24$ errechnet sich aus diesen Parametern eine Energiedifferenz von $(A^- - A^+)_{24} = 16.7(25) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Mit Gl. 2-34 erhält man:

$$h_{3,eff} = 3.91(57) \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$$

Für die zweite Methode b) konnten aus $R(R,P)_3^-$ - und $P(R,P)_3^-$ -Differenzen (Gscd's) insgesamt 28 Aufspaltungsdifferenzen gebildet werden mit $J''_{\max} = 24$. Diese sind in der nachfolgenden Abbildung nach Gleichung 5-5 aufgetragen. Die Steigung entspricht $h_{3,eff}$.

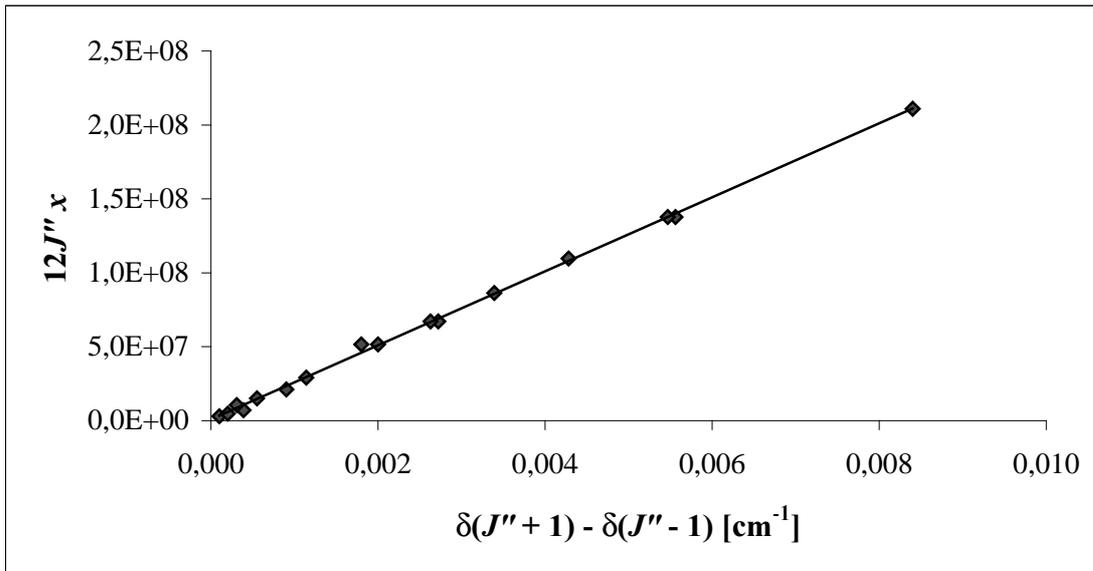


Abb. 5-3: Bestimmung von $h_{3,eff}$ für $H^{28}SiD_3$.

Der Fit mit einer Standardabweichung von $\sigma(\text{Fit}) = 8.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ lieferte den nachfolgenden Wert, der den zuvor bestimmten Wert und somit auch die Anwendbarkeit beider Methoden bestätigt:

$$h_{3,eff} = 3.963(25) \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$$

Für $H^{70}GeD_3$ wurde $h_{3,eff}$ ebenfalls durch die Methode der Änderung der Aufspaltungsdifferenz (b) bestimmt. Dazu konnten aus Gscd's, die aus $K = 3$ Übergängen mit $12 \leq J'' \leq 23$, gebildet wurden, insgesamt 23 Differenzen bestimmt werden. Diese konnten dann, wie vorher für $H^{28}SiD_3$ beschrieben, nach Gl. 5-5 mit einer Standardabweichung von $\sigma(\text{Fit}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ gefittet werden. Der erhaltene Term für die $K = 3$ Aufspaltung im Grundzustand lautet:

$$h_{3,eff} = 4.058(49) \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$$

Neben diesen beiden Methoden wurden die Wechselwirkungsparameter h_3 und ϵ für $H^{28}SiD_3$ und $H^{120}SnD_3$ durch eine globale Grundzustandsanalyse nach den Gleichungen 2-29 und 2-31 bis 2-33 bestimmt. Diese Analysen beinhalten alle möglichen Gscd's, die aus P-, Q- und R-Übergängen aller K -Werte gebildet werden konnten. Die Kombinationsdifferenzen aus nicht überlagerten Linien⁶⁰ erhielten ein Gewicht von 1, nicht aufgespaltene $K = 3$ Dubletts ein Gewicht von 0.5 und Gscd's der zufällig bei hohen J -Werten zusammenfallenden PQ_3 -Linien von $H^{120}SnD_3$ (Abb. 5-1, unten) ein Gewicht von 0.2.

⁶⁰ Für die $K \neq 3$ Übergänge wurden die Gscd's nur aus „sauberen“, nicht überlagerten Linien gebildet.

Für das $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ Molekül wurden insgesamt 1273 Gscd's aus der ν_5 Bande berücksichtigt mit $J'' \leq 29$ und $K'' \leq 24$. Von diesen stammen 162 Differenzen aus R,P(P,Q,R)_3 -Übergängen. Aufgrund der in Kapitel 4.3 schon beschriebenen vollständigen Korrelation von h_3 mit ϵ wurden die Übergänge nach zwei Modellen gefittet (Tabelle 5-2). *Modell A* enthält h_3 als Nebendiagonalelement (Gl. 2-31). Bei diesem Fit wurden 16 Gscd's, die eine Abweichung $>4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ vom berechneten Wert ergaben, mit einem Gewicht von null versehen. Der Fit zu *Modell B* nach Gl. 2-33, mit ϵ als Nebendiagonalterm, wurde mit dem gleichen Datensatz wie für h_3 durchgeführt. Auch hier wurden 16 Gscd's mit einer Abweichung größer $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ vom berechneten Wert automatisch auf null gesetzt. C_0 und $D_{K,0}$ wurden auf die vorläufigen Werte aus der noch nicht abgeschlossenen Analyse der ν_5 Bande festgesetzt.

	$\text{H}^{28}\text{SiD}_3$		$\text{H}^{120}\text{SnD}_3$	
	<i>Modell A</i>	<i>Modell B</i>	<i>Modell A</i>	<i>Modell B</i>
B_0	1.777 480 32(34)	1.777 480 33(34)	1.337 857 33(69)	1.337 857 32(69)
C_0	1.433 748 ^a	1.433 748 ^a	1.083 92 ^a	1.083 92 ^a
$D_{J,0} \times 10^5$	1.632 83(10)	1.632 75(10)	1.089 41(23)	1.089 31(23)
$D_{JK,0} \times 10^5$	-1.174 27(26)	-1.173 59(26)	-0.868 67(59)	-0.867 90(59)
$D_{K,0} \times 10^5$	1.0 ^a	1.0 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a
$H_{J,0} \times 10^{10}$	4.548 8(95)	3.745 6(98)	3.066(24)	2.329(25)
$H_{JK,0} \times 10^{10}$	-8.373(32)	-1.098(40)	-5.888(85)	0.74(10)
$H_{KJ,0} \times 10^{10}$	6.463(50)	-5.725(65)	3.91(12)	-7.13(16)
$H_{K,0} \times 10^{10}$	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
$\epsilon \times 10^6$		3.672 6(63)		3.016(14)
$h_3 \times 10^{11}$	3.996(14)		3.637(33)	
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.114	0.114	0.177	0.177

^aFestgehalten.

Tabelle 5-2: Grundzustandsparameter von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ (in cm^{-1})

Für $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ wurden 891 Gscd's aus der ν_5 Bande gebildet. Die Analyse erfolgte analog dem $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ Molekül. Die Anzahl der Gscd's liegt hier allerdings etwas niedriger, da im P-Zweig ($\Delta J = -1$) aufgrund einer Überlappung der Bande mit der tieferliegenden ν_2 Bande von SnD_4 nicht so hohe J -Werte erreicht wurden wie bei HSiD_3 . Die Gscd's umfassen Werte von $J'' \leq 27$ und $K'' \leq 24$ und enthalten 170 Differenzen, gebildet aus $K = 3$ Übergängen. Bei den P(P,Q,R)_3 -

Übergängen ist die Aufspaltung ab $J' \geq 8$ größer als die Auflösung. Die ${}^R(\text{P,R})_3$ -Linien sind ab $J'' \geq 17$ aufgespalten und ${}^R\text{Q}_3$ -Linien ab $J \geq 20$. Die Daten wurden nach den vorher beschriebenen zwei Modellen gefittet, wobei der Schwellenwert, der zum Ausschluß der Differenzen führte, auf $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ gesetzt wurde. In beiden Fits wurden danach jeweils 39 Differenzen mit null gewichtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5-2 aufgeführt. Die C_0 und $D_{K,0}$ Werte stammen wieder aus der ν_5 Analyse.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Für die abgeplatteten symmetrischen Kreiselmoleküle $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ konnten die J -abhängigen Grundzustandsparameter (Tabelle 5-2) bis hin zu den sextischen Zentrifugaldehnungstermen einschließlich $\Delta K = \pm 3$ (*Modell B*) bzw. $\Delta K = \pm 6$ (*Modell A*) Wechselwirkungstermen bestimmt werden. Die Parameter, die für beide Spezies mit dem *Modell A* erhalten wurden, stehen in perfekter Übereinstimmung mit den durch mmw-Spektroskopie bestimmten Parametern [119, 120]. Zudem wurden die hier bestimmten Parameter genauer als zuvor [124] erhalten (Tabelle 5-1).

Die A^+A^- -Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus wurde erstmals durch Bildung von Gscd's für alle drei Moleküle bestimmt. Für das $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ Molekül wurde gezeigt, daß der gefittete h_3 Wert im Einklang mit dem durch zwei verschiedene Methoden bestimmten $h_{3,eff}$ steht.

Schließlich kann man die Äquivalenz der beiden Modelle (Tabelle 5-2) veranschaulichen. Dazu sollte Gleichung 4-5 gelten⁶¹:

- $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$: $\xi^{A-B} = 4.016(193) (H_J), 4.04(72) (H_{JK}),$
 $4.06(115) (H_{KJ}) \text{ und } 3.996(14) (h_3) \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$
- $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$: $\xi^{A-B} = 3.69(49) (H_J), 3.68(185) (H_{JK}),$
 $3.68(280) (H_{KJ}) \text{ und } 3.637(33) (h_3) \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$

Zwar erkennt man, daß die berechneten Werte aus den experimentellen Daten für beide Moleküle der theoretischen Überlegung sehr nahe kommen, dennoch wird für die untersuchten Spezies das *Modell B* vorgezogen da:

- die Grundzustandsparameter mit denen vergleichbar sind, die man aus Gscd's mit $K \neq 3$ erhält;

⁶¹Da für keines der beiden Moleküle bislang ein Wert für $H_{K,0}$ vorliegt, entfällt der Term aus der Gleichung.

- dieses Modell unabhängig von den Werten der Konstanten C_0 , $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ ist;
- dieses Modell direkt mit den Näherungsverfahren zur Bestimmung von $h_{3,eff}$ verglichen werden kann;
- die Rotationsniveaus der HMD_3 -Moleküle im Grundzustand nicht so eng beieinander liegen, daß sich die $\Delta K = 3$ Resonanz auch bei anderen K -Werten als $K = 3$ bemerkbar macht.

5.3 Schwingungszustände der HMD_3 -Moleküle

Während für die sphärischen Kreiselmoleküle MH_4 und MD_4 bereits umfangreiche Informationen aus IR-, Raman, Mikrowellen- und Millimeterwellenuntersuchungen erhalten wurden, genossen die Trideuteroverbindungen (ebenso wie die Mono- und Dideuteroverbindungen) bislang keinen so großen Stellenwert. Erst seitdem die Limitierung von Informationen durch Untersuchungen der tetraedrischen Moleküle erkannt ist, wächst das Interesse an den teilweise durch Deuterium substituierten Verbindungen. Abgesehen von $H^{70}GeD_3$, das bereits Gegenstand mehrerer hochaufgelöster IR-Studien darstellte [78, 116, 117], existieren für die $H^{28}SiD_3$ und $H^{120}SnD_3$ Moleküle bislang nur Informationen über die Schwingungszustände aus IR-Untersuchungen mit niedriger [121] und mittlerer [122, 127] Auflösung. Die hochaufgelöste IR-Studie der ν_1 Schwingung von $H^{28}SiD_3$ [124] scheint vordergründig die einzige Ausnahme darzustellen. Eine Übersicht über die Lage der Grundschwingungen, die in Kapitel 2.2.1 beschrieben sind, ist auf der Basis der bekannten Literatur in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Dabei fällt auf, daß insbesondere $HSiD_3$ und $HSnD_3$ gegenüber dem Kenntnisstand von $HGeD_3$ abfallen.

	$H^{28}SiD_3$	Ref.	$H^{70}GeD_3$	Ref.	$H^{120}SnD_3$	Ref.
ν_1	2187.207	[124]	2113.66	[128]	1905.85	[127]
ν_2	1573	[121]	1513.527	[117]	-	
ν_3	683	[121]	594.622	[116]	-	
ν_4	1598	[121]	1524.122	[117]	-	
ν_5	848.09	[122]	792.517	[78]	-	
ν_6	683	[121]	624.769	[116]	-	

Tabelle 5-3: Schwingungswellenzahlen der HMD_3 -Grundschwingungen

5.3.1 Hochaufgelöste FTIR Studien der ν_5 Banden von HSiD_3 und HSnD_3

5.3.1.1 Aufnahme und Beschreibung der Spektren

Details der Synthese der Verbindungen $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ sind in Ref. [17, 102, 129] angegeben. Die Aufnahme der hochaufgelösten Spektren erfolgte mit dem Bruker 120 HR Interferometer bei einer Auflösung (1/MOPD) von 0.0033 cm^{-1} (HSiD_3) bzw. 0.0028 cm^{-1} (HSnD_3).

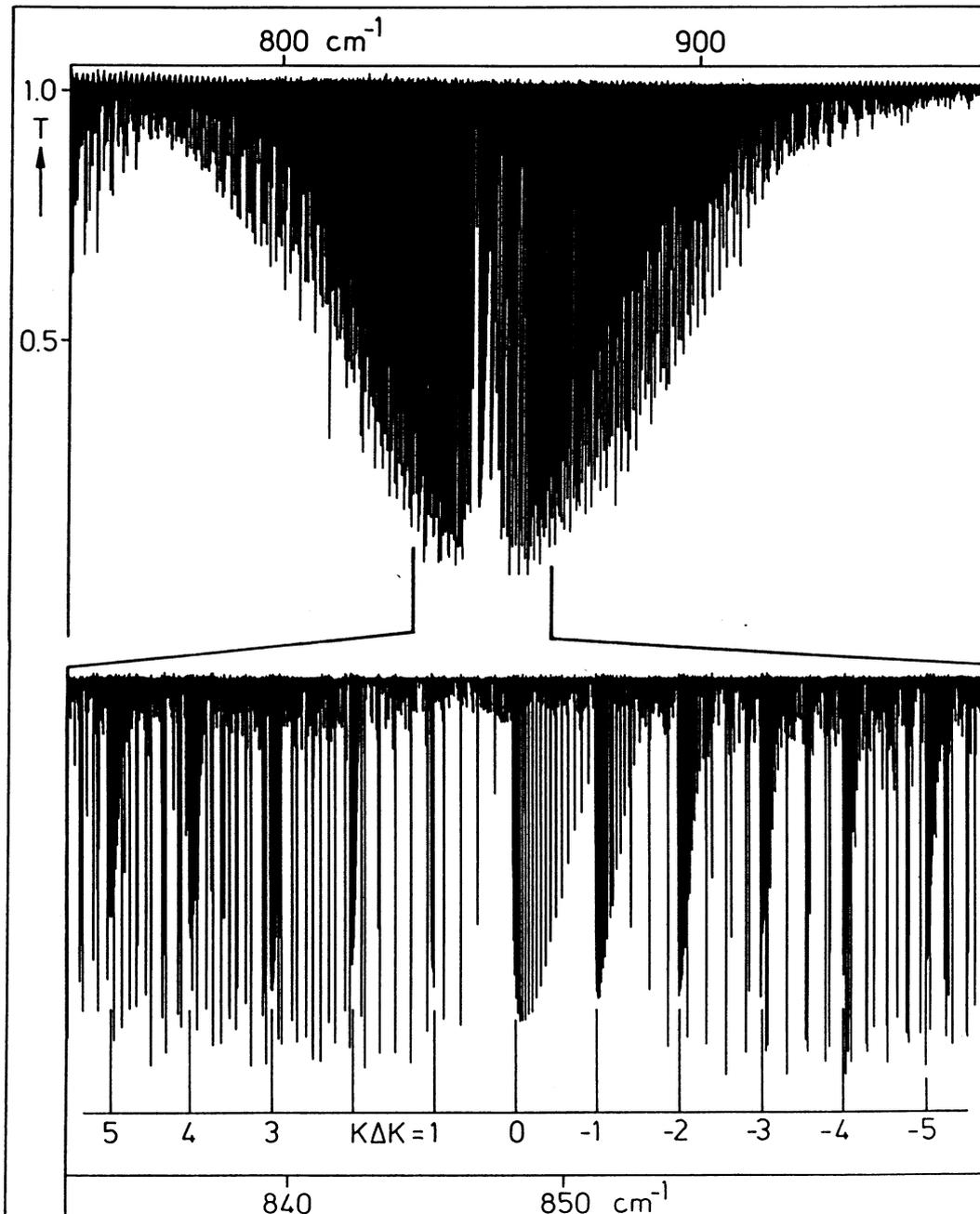


Abb. 5-4: Übersichtsspektrum der ν_5 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ (oben) und Details nahe dem Bandenzentrum (unten). Zur Zuordnung der Q-Zweig Ursprünge sind ihre $K\Delta K$ Werte angegeben.

Alle Messungen wurden mit einer 28 cm Glasküvette, die mit KBr-Fenstern versehen war, bei Raumtemperatur durchgeführt. Für $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ wurden zwei Spektren mit unterschiedlichem Druck aufgenommen (0.2 und 0.5 mbar).

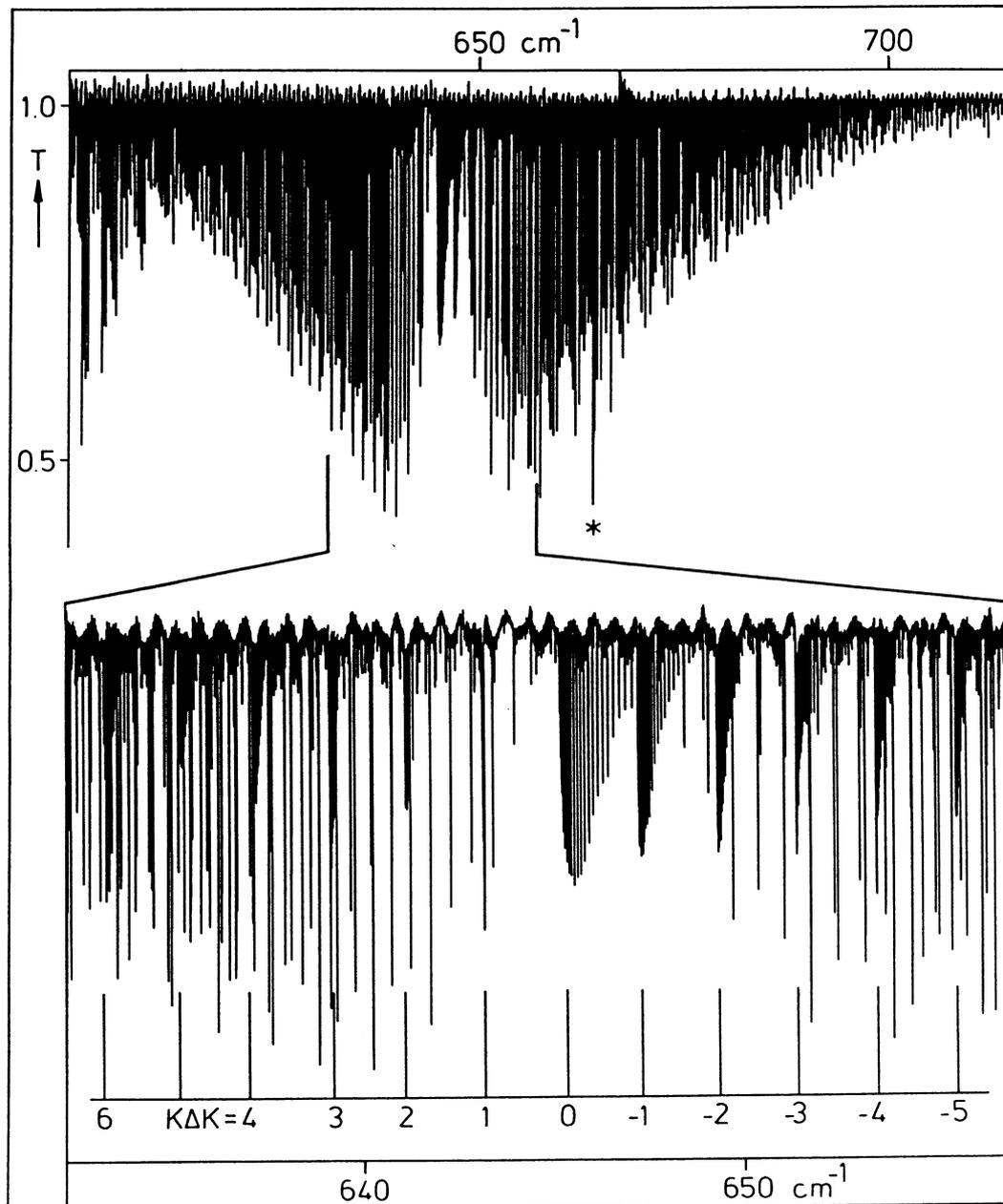


Abb. 5-5: Übersichtsspektrum der ν_5 Bande von $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ (oben) und Details nahe dem Bandenzentrum (unten). Die Q-Zweig Ursprünge sind mit den zugehörigen $K\Delta K$ Werten gekennzeichnet. Der Stern markiert den Q-Zweig von CO_2 bei 667 cm^{-1} .

Zur Registrierung des HSnD_3 -Spektrums wurden 14 mbar $^{120}\text{SnD}_4$ eingestellt, das durch ca. 0.5 mbar $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ „verunreinigt“ war. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte gegen Wasserlinien ($590 - 700\text{ cm}^{-1}$) [66]. Die relative Wellenzahlgenauigkeit beträgt $1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$, die absolute Genauigkeit ca. $5 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Das Erscheinungsbild der ν_5 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ (Abb. 5-4) und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ (Abb. 5-5) ist sehr ähnlich. Beide Banden zeigen eine typische Senkrechtbandenstruktur und erstrecken sich über einen Bereich von $750 - 970 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{H}^{28}\text{SiD}_3$) bzw. $600 - 710 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{H}^{120}\text{SnD}_3$). Die Abbildungen zeigen, daß beide Banden bei tieferen Wellenzahlen überlagert werden. Die ν_5 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ überlagert mit den $\Delta J = +1$ Ausläufern des ν_3/ν_6 Bandensystems. Das Spektrum der ν_5 Bande von $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ wird bei tieferen Wellenzahlen durch die viel stärkere ν_2 (e) Bande von $^{120}\text{SnD}_4$ ($\nu^0 = 539 \text{ cm}^{-1}$) überlagert. Diese Bande erhält ihre IR-Aktivität durch starke Corioliswechselwirkung mit der ν_4 (f_2) Bande um 487 cm^{-1} [130].

Die einzelnen Q-Zweige der Subbanden sind in beiden Spektren klar erkennbar und mit 2.9 cm^{-1} für HSiD_3 bzw. 2.1 cm^{-1} für HSnD_3 voneinander getrennt. Die K -Struktur ist so, daß die Wellenzahl eines Subbandenursprunges mit sinkendem $K\Delta K$ Wert ebenfalls absinkt. Die J -Struktur der Q-Zweige ist komplexer. Der ${}^R\text{Q}_0$ -Zweig tritt aus beiden Spektren hervor, da dieser stärker und breiter ist als die anderen Q-Zweige (Abb. 5-4 und 5-5). Er läuft mit steigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen und überlagert dann mit dem ${}^P\text{Q}_1$ -Zweig.

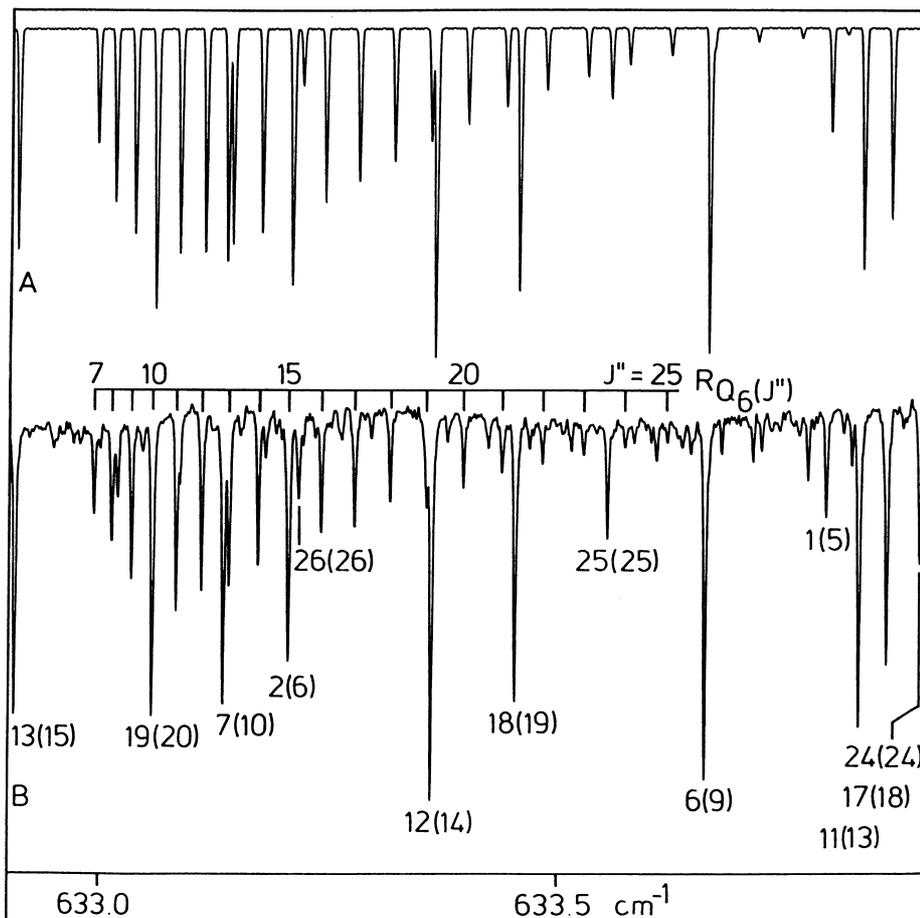


Abb. 5-6: Ausschnitt der ν_5 Bande von $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$. (A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum. Über dem Spektrum befindet sich die J -Zuordnung von ${}^R\text{Q}_6$. Einige ${}^P\text{P}$ Linien sind mit $K''(J'')$ bezeichnet.

Bei tieferen Wellenzahlen findet man die RQ -Zweige. RQ_1 und RQ_2 laufen mit steigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen und entwickeln bei $J = 12/10$ für RQ_1 ($\text{HSiD}_3/\text{HSnD}_3$) bzw. $J = 21/17$ für RQ_2 einen Bandenkopf. Für die nächsthöheren K -Werte beobachtet man diesen Bandenkopf nicht mehr, die Cluster laufen nun regelmäßig mit steigendem J zu höheren Wellenzahlen, wie die Abbildung 5-6 des RQ_6 -Zweiges von $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ zeigt. Die RQ -Zweige konnten in den Spektren von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ bis $K'' = 22/16$ und $J = 28/27$ verfolgt werden.

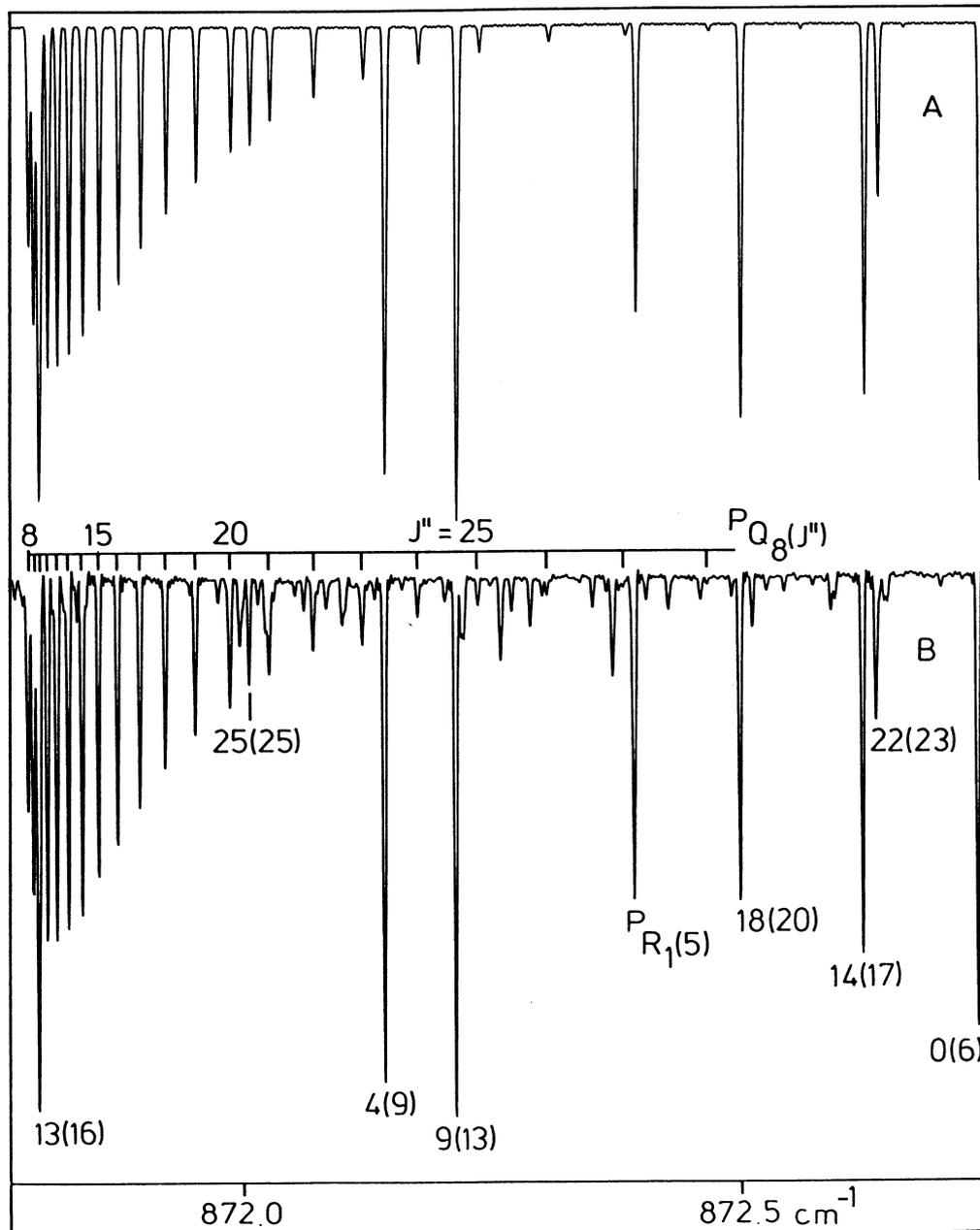


Abb. 5-7: Ausschnitt der ν_5 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$. (A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum. Über dem Spektrum befindet sich die J -Zuordnung des PQ_8 -Zweiges. Einige RQ -Linien sind mit $K''(J'')$ bezeichnet. Außerdem sieht man den ${}^PR_1(5)$ -Übergang.

Die ^PQ-Zweige liegen bei höheren Wellenzahlen und laufen einheitlich bis $K'' \leq 9/5$ (HSiD₃/HSnD₃) mit ansteigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen (Abb. 5-7). Für die folgenden K -Werte beobachtet man einen Bandenkopf bei niedrigen J -Werten, so daß die Cluster erst zu niedrigen Wellenzahlen laufen und ab dem Bandenkopf mit steigendem J zu höheren Wellenzahlen zurücklaufen. Der J -Wert dieses Bandenkopfes steigt mit ansteigendem K an, bis daß sich bei $K'' = 15/15$ die Laufrichtung der Cluster komplett zu niedrigeren Wellenzahlen umkehrt (Abb. 5-8). Die ^PQ-Cluster wurden bis $K'' = 24/24$ und $J = 28/27$ verfolgt.

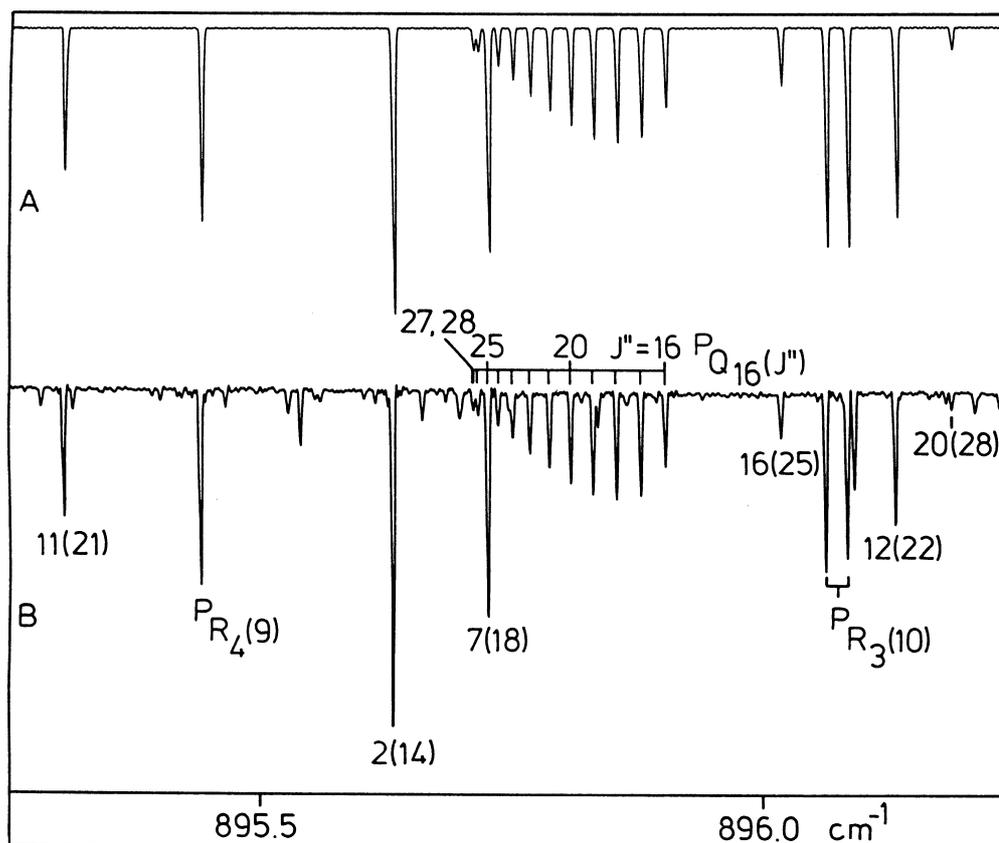


Abb. 5-8: Das ^PQ₁₆-Cluster der ν_5 Bande von H²⁸SiD₃. (A) Simuliertes Spektrum. (B) Experimentelles Spektrum. Die J -Zuordnung des Q-Zweiges befindet sich über dem Spektrum. Einige ^RR-Linien sind mit $K''(J'')$ bezeichnet. Außerdem sieht man das ^PR₃(10)-Dublett und den ^PR₄(9)-Übergang.

5.3.1.2 Analyse der $\nu_5 = 1$ Zustände

Wie man an Tabelle 5-3 ersehen kann, handelt es sich bei den ν_5 Banden der HMD₃-Moleküle um isolierte Senkrechtbanden. Für H⁷⁰GeD₃ wurde in einer früheren Arbeit [78] bereits gezeigt, daß die ν_5 Bande starke $\Delta g = \pm 3$ Resonanzen aufweist. Analog der ν_4 Bande von AsF₃ lassen sich solche isolierten $\nu_i = 1$ Zustände mit zwei verschiedenen Modellen des reduzierten Hamiltonoperators analysieren:

- (i) In Modell A werden die Parameter der $(0, \pm 3)$ Resonanz (d_l) gefittet und die Parameter der $(2, -1)$ ℓ -Typ Resonanz (r_l) auf null gesetzt (*Q-Reduktion*);
- (ii) In Modell B werden der Parameter r_l sowie dessen höhere Terme gefittet und die Parameter der d_l Resonanz auf null gesetzt (*D-Reduktion*).

Wie ebenfalls in früheren Kapiteln schon beschrieben wurde, läßt sich aufgrund des Auftretens solcher Resonanzen die axiale Rotationskonstante indirekt über die Anregungsparameter (r_l bzw. d_l und α^C) bestimmen, ohne daß verbotene Linien beobachtet wurden. Für die beiden Moleküle $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ konnten aus beiden Modellen Werte erhalten werden, die innerhalb einer Standardabweichung miteinander übereinstimmen:

$\text{H}^{28}\text{SiD}_3$:	Modell A	C_0	$1.433\,501(20)\text{ cm}^{-1}$	$D_{K,0}$	$4.62(48) \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$
	Modell B	C_0	$1.433\,493(18)\text{ cm}^{-1}$	$D_{K,0}$	$4.46(44) \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$
$\text{H}^{120}\text{SnD}_3$:	Modell A	C_0	$1.083\,897(54)\text{ cm}^{-1}$	$D_{K,0}$	$2.1(14) \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$
	Modell B	C_0	$1.083\,918(50)\text{ cm}^{-1}$	$D_{K,0}$	$2.6(13) \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$

Die Mittelwerte aus beiden Modellen, $C_0 = 1.433\,497\text{ cm}^{-1}/1.337\,857\,33\text{ cm}^{-1}$ und $D_{K,0} = 4.54 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}/2.35 \times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$, wurden, neben den J -abhängigen Grundzustandsparametern aus Tabelle 5-2 (*Modell B*)⁶², zur Bestimmung der Anregungsparameter verwendet. Die Parameter der $\nu_5 = 1$ Zustände sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Die Datenfits hierzu wurden so durchgeführt, daß schrittweise J' erhöht wurde, bis schließlich alle beobachteten Übergänge in den Fits enthalten waren. Um die in Tabelle 5-4 ersichtliche Güte der Fits zu erhalten, mußten wegen der Linien mit hohen J' - und K' -Werten sextische z -Achsen Corioliskopplungsterme (η_{JKJ} , η_{KKJ} , η_{KKJ}) und oktische Zentrifugaldehnungsterme (L_{JKKK} , L_{KKKK}) in die Modelle aufgenommen werden. Dabei wurden die Parameter, die nicht mit Signifikanz determiniert werden konnten, auf null festgehalten.

Neben den ν_5 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ wurde mit dem erweiterten Grundzustand auch die ν_5 Bande von $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ mit dem Datensatz aus Lit. [78] erneut gefittet. Dabei wurde gezeigt, daß der in [78] benötigte Nebendiagonalparameter f_{28} , der benutzt wurde, um das beobachtete Aufspalten der ${}^R(\text{P},\text{Q},\text{R})_3$ -Linien für $J' \geq 18$ zu deuten, überflüssig ist, da dieses Splitting durch die Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus im Grundzustand hervorgerufen wird. Wie Tabelle 5-4 weiter zeigt, konnte mit dem erweiterten Grundzustandsmodell der Datensatz, der noch um einige Linien für hohe J -Werte vervollständigt wurde, durch beide Modelle mit voll befriedigenden Standardabweichungen wiedergegeben werden.

⁶²Die J -abhängigen Grundzustandsparameter sind unabhängig von C_0 und $D_{K,0}$, während die Parameter, die aus dem Modell A, das die ϵ Resonanz beinhaltet, von den verwendeten C_0 - und $D_{K,0}$ -Werten abhängig sind.

	$H^{28}SiD_3$		$H^{70}GeD_3$		$H^{120}SnD_3$	
	Model A	Model B	Model A	Model B	Model A	Model B
v^0	850.680 823(10)	850.680 839 4(96)	792.516 739(17)	792.516 745(17)	646.897 831(13)	646.897 885(13)
B	1.778 613 95(12)	1.778 701 18(12)	1.670 003 18(20)	1.670 063 21(34)	1.338 451 09(16)	1.338 531 99(17)
C	1.438 886 63(24)	1.438 711 69(24)	1.361 045 98(44)	1.360 925 81(54)	1.091 010 53(23)	1.090 845 96(25)
$C\zeta^z$	1.121 551 8(10)	1.121 601 7(10)	0.940 567 7(16)	0.940 599 5(16)	0.784 697 5(13)	0.784 745 5(13)
$D_J \times 10^6$	15.907 69(42)	15.922 55(40)	14.822 73(72)	14.830 01(75)	10.698 11(55)	10.707 85(55)
$D_{JK} \times 10^6$	-10.715 3(11)	-10.748 0(11)	-12.045 7(20)	-12.060 4(21)	-8.631 6(13)	-8.655 4(13)
$D_K \times 10^6$	3.492 3(14)	3.470 4(13)	4.003 1(33)	3.992 6(34)	2.312 8(11)	2.284 6(11)
$\eta_J \times 10^4$	1.009 43(13)	2.763 11(69)	1.054 33(18)	2.262 2(12)	0.718 02(15)	2.364 9(13)
$\eta_K \times 10^4$	-0.215 96(19)	-1.969 02(69)	-0.130 15(32)	-1.337 5(12)	0.002 16(23)	-1.644 1(13)
$H_J \times 10^9$	0.516 50(41)	0.515 21(38)	0.474 90(77)	0.472 53(77)	0.353 69(56)	0.345 66(54)
$H_{JK} \times 10^9$	-1.173 3(14)	-1.173 2(13)	-1.091 3(30)	-1.083 4(30)	-0.836 0(19)	-0.815 9(19)
$H_{KJ} \times 10^9$	1.428 0(46)	1.447 6(43)	1.413 7(88)	1.420 1(88)	1.008 9(26)	0.997 8(26)
$H_K \times 10^9$	-0.461 2(33)	-0.486 7(31)	-0.690(10)	-0.689(10)	-0.508 4(18)	-0.513 0(17)
$\eta_{JJ} \times 10^9$	-0.311(20)	-32.47(13)	-1.728(23)	-19.37(23)	-1.050(20)	-33.42(26)
$\eta_{JK} \times 10^9$	3.655(61)	26.80(13)	20.01(12)	32.85(25)	11.849(76)	35.13(26)
$\eta_{KK} \times 10^9$	-0.208(63)	9.290(60)	-27.73(12)	-23.17(13)	-14.982(87)	-5.958(89)
$L_{JKKK} \times 10^{12}$	0.273 8(58)	0.257 5(55)	-0.138(12)	-1.63(12)	0.0fix	0.0fix
$L_{KKKK} \times 10^{12}$	-0.297 2(50)	-0.279 6(47)	0.131(13)	0.144(13)	0.0fix	0.0fix
$\eta_{JK} \times 10^{12}$	-3.237(78)	-2.080(77)	1.45(10)	1.50(10)	1.659(56)	2.580(58)
$\eta_{KKJ} \times 10^{12}$	19.44(14)	19.80(14)	0.0fix	0.0fix	0.0fix	0.0fix
$\eta_{KKK} \times 10^{12}$	-16.090(94)	-17.646(90)	-1.95(13)	-1.75(14)	-2.543(86)	-3.487(88)
$q \times 10^2$	-1.030 541(50)	-1.030 432(47)	-0.954 230(74)	-0.954 118(75)	-0.705 082(63)	-0.704 821(62)
$q_J \times 10^7$	6.442(21)	1.647(20)	5.884(34)	2.190(34)	4.517(27)	-0.006(27)
$q_{JJ} \times 10^{10}$	1.161(21)	1.282(21)	0.773(38)	0.767(37)	0.464(27)	0.781(28)
$d \times 10^5$	(\mp)3.513 78(80)	0.0fix	(\mp)2.966 7(16)	0.0fix	(\mp)2.793 3(13)	0.0fix
$d_J \times 10^9$	(\mp)1.284(15)	0.0fix	(\mp)1.059(31)	0.0fix	(\mp)0.425(26)	0.0fix
$r \times 10^3$	0.0fix	(\pm)6.455 0(13)	0.0fix	(\pm)4.871 4(24)	0.0fix	(\pm)5.212 2(21)
$r_J \times 10^7$	0.0fix	(\mp)8.860(24)	0.0fix	(\mp)5.951(46)	0.0fix	(\mp)7.856(41)
$t \times 10^6$	1.259 91(95)	1.736 33(84)	0.934 7(12)	1.302 0(12)	0.573 9(13)	1.015 4(13)
$t_J \times 10^{11}$	3.74(19)	3.08(16)	4.14(23)	4.47(23)	3.36(27)	1.63(26)
$w \times 10^{11}$	1.447(22)	1.509(21)	3.075(55)	3.096(56)	3.066(25)	3.048(24)
J'_{\max}/K'_{\max}		31/31		30/24		31/26
Anz. Linien		2005		1664		1608
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.120	0.112	0.161	0.163	0.140	0.137

Tabelle 5-4: Parameter [cm^{-1}] der angeregten Zustände $v_5 = 1$ der HMD_3 -Moleküle

5.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Mit den Parametern aus Tabelle 5-4 werden die beobachteten Spektren mit einer Genauigkeit reproduziert, die der experimentellen entspricht (ca. $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Die mit diesen Parametern durchgeführten Simulationen (Abb. 5-6 bis 5-8) stimmen bis ins Detail mit den experimentellen Spektren überein. Verglichen mit dem 25 Parametersatz für das $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ Molekül aus Lit. [78], werden in dieser Arbeit mit beiden Modellen bessere Fits erhalten, obwohl Daten mit höheren J' -Werten eingehen. Zusätzlich konnten aufgrund der besseren Kenntnis des Grundzustandes Linien, die von $K = 3$ ausgehen, für hohe J -Werte vorausgesagt und in den Fit eingebunden werden.

Für die HMD_3 -Moleküle ist es jetzt erstmals möglich, die A^+A^- -Kennzeichnung für die aufgespaltenen Niveaus $k\ell = -2$, die durch ${}^P(P,Q,R)_3$ -Dublekts erreicht werden, und $k\ell = 4$, die mit den ${}^R(P,Q,R)_3$ -Übergängen verknüpft sind, eindeutig festzulegen. Darüber hinaus können auch die Vorzeichen der Parameter, die diese Aufspaltungen beschreiben, bestimmt werden. Als Ergebnis folgt, daß die in Lit. [78, 117] für das $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ Molekül gemachte A_1A_2 -Zuordnung dieser Niveaus getauscht werden mußte⁶³, wodurch das Vorzeichen der t -Resonanz wechselt und für die w -Resonanz ein anderer Wert erhalten wird.

Die für $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ erhaltenen Parameter können vollständigshalber noch mit den Ergebnissen aus Lit. [122] verglichen werden. Dabei handelt es sich um eine Analyse von Übergängen, die mit einer Auflösung von 0.08 cm^{-1} gemessenen und durch neun Diagonalterme und einen Nebendiagonalterm gefittet wurden. Da die Standardabweichung mit $\sigma = 1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ um den Faktor 150 schlechter ist als der Wert aus dieser Arbeit, sollte sich eine Diskussion bezüglich der Diskrepanzen erübrigen.

Die Äquivalenz der *Reduktionen* Q und D zeigt sich durch die Einhaltung von Relationen zwischen höheren z -Corioliskopplungstermen (η 's) und zwischen ℓ -Typ Resonanztermen der $\Delta\ell = \pm 2$, $\Delta k = \mp 4$ Resonanz (t und t_J) mit Termen höherer Ordnung der $\ell(2,2)$ Wechselwirkung (q_J und q_{JJ}). Die zugehörigen Gleichungen wurden in Kapitel 3 (Gl. 3-22 bis Gl. 3-28) bereits angegeben. Die nachfolgende Tabelle demonstriert, daß diese Relationen mit Ausnahme⁶⁴ der Gl. 3-28 sehr gut erfüllt werden. Man kann schlußfolgern, daß die Lage der Rotations-Schwingungsniveaus der ν_5 Grundschrwingungen der HMD_3 -Moleküle Lehrbuchbeispiele darstellen, um die Äquivalenz verschiedener Reduktionen des

⁶³Es ist anmerken, daß es sich nicht um eine fehlerhafte Zuordnung handelte, sondern daß eine zufällige A_1A_2 -Zuordnung gemacht wurde, die erst durch die bessere Kenntnis des Grundzustandes eindeutig geklärt werden konnte.

⁶⁴Die Übereinstimmung dieser Beziehung ist aufgrund der Limitierung des Datensatzes in J nicht gegeben.

effektiven Hamiltonoperators zur Beschreibung einer ungestörten Senkrechttbande zu demonstrieren.

	H ²⁸ SiD ₃	H ⁷⁰ GeD ₃	H ¹²⁰ SnD ₃
$\eta_{IJ}^B - \eta_{IJ}^A$	$1.753\ 7(7) \times 10^{-4}$	$1.207\ 9(12) \times 10^{-4}$	$1.646\ 9(13) \times 10^{-4}$
$\eta_{IK}^B - \eta_{IK}^A$	$-1.753\ 1(7) \times 10^{-4}$	$-1.207\ 4(13) \times 10^{-4}$	$-1.646\ 3(14) \times 10^{-4}$
$\eta_{JJ}^B - \eta_{JJ}^A$	$-3.216(13) \times 10^{-8}$	$-1.764(23) \times 10^{-8}$	$-3.237(26) \times 10^{-8}$
$(\eta_{IK}^B - \eta_{IK}^A) + (\eta_{IKK}^B - \eta_{IKK}^A)$	$3.214(17) \times 10^{-8}$	$1.740(33) \times 10^{-8}$	$3.230(30) \times 10^{-8}$
r_t^B (a)	$(\pm)6.455\ 0(13) \times 10^{-3}$	$(\pm)4.871\ 4(24) \times 10^{-3}$	$(\pm)5.212\ 2(21) \times 10^{-3}$
r_t^B (b)	$(\pm)6.490\ 2(23) \times 10^{-3}$	$(\pm)4.888\ 2(34) \times 10^{-3}$	$(\pm)5.238\ 1(36) \times 10^{-3}$
$ r_t^B $ (c)	$6.459\ 4(18) \times 10^{-3}$	$4.871\ 4(24) \times 10^{-3}$	$5.216\ 7(28) \times 10^{-3}$
d_t^A (a)	$(\mp)3.513\ 8(8) \times 10^{-5}$	$(\mp)2.966\ 7(16) \times 10^{-5}$	$(\mp)2.793\ 3(13) \times 10^{-5}$
$ d_t^A $ (c)	$3.497\ 1(39) \times 10^{-5}$	$2.957\ 0(70) \times 10^{-5}$	$2.781\ 9(60) \times 10^{-5}$
$q_{J,t}^B - q_{J,t}^A$	$-4.795(29) \times 10^{-7}$	$-3.694(48) \times 10^{-7}$	$-4.523(38) \times 10^{-7}$
$t_t^B - t_t^A$	$4.764(13) \times 10^{-7}$	$3.673(16) \times 10^{-7}$	$4.415(19) \times 10^{-7}$
$q_{JJ,t}^B - q_{JJ,t}^A$	$1.20(30) \times 10^{-11}$	$-0.07(53) \times 10^{-11}$	$3.18(39) \times 10^{-11}$
$t_{J,t}^B - t_{J,t}^A$	$-0.65(25) \times 10^{-11}$	$0.33(32) \times 10^{-11}$	$-1.72(37) \times 10^{-11}$

(a)Gefitteter Wert. (b)Berechnete Werte aus den gefitteten Parametern q_t und d_t nach Gl. 3-21. (c)Berechnete Werte nach Gl. 3-22.

Tabelle 5-5: Demonstration der Äquivalenz von verschiedenen Reduktionen des Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperators am Beispiel der ν_5 Banden der HMD₃-Moleküle (alle Werte in cm⁻¹)

5.3.2 Das coriolisgekoppelte ν_3/ν_6 Bandensystem von H²⁸SiD₃

5.3.2.1 Das Spektrums um 680 cm⁻¹

Im Bereich der ν_3 und ν_6 Schwingungen von 600 – 775 cm⁻¹ wurden die gleichen hochaufgelösten Spektren verwendet wie vorher zur Analyse der ν_5 Bande. Der Einstieg in die Banden gelang mit dem Spektrum, welches mit einem Druck von 0.2 mbar aufgenommen wurde. Für die Zuordnung von schwächeren Linien kam später das dichtere Spektrum zum Einsatz. Da als Detektor ein MCT 600 verwendet wurde, ist das Rauschen um 600 cm⁻¹ ziemlich stark. Aus diesem Grund erreicht man im P-Zweig weniger hohe J -Werte wie beispielsweise im R-Zweig. Die nachfolgende Abbildung zeigt das bei niedrigerem Druck aufgenommene Spektrum von H²⁸SiD₃ in einer Übersicht.

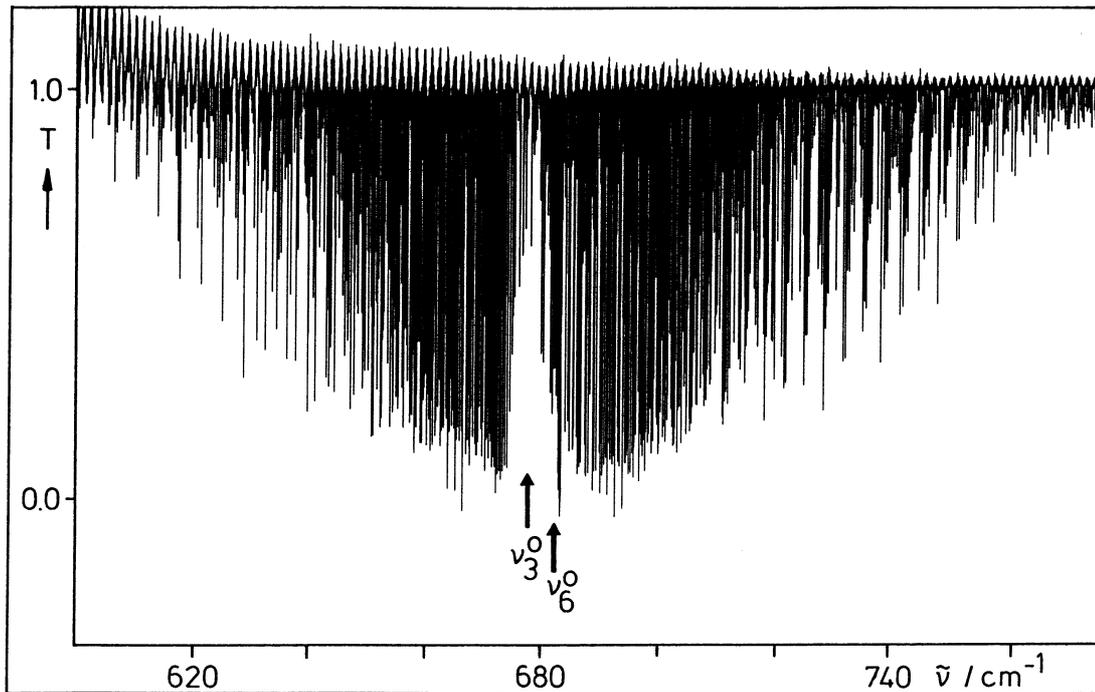


Abb. 5-9: Übersichtsspektrum von H²⁸SiD₃ im Bereich der symmetrischen (ν_3) und asymmetrischen (ν_6) Deformationsschwingung. Die Bandenzentren sind angegeben.

Während vom höheren ($M = \text{Ge}$) und niedrigeren ($M = \text{C}$) Homologen des Siliciums die ν_3 und ν_6 Banden der HMD₃-Verbindungen bereits analysiert wurden [131, 116] und die Bandenzentren mit ca. 30 cm^{-1} wesentlich weiter voneinander entfernt liegen⁶⁵, ist die Separation der Banden bei H²⁸SiD₃ mit 7.2 cm^{-1} sehr klein. Aufgrund der Erfahrungen mit HGeD₃ läßt dieser Umstand auf starke Intensitätsstörungen, hervorgerufen durch eine Coriolis- x,y -Resonanz, schließen.

Der Q-Zweig der Parallelbande ist weit gespreizt und erstreckt sich von 630 bis 675 cm^{-1} , so daß im Zentrum der ν_3 Bande bei 675.50 cm^{-1} kein charakteristischer Q-Zweig erscheint, sondern eine Q-Zweig Lücke. Die Ursprünge der ${}^{\text{Q}}\text{Q}_K(J)$ -Serien mit $K = J$ liegen 0.5 cm^{-1} voneinander entfernt und mit steigendem K -Wert bei höheren Wellenzahlen. Die ${}^{\text{Q}}\text{Q}$ -Serien laufen mit ansteigendem J -Wert zu kleineren Wellenzahlen, wobei zwei ${}^{\text{Q}}\text{Q}$ -Linien einer Serie für kleine Werte einen Abstand von ca. $2B$ haben. Dieser Abstand sinkt mit ansteigendem J . Die ${}^{\text{Q}}\text{Q}$ -Übergänge konnten bis $K_{\text{max}} = 24$ und $J_{\text{max}} = 28$ beobachtet werden. Die zugehörigen ${}^{\text{Q}}\text{R}$ -Übergänge sind stark und wurden bis $J' \leq 28$ beobachtet, während die ${}^{\text{Q}}\text{P}$ -Übergänge weitaus schwächer sind. Für kleine K -Werte ($K = 0 - 2$) wurden diese Übergänge bis $J' \leq 15$ im Spektrum verfolgt und für höhere K -

⁶⁵Bei HCD₃ liegt das Zentrum von ν_3 bei 1004.5 cm^{-1} und von ν_6 bei 1035.9 cm^{-1} , und analog für HGeD₃ bei 594.6 cm^{-1} und 624.8 cm^{-1} .

Werte wurden nur noch wenige erste Linien gefunden. Die $^{\text{Q}}\text{R}$ - und $^{\text{Q}}\text{P}$ -Linien für einen bestimmten J'' -Werte laufen mit ansteigendem K zu höheren Wellenzahlen. Es werden aber keine J -Cluster gebildet, da der Abstand der Linien mit K stark ansteigt. Der Abstand zweier Linien $J'' = K''$ und $J'' = K'' + 1$ liegt im R-Zweig für $K'' = 0$ bei 1.9 cm^{-1} und sinkt mit steigendem J , während der Abstand für $J'' = K'' + 2$ und $J'' = K'' + 3$ im P-Zweig für kleine K -Werte bei 5.3 cm^{-1} liegt und mit J ansteigt.

Die von $K'' = 3$ ausgehenden Linien sind ab $J' \geq 13$ im R- und Q-Zweig aufgespalten. Über diese aufgespaltenen Linien, in Verbindung mit der Bildung von Grundzustandskombinationsdifferenzen, gelang der Einstieg in das Bandensystem. Dieses erscheint sehr dicht, da das Spektrum neben den Linien der ν_3 und ν_6 Banden zusätzlich von heißen Banden und Linien, die vom SiH_4 stammen, überlagert wird.

Aufgrund der auftretenden sehr starken Resonanzen läßt sich die Senkrechtbande nicht –wie üblich– durch $\Delta K = +1$ und $\Delta K = -1$ Subbanden beschreiben. Vielmehr kommt es zu einem starken Mischen der Wellenfunktionen in den angeregten Zuständen, so daß $\Delta K = +1$ Serien oft durch $\Delta K = -1$ fortgesetzt werden, d.h. K' ist keine gute Quantenzahl mehr. Aus diesem Grund wird die Senkrechtbande durch zwei hervorstechende Komponenten beschrieben.

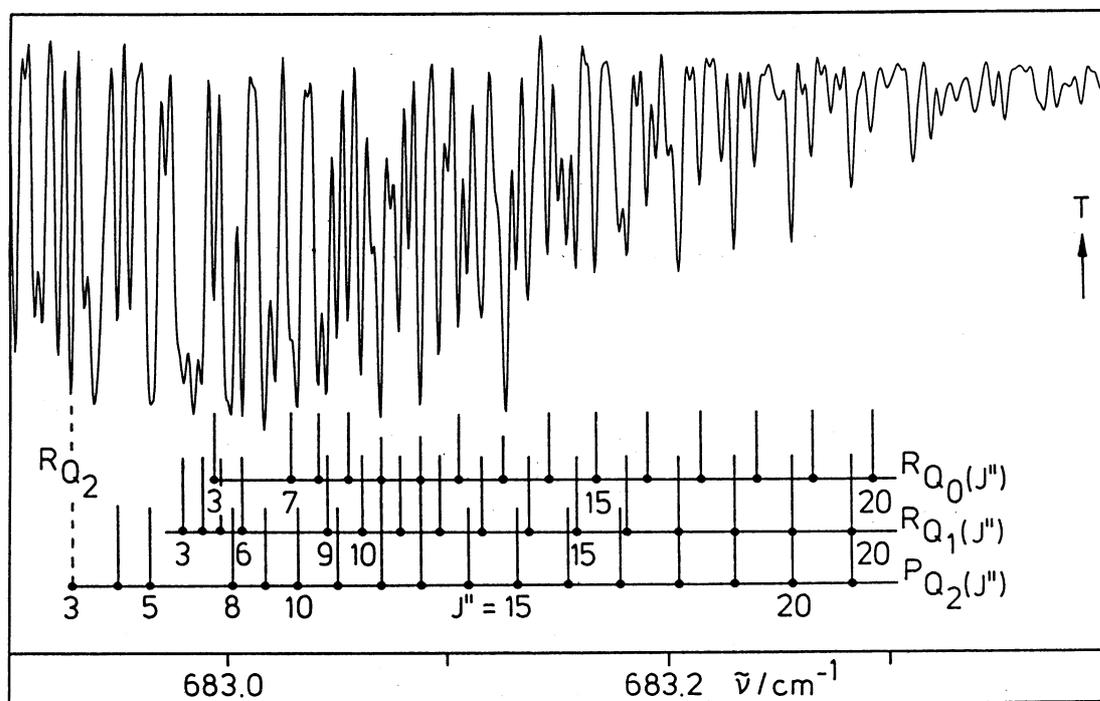


Abb. 5-10: Ausschnitt der ν_6 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$, mit den $^{\text{R}}\text{Q}_0$ -, $^{\text{R}}\text{Q}_1$ - und $^{\text{P,R}}\text{Q}_2$ -Zweigen. Der $^{\text{P,R}}\text{Q}_2$ -Zweig hat überwiegend $^{\text{P}}\text{Q}_2$ -Charakter (ab $J \geq 4$).

Die erste Komponente ähnelt in ihrem Aussehen einer Parallelbande, mit starken Q-Zweigen im Zentrum der Bande (Abb. 5-10). Hier liegt auch der RQ_0 -Zweig, der wie die anderen Q-Zweige sehr komprimiert ist und mit ansteigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen läuft. Die Zuordnung einzelner Linien dieser Q-Zweige (außer RQ_0)⁶⁶ konnte durch Bildung von Gscd's mit Linien aus dem R- bzw. P-Zweig getroffen werden. Allerdings wurde die Zuordnung durch die Überlagerung der einzelnen Q-Zweige erschwert. Die Übergänge der Q-Zweige sind für kleine K -Werte am stärksten und konnten bis $J = 24$ beobachtet werden. Die Subbanden bilden im R- und P-Zweig J -Cluster, die in einem Abstand von $2B$ auftreten. Die Abbildung 5-11 zeigt ein solches J -Cluster für $J'' = 13$ und $\Delta J = +1$. Man erkennt, wie R R- und P R-Notation abwechseln. Die J -Cluster laufen im P- und R-Zweig mit ansteigendem K -Wert zu kleineren Wellenzahlen, wobei für größere J -Werte die K -Komponenten mit kleinem K -Wert fehlen. Im R-Zweig wurden die Cluster bis $J' = 31$, im P-Zweig bis $J' = 24$ beobachtet, mit $K'' \leq 30$.

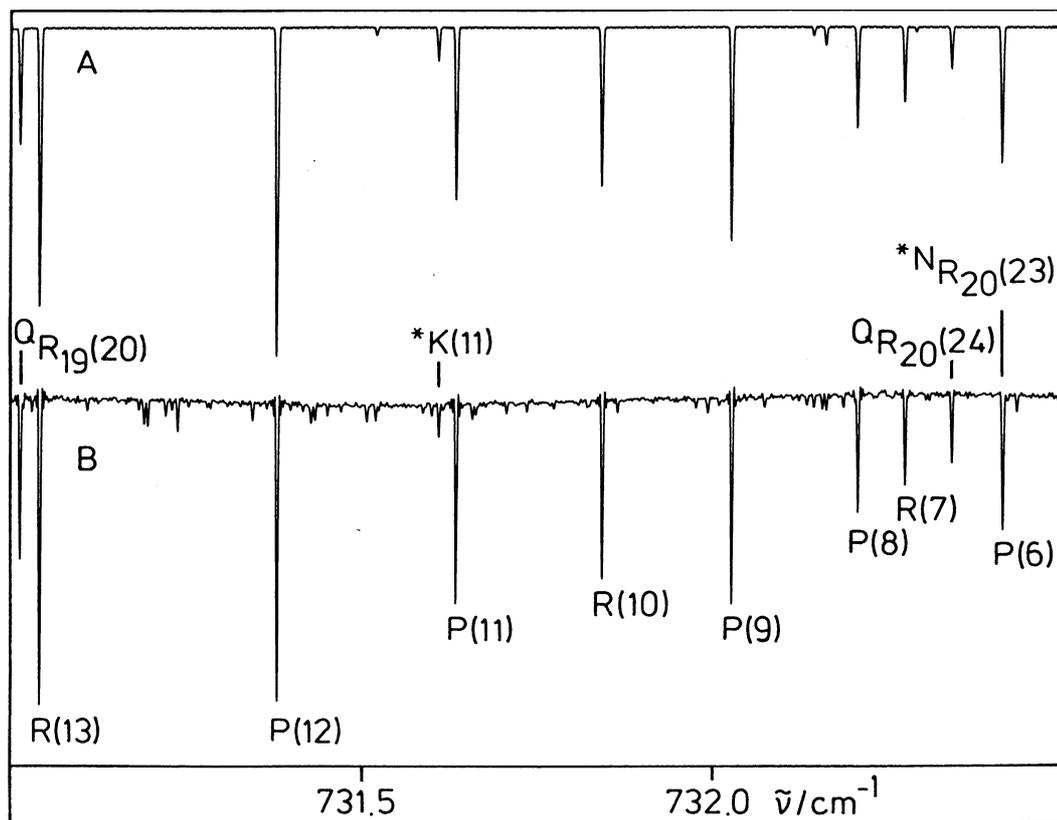


Abb. 5-11: Ausschnitt der ν_6 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$. Die Abbildung zeigt das ${}^P,{}^R R_{K''}(J'' = 13)$ -Cluster. A: Simuliertes Spektrum mit den Parametern aus Tabelle 5-8 und einem Verhältnis der Übergangsmomente von $|M_6 : M_3| = 0.7$. B: Experimentelles Spektrum. Die $J'' = 13$ -Linien sind mit $\Delta K(K'')$ beschriftet.

⁶⁶Die J -Zuordnung des RQ_0 -Zweiges wurde durch Vorausrechnungen getroffen, nachdem die Hauptterme des Fits bestimmt waren.

Die ersten Linien der Q-Zweige der zweiten Komponente sind immer ^PQ -Linien mit $J'' = K''$, die nahe beieinander liegen (Abb. 5-12). Die Q-Zweige dieser Subbanden, die teilweise wieder in ^RQ -Linien übergehen, sind sehr breit und laufen mit ansteigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen. Die zwei ersten Linien einer Subbande, J und $J + 1$, haben für kleine K'' -Werte einen Abstand von $\sim 2B$. Dieser sinkt mit ansteigendem J und wird mit steigendem K größer. Die Linien dieser Q-Zweige sind stark und wurden bis $J = 28$ und $K'' = 27$ aufgefunden.

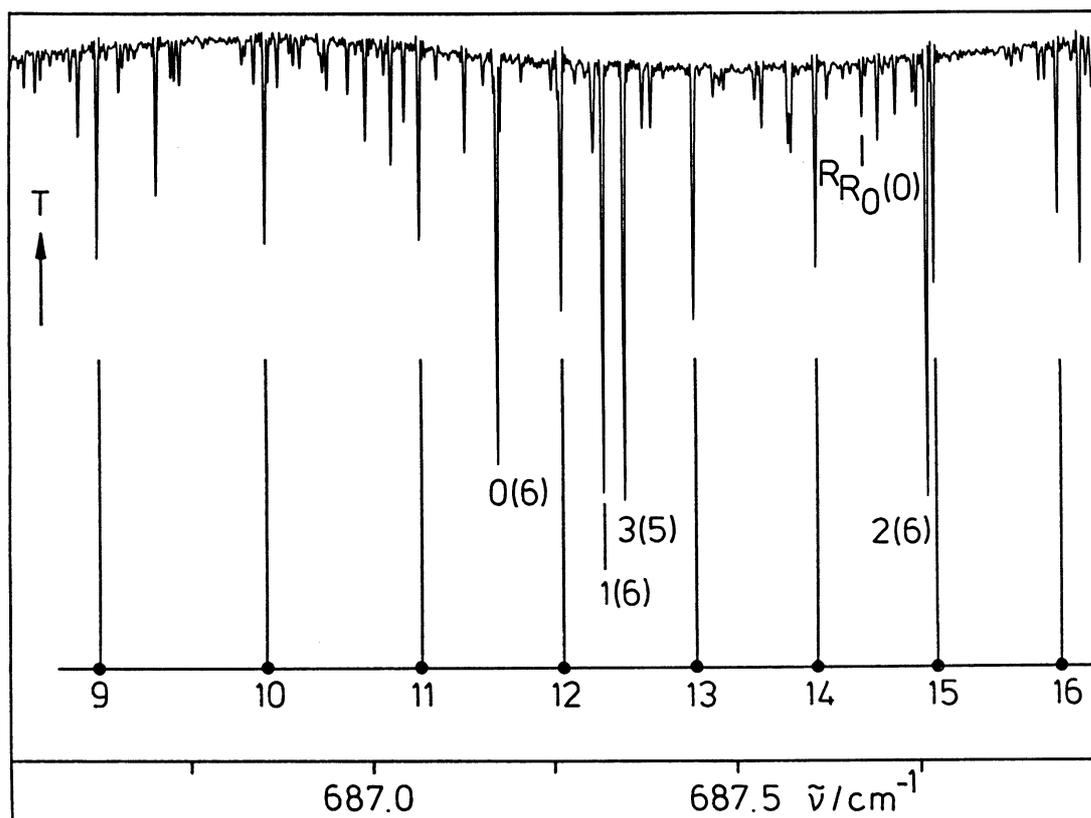


Abb. 5-12: Ausschnitt der ν_6 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ im Bereich der $^P\text{Q}_{K''}(J'' = K'')$ -Übergänge mit $J, K'' = 9$ bis 16. Diese Übergänge sind durch die zugehörigen $J = K''$ Quantenzahlen gekennzeichnet. Außerdem sind einige ^RQ -Linien mit $K(J'')$ und der $^R\text{R}_0(0)$ beschriftet.

Die Linien im R-Zweig ($\Delta J = +1$) dieser Subbanden sind schwach und nur für erste $J'' = K''$ Werte von höherer Intensität. Die Linien im P-Zweig ($\Delta J = -1$) sind weitaus stärker und wurden bis $J' = 27$ und $K'' = 26$ beobachtet. Es bilden sich K -Cluster, die ab $K'' \geq 10$ mit steigendem J -Wert erst zu höheren Wellenzahlen laufen, dort einen Bandenkopf haben und anschließend zu kleineren Wellenzahlen hin fortgesetzt werden. In der nachfolgenden Abbildung 5-13 ist das $K'' = 14$ Cluster abgebildet.

Die Übergänge dieser Komponente, die von dem $K = 3$ Sublevel ausgehen, sind ab $J' = 11$ aufgespalten. Die Symmetrie konnte mit Hilfe der Aufspaltung im Grundzustand festgelegt werden.

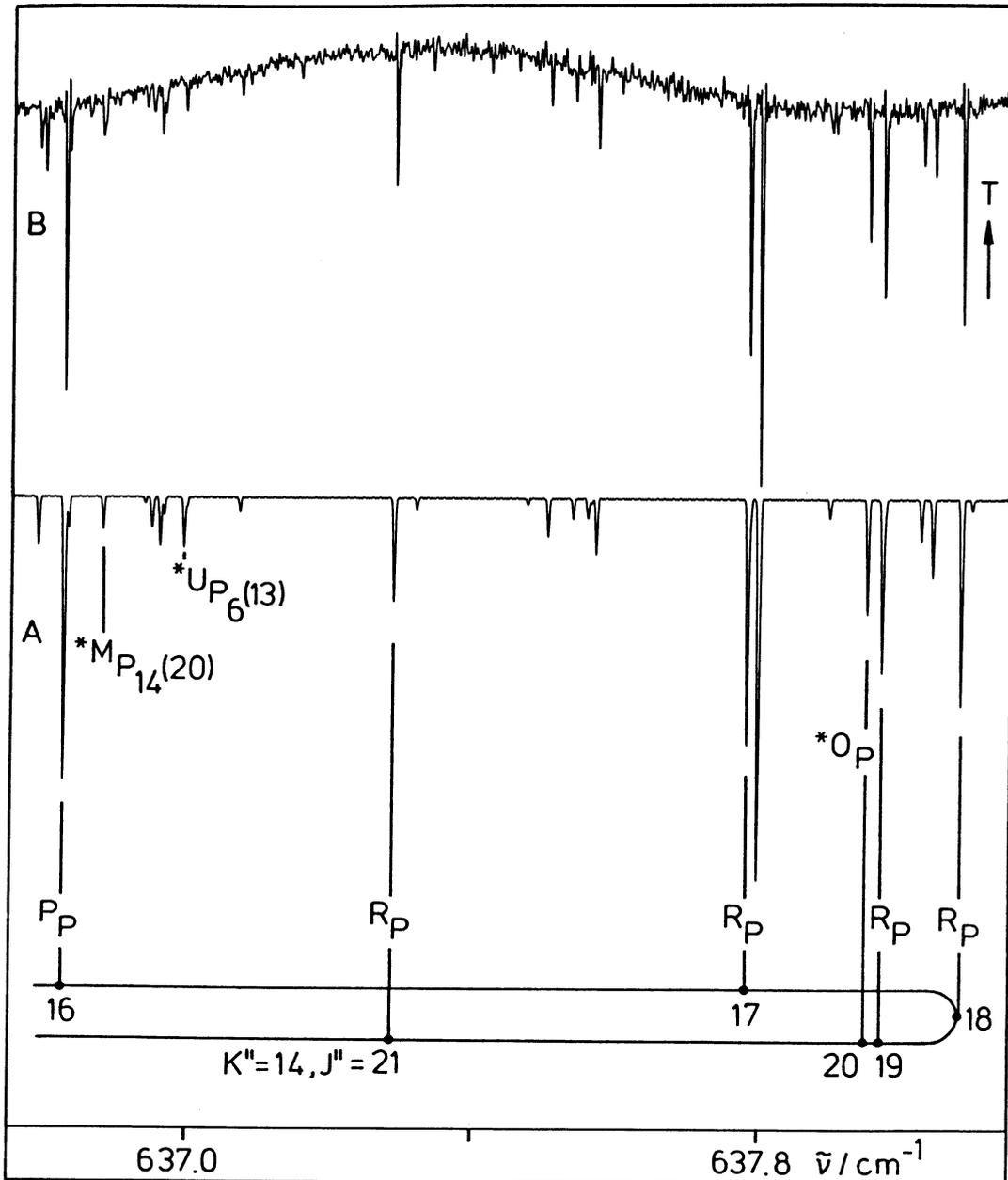


Abb. 5-13: $K'' = 14$ Cluster im $\Delta J = -1$ Zweig der ν_6 Bande von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$. Man beachte den Bandenkopf bei $J'' = 18$. Drei verbotene Übergänge sind jeweils durch einen Stern markiert. A: Simuliertes Spektrum. B: Experimentelles Spektrum.

Neben den nach den Auswahlregeln erlaubten Übergängen konnten noch zusätzlich 209 „verbotene“, aber „störungs-erlaubte“ Übergänge durch Simulation des Spektrums aufgefunden und zugeordnet werden.

5.3.2.2 Analyse der Banden

Insgesamt 2261 Übergänge wurden zur Analyse der $v_3 = 1$ und $v_6 = 1$ Zustände mit dem Programm SYMTOPT gefittet. In der Beschreibung des Spektrums wurde bereits auf den Wechsel der Zuordnung ${}^{\Delta K} \Delta J_{K''}(J'')$ von fortlaufenden Serien hingewiesen. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Energieniveaus beider Zustände sehr nahe zusammen liegen. Grund dafür sind:

- die Nähe der Bandenzentren $\Delta\nu = 7.2 \text{ cm}^{-1}$,
- die damit verbundene starke x,y -Corioliswechselwirkung ($\zeta_{3,6}^y = 0.621$),
- eine sehr kleine z -Corioliskonstante sowie
- zusätzliche $(\Delta k - \Delta \ell) = \pm 3$ und ± 6 Störungen mit verschiedenen Kreuzungen, die durch die Coriolis- x,y -Resonanz induziert werden.

Daher wurden die Übergänge nicht in der üblichen Form mit J'' , ΔJ , K'' , ΔK und der Symmetrie des oberen Niveaus in den Fit eingegeben, sondern es wurde eine alternative Form gewählt. Die Kennzeichnung der Übergänge erfolgte mit J'' , ΔJ , K'' , einer Ordnungszahl⁶⁷ n des oberen Rotations-Schwingungsniveaus und der Symmetrie dieses Rotationsniveaus (A_1 , A_2 oder E). Bei der Verwendung dieser Ordnungszahlen werden die Rotationsniveaus des angeregten Zustandes für gegebene Symmetrie und einen gegebenen J -Wert mit zunehmender Energie durchnummeriert. Diese Form der Eingabe von Übergängen hat den Vorteil, daß ein ständiger Notationswechsel in Bereichen, in denen Basisfunktionen ihren Charakter tauschen, entfällt. Die beobachteten Übergänge wurden mit 1.0 gewichtet. Überlagerte Linien erhielten ein kleineres Gewicht von 0.1 bis 0.001.

Die Daten wurden mit zwei Modellen gefittet. Das erste Modell 1a/1b basiert auf dem bereits zur Beschreibung der ν_1/ν_3 Banden von AsF₃, bzw. ν_2/ν_4 Banden von AsD₃ angewendeten LSPT-Modell [64]. In diesem Modell wurden die bekannten 4 Parameter q_t , d_t , α^{BB} und ζ_K^y auf den Wert null gesetzt und insgesamt 45 Parameter frei iteriert. Da die x,y -Corioliswechselwirkung die stärksten Effekte auf die Energieniveaus der ν_3/ν_6 Banden ausübt, wurden die Terme dieser Wechselwirkung bis zur sechsten Potenz des Gesamtdrehimpulses berücksichtigt. Beim Datenfit zeigte sich, daß gerade diese höheren K -abhängigen Coriolisterme sehr große Werte annahmen. Diese wurden unter Verwendung eines modifizierten Modells (2a/2b) viel kleiner bzw. konnten sogar auf null gehalten werden. Hierbei handelt es sich um ein nicht-LSPT Modell, in dem ζ_K^y als freier Parameter iteriert wurde. Dieses Modell enthält insgesamt 41 bzw. 44 Parameter für den Fit bis $J' = 21$ bzw. 30, die mit Signifikanz bestimmt werden konnten.

⁶⁷Man bezeichnet diese Ordnungszahl n auch als „ordering number“.

Für den Grundzustand wurden die J -abhängigen Parameter und h_3 aus der vorangegangenen Analyse der ν_5 Bande übernommen (Tabelle 5-2, *Modell A*). Die dort bestimmten K -abhängigen Grundzustandsparameter C_0 , $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ konnten durch die Analyse von ν_3 und ν_6 aufgrund der Vielzahl von auftretenden Resonanzen und den daraus resultierenden 209 „verbotenen“ Übergängen erheblich verbessert bzw. erstmals bestimmt werden ($H_{K,0}$). Zusammen mit den Anregungsparametern wurden die Grundzustandsparameter C_0 , $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ gleichzeitig mit Modell 1b und 2b bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß die aus beiden Modellen bestimmten Werte innerhalb von 3σ identisch sind. Da die Daten mit Modell 2b mit einer besseren Standardabweichung und mit einem Parameter weniger wiedergegeben werden, wurden diese Grundzustandsparameter für den Fit der Anregungsparameter für beide Modelle verwendet.

	Modell 1b	Modell 2b
C_0	1.433 425 4(14)	1.433 426 8(12)
$D_{K,0} \times 10^6$	2.843 0(67)	2.851 6(57)
$H_{K,0} \times 10^{10}$	-1.88(10)	-1.728(85)

Tabelle 5-6: K -abhängige Grundzustandsparameter von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$

Zum Fit der Daten wurde der maximale J' -Wert schrittweise erhöht. Bis $J' = 21$ entspricht die Güte beider Fits, ausgedrückt durch die Standardabweichungen (Tabelle 5-7), etwa $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt damit nahe der Genauigkeit der Daten, die etwa $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß trotz der kleineren Anzahl bestimmter Anregungsparameter (41 gegenüber 45) mit dem Modell 2a ein etwas besserer Wert erhalten wird. In beiden Modellen ist zudem jeweils einer der beiden Parameter η_J und η_K auf null gesetzt, da die Fits ansonsten in ein physikalisch nicht interpretierbares Minimum divergierten. In Modell 1a nimmt dann $D_{K,0}$ und damit verbunden $D_{K,s}$ und $D_{K,t}$ unsinnige Werte an. Grund dafür ist die bekannte Korrelation zwischen η_K und $D_{K,0}$ [132]. Auf der anderen Seite erkennt man die Invarianz der Summe $\eta_J + \eta_K$ vom gewählten Modell [132] (Tabelle 5-7, 5-8). Da im Spektrum ab $J' \geq 21$ verschiedene „schlechte“ Linien⁶⁸ auftraten, wird zuerst der Datenfit bis zu dem oberen J -Wert von 21 vorgestellt (Tabelle 5-7). Es ist jedoch nicht eindeutig zu entscheiden, ob es sich bei diesen Linien um überlagerte Linien handelt oder um tatsächliche lokale Störungen.

⁶⁸Linien mit einer Abweichung $\Delta\nu$ (Obs. – Calc.), die 5 mal größer ist als die Standardabweichung.

	Modell 1a		Modell 2a	
	$v_3 = 1$	$v_6 = 1$	$v_3 = 1$	$v_6 = 1$
v^0	675.500 785(31)	682.686 517(22)	675.500 741(28)	682.686 536(21)
C	1.437 720 37(99)	1.425 105 61(60)	1.437 824 91(95)	1.425 157 97(59)
B	1.776 767 95(77)	1.778 312 84(53)	1.776 767 71(74)	1.778 260 76(53)
$C\zeta^z$		-0.325 170 9(35)		-0.325 143 4(33)
$D_J \times 10^5$	1.759 76(46)	1.653 77(47)	1.759 15(44)	1.651 80(30)
$D_{JK} \times 10^5$	-1.302 1(12)	-1.258 6(12)	-1.364 4(11)	-1.212 0(13)
$D_K \times 10^5$	0.299 03(95)	0.395 91(56)	0.361 9(11)	0.350 3(16)
$\eta_J \times 10^5$		-5.271 4(60)		0.0 fix
$\eta_K \times 10^5$		0.0 fix		-5.308 0(59)
$H_J \times 10^{10}$	3.817(73)	4.569(51)	3.740(69)	4.633(48)
$H_{JK} \times 10^{10}$	-7.87(29)	-5.93(18)	-5.41(23)	-7.16(16)
$H_{KJ} \times 10^{10}$	-15.24(33)	8.55(21)	-7.98(58)	4.72(32)
$H_K \times 10^{10}$	20.18(35)	-6.42(18)	10.64(58)	-1.50(30)
$\eta_{JJ} \times 10^8$		2.33(42)		0.0 fix
$\eta_{KJ} \times 10^8$		-2.69(42)		2.37(38)
$\eta_{KK} \times 10^8$		0.0 fix		-2.79(37)
$(\epsilon_1)r \times 10^3$		1.788 25(38)		1.789 69(35)
$(\epsilon_1)r_J \times 10^7$		0.647(18)		0.727(17)
$(\epsilon_1)r_K \times 10^7$		-4.064(35)		-3.590(36)
$t \times 10^7$		-3.834(66)		-3.823(66)
$t_J \times 10^{10}$		-5.02(28)		-4.64(28)
$w \times 10^{10}$	-5.473(45)	5.290(43)	-5.206(44)	5.198(42)
$(\epsilon_2)\sqrt{2}B\zeta_{36}\Omega$	1.560 249 1(26)		1.560 296 7(15)	
$(\epsilon_2)\zeta_J \times 10^5$		-6.666 3(34)		-7.156 4(12)
$(\epsilon_2)\zeta_K \times 10^5$		0.0 fix		1.369 1(12)
$(\epsilon_2)\zeta_{JJ} \times 10^8$		-0.148(16)		-0.232 0(16)
$(\epsilon_2)\zeta_{JK} \times 10^8$		1.945(18)		0.0 fix
$(\epsilon_2)\zeta_{KK} \times 10^8$		-2.363(15)		-0.374 5(49)
$(\epsilon_2)\zeta_{JJJ} \times 10^{11}$		-0.091(20)		0.0 fix
$(\epsilon_2)\zeta_{JKK} \times 10^{11}$		-0.754(33)		0.0 fix
$(\epsilon_2)\zeta_{KKK} \times 10^{11}$		1.293(45)		0.0 fix
$(\epsilon_2)\zeta_{KKK} \times 10^{11}$		-0.385(24)		0.0 fix
$(\epsilon_2)\alpha^{AB} \times 10^3$		8.539 4(23)		8.345 8(17)
$(\epsilon_2)\alpha^{AB,J} \times 10^5$		-1.083 0(34)		0.361 4(20)
$(\epsilon_2)\alpha^{AB,K} \times 10^5$		0.980 3(33)		-0.448 0(19)
$(\epsilon_1\epsilon_2)\delta \times 10^5$		1.242 2(54)		1.264 0(33)
$(\epsilon_1\epsilon_2)\delta_J \times 10^8$		1.389(12)		-0.213(12)
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$		0.132		0.129

Tabelle 5-7: Parameter der angeregten Zustände $v_3 = 1$ und $v_6 = 1$ von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ bis $J' = 21$ (in cm^{-1})

Eindeutige lokale Störungen mit Δv (Obs. – Calc.) > 1 mk treten auf bei:

			$\Delta v(\text{Obs.} - \text{Calc.})$
$J' = 22$	$K' = 13$	$K' = 16$	$\sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$J' = 23$	$K' = 9$	$k\ell = -14$	$\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$J' = 27$	$k\ell = -17$	$k\ell = 22$	$\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Bei weiterem Erhöhen von J'_{max} wurde festgestellt, daß sich der Fit mit dem LSPT Modell (Modell 1) deutlich verschlechterte, während mit dem alternativen Modell 2b (Tabelle 5-8), das verglichen mit 2a drei zusätzliche höhere Coriolis-terme ζ_{JJJ}^y , ζ_{JKK}^y und ζ_{KKK}^y enthält, adäquate Ergebnisse erhalten wurden. Der Anstieg der Standardabweichung von $1.29 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in Modell 2a auf $1.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in Modell 2b ($J'_{\text{max}} = 30$) ist durch den Beitrag der wesentlich schwächeren und damit weniger genauen Linien zwischen $J' = 22$ und $J' = 30$ zu deuten. Insgesamt wurden 1660 und 2261 Übergänge mit den Modellen 1a/2a und 1b/2b gefittet, von denen 105 bzw. 209 „verbotene“ Übergänge waren.

Die bereits bei niedrigen J' - und K' -Werten auftretenden $\Delta g = 0, \pm 3$ und ± 6 Wechselwirkungen innerhalb der und zwischen den beiden Schwingungszuständen $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$, die für das Mischen der Wellenfunktionen von benachbarten Niveaus verantwortlich sind, können durch die Auftragung der reduzierten Energien veranschaulicht werden (Abb. 5-14). Diese Abbildung zeigt die reduzierten Energien der angeregten Niveaus mit A_1A_2 -Symmetrie für $6 \leq (k - \ell) \leq 12$. Es wurden gerade diese k -Werte zur Illustration gewählt, da der Bereich mit niedrig liegenden k -Niveaus sehr dicht erscheint⁶⁹ und der Bereich mit $(k - \ell) \geq 15$ keine weiteren, neuen Aspekte liefert. Die Tatsache, daß die Anzahl der beobachteten, „verbotenen“ Übergänge für $J' = 22 - 30$ in etwa so groß ist wie die für $J' \leq 21$, untermauert die Fülle von vorhandenen Kreuzungen bei hohen J - und k -Werten. Aufgrund der Nähe der Bandenzentren von ν_3 und ν_6 , $\Delta(\nu_6 - \nu_3) = 7.2 \text{ cm}^{-1}$, der starken x,y -Corioliswechselwirkung, $\zeta_{3,6}^y = 0.621$, und der recht kleinen z -Achsen Corioliskonstanten, $\zeta_6^z = -0.228$, liegen die Niveaus $(k, \ell = 0)$, $(k = -1, \ell = -1)$ und $(k = +1, \ell = +1)$ sehr nahe beieinander und formen jeweils „Tripel“, die exemplarisch für jenes mit $(k - \ell) = 6$ mit ①, ② und ③ in der nachfolgenden Abbildung gekennzeichnet sind. Man erkennt, daß die effektiven B -Werte dieser „Tripel“ sehr unterschiedlich sind und B ② nicht stark von B_0 verschieden ist.

⁶⁹Grund dafür ist die Aufspaltung der Niveaus mit niedrigem k -Wert.

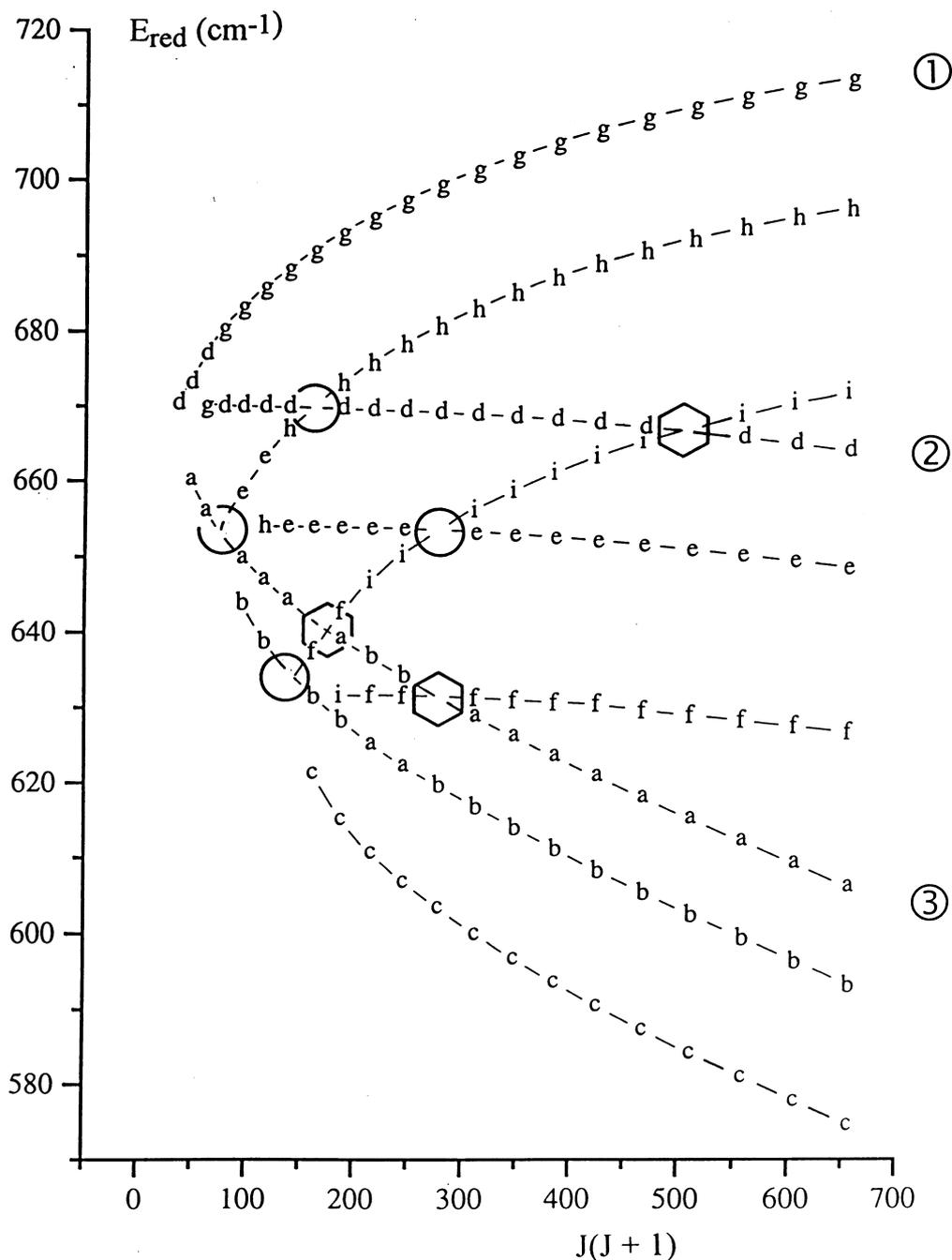


Abb. 5-14: Reduzierte Energien (cm^{-1}) der $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ Zustände von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ für $6 \leq (k - \ell) \leq 12$. Die Kennzeichnung der dominierenden Wellenfunktion der Niveaus ist wie folgt:

- | | | |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| a: $\nu_3 = 1, K = 6$ | d: $\nu_6 = 1, kl = -5$ | g: $\nu_6 = 1, kl = 7$ |
| b: $\nu_3 = 1, K = 9$ | e: $\nu_6 = 1, kl = -8$ | h: $\nu_6 = 1, kl = 10$ |
| c: $\nu_3 = 1, K = 12$ | f: $\nu_6 = 1, kl = -11$ | i: $\nu_6 = 1, kl = 13$ |

Die Kreise markieren Kreuzungen mit $\Delta g = \pm 3$, die Sechsecke solche mit $\Delta g = \pm 6$. Man beachte den Wechsel des dominierenden Wellenfunktioncharakters innerhalb einzelner Kurven mit steigendem J . Zudem sind exemplarisch die 3 Komponenten der x, y -Corioliswechselwirkung gekennzeichnet.

Daß die aufgrund von x,y -Coriolisresonanz wechselwirkenden „Tripel“ über einen breiten Bereich der k -Niveaus dicht beieinander liegen, verdeutlicht folgende Überlegung: Durch das negative Vorzeichen von ζ_6^z liegen die Niveaus mit $(k, \ell = +1)$ oberhalb der $(k, \ell = -1)$ Sublevels. Mit steigendem k -Wert nimmt die Energiedifferenz zwischen den Niveaus $k + 1, \ell = +1$ und $k - 1, \ell = -1$ jedoch nur langsam zu, da HSiD_3 ein abgeplattetes Molekül mit einem kleinen γ -Wert ist und somit die Energie der Rotationsniveaus nur sehr langsam mit steigendem k -Wert abnimmt. Infolgedessen liegen die Niveaus $(k + 1, \ell = +1)$, $(K, \ell = 0)$ und $(k - 1, \ell = -1)$ über einen weiten k -Bereich eng beieinander, so daß es zum Tausch des Charakters von Basisfunktion kommt und „verbotene“ Übergänge beobachtet werden können.

Beim Fit der Daten wurde ermittelt, daß die absoluten Vorzeichen einer Reihe von Wechselwirkungsparametern nicht bestimmbar sind, weder mit Modell 1 noch Modell 2. Jedoch können die Vorzeichen nicht willkürlich gewählt werden, da sie miteinander korreliert sind. In den Tabellen 5-7 und 5-8 wird diese Korrelation der Vorzeichen mit ε_1 und ε_2 , die für \pm stehen, berücksichtigt. Dabei sind ε_1 und ε_2 unabhängig voneinander, d.h. das Vorzeichen der r -Resonanz ist unabhängig von dem Vorzeichen der Corioliswechselwirkung. Lediglich die Wechselwirkungsparameter δ und δ_J sind abhängig von dem Produkt $\varepsilon_1 \times \varepsilon_2$. Dahingegen sind $t_t, t_{t,J}, w_t$ und w_s von beiden unabhängig.

Die Betrachtung von Tabelle 5-8 zeigt die bereits erwähnte Auffälligkeit, daß die höheren K -abhängigen Coriolisterme mit Modell 1b wesentlich höhere Werte annehmen als die J -abhängigen. In Modell 2b dahingegen sind diese Terme klein bzw. wurden nicht benötigt. Auffällig sind die hohen $w_{s,t}$ Werte, die um einen Faktor 10 größer sind als der Term, durch den die Aufspaltung im Grundzustand beschrieben wird. Berücksichtigt man jedoch die hohe Anzahl von Resonanzen und bedenkt, daß es sich um ein stark gekoppeltes System handelt, in dem zudem C und B nahe beieinander liegen, so ist dieser Befund nicht so verwunderlich. Die Änderung der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten aufgrund der Schwingungsabhängigkeit der Parameter verglichen mit der Größe der Grundzustandswerte liegt mit den Modellen 1 und 2 in einem sinnvollen Bereich. Sechs der acht sextischen Zentrifugaldehnungsterme zeigen ein ähnliches Verhalten. Nur die H_{KJ} und H_K Werte des $v_3 = 1$ Zustandes scheinen keine physikalische Bedeutung zu besitzen und stellen Fitparameter dar.

	Modell 1b		Modell 2b	
	$\nu_3 = 1$	$\nu_6 = 1$	$\nu_3 = 1$	$\nu_6 = 1$
ν^0	675.500 755(39)	682.686 517(22)	675.500 826(33)	682.686 511(23)
C	1.437 716 36(71)	1.425 106 80(37)	1.437 819 44(61)	1.425 158 90(36)
B	1.776 772 41(73)	1.778 310 85(56)	1.776 768 13(59)	1.778 260 95(47)
$C\zeta^z$		-0.325 144 5(39)		-0.325 137 6(34)
$D_J \times 10^5$	1.762 21(34)	1.652 35(29)	1.760 02(27)	1.651 57(24)
$D_{JK} \times 10^5$	-1.305 91(75)	-1.256 08(71)	-1.370 74(59)	-1.206 13(72)
$D_K \times 10^5$	0.298 14(76)	0.396 16(56)	0.361 97(48)	0.343 85(68)
$\eta_J \times 10^5$		-5.231 0(48)		0.0 fix
$\eta_K \times 10^5$		0.0 fix		-5.308 9(44)
$H_J \times 10^{10}$	4.101(46)	4.426(42)	3.922(37)	4.540(35)
$H_{JK} \times 10^{10}$	-7.21(14)	-6.02(13)	-6.47(12)	-6.47(12)
$H_{KJ} \times 10^{10}$	-18.06(25)	8.94(18)	-9.60(19)	4.50(14)
$H_K \times 10^{10}$	21.77(17)	-6.398(95)	12.91(19)	-1.76(10)
$\eta_{JJ} \times 10^8$		1.95(14)		0.0 fix
$\eta_{KJ} \times 10^8$		-2.36(14)		3.74(14)
$\eta_{KK} \times 10^8$		0.0 fix		-4.15(14)
$(\epsilon_1)r \times 10^3$		1.784 11(25)		1.787 23(20)
$(\epsilon_1)r_J \times 10^7$		0.658(12)		0.772(10)
$(\epsilon_1)r_K \times 10^7$		-3.874(22)		-3.519(20)
$t \times 10^7$		-3.704(40)		-3.692(35)
$t_J \times 10^{10}$		-4.64(22)		-3.83(17)
$w \times 10^{10}$	-5.417(20)	5.426(50)	-5.158(17)	5.455(38)
$(\epsilon_2)\sqrt{2}B\zeta_{36}\Omega$	1.560 254 1(23)		1.560 308 4(15)	
$(\epsilon_2)\zeta_J \times 10^5$	-6.669 6(18)		-7.172 9(16)	
$(\epsilon_2)\zeta_K \times 10^5$	0.0 fix		1.373 93(65)	
$(\epsilon_2)\zeta_{JJ} \times 10^8$	-0.171 2(51)		-0.185 5(39)	
$(\epsilon_2)\zeta_{JK} \times 10^8$	2.000 8(55)		0.0 fix	
$(\epsilon_2)\zeta_{KK} \times 10^8$	-2.367 7(53)		-0.323 2(42)	
$(\epsilon_2)\zeta_{JJJ} \times 10^{11}$	-0.044 4(41)		-0.045 6(29)	
$(\epsilon_2)\zeta_{JKK} \times 10^{11}$	-0.833 4(58)		0.0 fix	
$(\epsilon_2)\zeta_{JJK} \times 10^{11}$	1.266(11)		-0.176 0(60)	
$(\epsilon_2)\zeta_{KKK} \times 10^{11}$	-0.364 7(71)		0.139 2(59)	
$(\epsilon_2)\alpha^{AB} \times 10^3$	8.551 3(18)		8.345 7(14)	
$(\epsilon_2)\alpha^{AB,J} \times 10^5$	-1.076 9(18)		0.368 3(12)	
$(\epsilon_2)\alpha^{AB,K} \times 10^5$	0.970 1(17)		-0.456 1(11)	
$(\epsilon_1\epsilon_2)\delta \times 10^5$	1.249 0(28)		1.267 2(25)	
$(\epsilon_1\epsilon_2)\delta_J \times 10^8$	1.338 4(51)		-0.242 1(42)	
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	0.200		0.172	

Tabelle 5-8: Parameter [cm⁻¹] der $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ Zustände von H²⁸SiD₃ bis $J' = 30$

Vergleicht man die Ergebnisse aus den Tabellen 5-7 und 5-8 miteinander, so stellt man fest, daß mit dem vollständigen Datensatz die Standardabweichungen mit den Modellen 1b und 2b zwar schlechter sind, aber verschiedene Parameter deutlich besser bestimmt werden. Verglichen mit Modell 1a werden bei 1b speziell die höheren Coriolisterme bis zu einem Faktor von 5 besser bestimmt. Aber auch die Rotationskonstante C , die höheren η 's und höhere α^{AB} -Terme werden um einen Faktor von 2 – 3 besser bestimmt. Bei Modell 2 stellt man gleiches fest, allerdings nicht für die höheren Coriolisterme ζ_{JJJ}^y , ζ_{JKK}^y und ζ_{KKK}^y , da diese im Fit bis $J' \leq 21$ nicht benötigt wurden.

5.3.2.3 Diskussion

Durch Vergleich der neu bestimmten axialen Grundzustandsparameter C_0 , $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ mit den Parametern aus der v_5 Analyse zeigt sich, daß C_0 in der Größenordnung von einer Zehnerpotenz und $D_{K,0}$ um mehr als zwei Zehnerpotenzen genauer bestimmt wurden. Allerdings erkennt man auch, daß die Werte aus den beiden Analysen signifikant voneinander verschieden sind [cm^{-1}]:

$$v_3/v_6: C_0 = 1.433\,426\,8(12), D_{K,0} = 2.851\,6(57) \times 10^{-6}, H_{K,0} = -1.728(85) \times 10^{-10}$$

$$v_5: C_0 = 1.433\,497(19), D_{K,0} = 4.54(46) \times 10^{-6}, H_{K,0} = 0.0$$

Während die Werte für C_0 innerhalb einer Fehlergrenze von 3σ liegen, so weichen die $D_{K,0}$ -Werte 3.5σ voneinander ab. Da erstmals ein Wert für $H_{K,0}$ bestimmt werden konnte und dieser besonders bei hohen K -Werten einen großen negativen Energiebeitrag liefert, ergibt sich zwangsläufig ein kleinerer Wert für $D_{K,0}$ ⁷⁰. Die nahezu Äquivalenz der beiden Parametersätze läßt sich zeigen, indem man z.B. für $K = 6$ die nur K -abhängige Energie nach $E_6 = C_0 K^2 - D_{K,0} K^4 + H_{K,0} K^6$ berechnet. Mit den beiden Parametern aus der v_5 Analyse erhält man $E_6 = 51.600\,0(13) \text{ cm}^{-1}$ und mit den Parametern aus der v_3/v_6 Analyse $E_6 = 51.599\,66(5) \text{ cm}^{-1}$. Man sieht, daß beide Werte innerhalb 0.3 Standardabweichungen übereinstimmen! Darüber hinaus stimmt der Wert für $D_{K,0}$ nahezu perfekt mit dem Wert von $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ überein, der aus dem harmonischen Kraftfeld [49] ermittelt wurde. Der Wert für $H_{K,0}$ liegt ebenfalls in der Größenordnung der Grundzustandsparameter $H_{J,0}$, $H_{JK,0}$ und $H_{KJ,0}$ (Tabelle 5-2).

Mit den erhaltenen Parametersätzen⁷¹ (Tabelle 5-8) wird das experimentelle Spektrum im P- ($\Delta J = -1$) und R- ($\Delta J = +1$) Bereich sehr gut reproduziert, wie die Abbildungen 5-11 und 5-13 zeigen. Obwohl es nicht möglich war, das absolute

⁷⁰ $D_{K,0}$ besitzt ein negatives Vorzeichen in der Energieformel (Gl. 2-29).

⁷¹Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch ζ_K . In Modell 2b ersetzt dieser Parameter ζ_{JK} und ζ_{JK} , die in Modell 1b benutzt wurden. Außerdem wurden η_J und η_{JJ} (Modell 1) durch η_K und η_{KK} (Modell 2) ersetzt.

Vorzeichen des dominierenden Wechselwirkungsterms $B\zeta_{3,6}^y\Omega$ zu bestimmen, konnten das Vorzeichen und die Größe des Produktes $M_3 \times \zeta_{3,6}^y \times M_6$ eindeutig festgelegt werden. Grund dafür sind Intensitätsstörungen, die das Spektrum aufweist. Anhand der Abbildungen erkennt man, daß die simulierten Ausschnitte des Spektrums perfekt mit dem experimentellen Spektrum für ein positives Vorzeichen des Produktes $M_3 \times \zeta_{3,6}^y \times M_6$ und ein Verhältnis der Übergangsmomente von $M_6 : M_3 = 0.70(5)$ übereinstimmen.

Von den beiden vorgestellten Modellen wird dennoch das Modell 2b bevorzugt, da:

- die erhaltene Standardabweichung kleiner ist als mit dem Modell 1b;
- die Anzahl der benötigten Parameter kleiner ist;
- mit dem Modell 1a im Fit bis $J' = 21$ bereits höhere Coriolisterme benötigt wurden, um die Fitgüte von Modell 2a zu erreichen;
- mit Modell 1b die höheren K -abhängigen Coriolisterme um einen Faktor von 10 größer sind als die J -abhängigen.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit $H^{12}CD_3$

Auf der Basis der ν_5 Analysen der Moleküle $H^{28}SiD_3$ und $H^{120}SnD_3$, sowie der partiellen Analyse des $K = 3$ Niveaus von $H^{70}GeD_3$, anhand der ν_4 und ν_5 Banden, konnten erstmals die Grundzustandsparameter der HMD_3 -Moleküle (mit $M = {}^{28}Si$, ${}^{70}Ge$ und ${}^{120}Sn$), einschließlich C_0 , $D_{K,0}$ sowie Wechselwirkungsparametern, welche die $K = 3$ Aufspaltung beschreiben, bestimmt werden. Für $H^{28}SiD_3$ wurden die z -axiale Rotationskonstante C_0 und der Zentrifugaldehnungsterm $D_{K,0}$, deren Bestimmung -wie für $H^{120}SnD_3$ - aufgrund der $\Delta K = \pm 3$ Störungen innerhalb der $\nu_5 = 1$ Zustände bei niedrigen K -Werten möglich war, durch die Analyse der coriolisgekoppelten ν_3/ν_6 Banden deutlich verbessert. Da bei den $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ Zuständen in Vielzahl Kreuzungen mit $(\Delta k - \Delta \ell) = \pm 3$ und ± 6 auch bei hohen K -Werten auftreten, konnte auch $H_{K,0}$ erstmals bestimmt werden. Der vervollständigte Parametersatz der Grundzustandskonstanten von $H^{28}SiD_3$, $H^{70}GeD_3$ und $H^{120}SnD_3$ ist in der nachfolgenden Tabelle 5-9 zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden auch die Parameter von $H^{12}CD_3$ mit in die Tabelle aufgenommen.

	H ¹² CD ₃ [133]	H ²⁸ SiD ₃	H ⁷⁰ GeD ₃	H ¹²⁰ SnD ₃
B_0	3.279 184 7	1.777 480 32	1.670 123 48 ^b	1.337 857 33
C_0	2.628 969 5	1.433 426 8	1.351 593 6 ^b	1.083 908
$D_{J,0} \times 10^5$	4.949 4	1.632 83	1.514 15 ^b	1.089 41
$D_{JK,0} \times 10^5$	-3.831 5	-1.174 27	-1.203 41 ^b	-0.868 67
$D_{K,0} \times 10^5$	1.339 1	0.285 16	0.366 9 ^b	0.235
$H_{J,0} \times 10^{10}$	21.27	4.548 8	4.163 ^b	3.066
$H_{JK,0} \times 10^{10}$	-32.98	-8.373	-7.895 ^b	-5.888
$H_{KJ,0} \times 10^{10}$	18.74	6.463	5.82 ^b	3.91
$H_{K,0} \times 10^{10}$	-1.78	-1.728	0.0 ^b	0.0
$\varepsilon \times 10^5$	-2.89 ^a	0.0	0.0	0.0
$h_3 \times 10^{11}$	10.191	3.996	4.058	3.637

^aFestgehalten auf dem Wert aus der v_5 Analyse. ^bAus Lit. [117].

Tabelle 5-9: Neuste Grundzustandsparameter der HMD₃-Moleküle [cm⁻¹]

Verglichen mit den XD₃-Molekülen liegen die hier vorgestellten Moleküle nicht so nahe am sphärischen Kreisel (Tabelle 5-7), weshalb die *A-Reduktion* für die untersuchten Moleküle H²⁸SiD₃, H⁷⁰GeD₃ und H¹²⁰SnD₃ bevorzugt wurde. Dies macht Sinn, da die auftretende Resonanz nur bei Übergängen, die vom $K = 3$ Niveau ausgehen, beobachtet wird. Für das H¹²CD₃ Molekül wurde dahingegen ein Modell gewählt [133], das die beiden vollständig korrelierten Parameter h_3 und ε enthält, obwohl die Sphärizität (γ) von H¹²CD₃ im Bereich der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle liegt.

	H ¹² CD ₃	H ²⁸ SiD ₃	H ⁷⁰ GeD ₃	H ¹²⁰ SnD ₃
$\gamma = \frac{ C_0 - B_0 }{1/2 (C_0 + B_0)}$	0.220	0.214	0.211	0.210

Tabelle 5-10: Sphärizität der HMD₃-Moleküle

Vergleicht man die $K = 3$ Aufspaltung anhand des Wechselwirkungsparameters h_3 für die gesamte Reihe der HMD₃-Moleküle, mit $M = {}^{12}\text{C}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$ und ${}^{120}\text{Sn}$, so geht aus der Tabelle 5-8 hervor, daß die in Ref. [12, 13] aufgestellte empirische Relation

$$h_3 = \text{const.} \times B_x^4 / |B_x - B_z| \quad (\text{Gl. 5-6})$$

hier nicht erfüllt wird. Der in der Tabelle 5-8 angegebene h_3 -Wert für H¹²CD₃ stammt aus der Analyse [125], in der die $K = 3$ Aufspaltung durch Bildung von „Superkombinationsdifferenzen“ bestimmt wurde ($\epsilon = 0$).

	H ¹² CD ₃	H ²⁸ SiD ₃	H ⁷⁰ GeD ₃	H ¹²⁰ SnD ₃
B / cm^{-1}	3.279 180 ^a	1.777 480	1.670 123 ^c	1.337 857
C / cm^{-1}	2.628 960 ^a	1.433 433	1.351 594 ^c	1.083 908
$(B - C) / \text{cm}^{-1}$	0.650 220	0.344 047	0.318 529	0.253 949
$B^4/(B-C) / \text{cm}^{-3}$	177.83	29.01	24.43	12.62
$h_3 / 10^{-11} \text{cm}^{-1}$	11.48 ^b	4.00	4.06	3.64

^aAus Lit. [134]. ^bAus Lit. [125]. ^cAus Lit. [117].

Tabelle 5-11: Molekulare Parameter der HMD₃-Moleküle

Es scheint, als bestehe eine einfache Abhängigkeit des h_3 -Parameters basierend auf den B_0 -Werten oder auch $(B_0 - C_0)$ -Werten. Diese spiegeln in etwa das ungefähre Verhältnis der h_3 -Werte von 3 : 1 : 1 : 1 wieder.

Die Parameter der $\nu_5 = 1$ Anregungszustände wurden ebenfalls für H²⁸SiD₃, H⁷⁰GeD₃ und H¹²⁰SnD₃ bestimmt und erwiesen sich als hervorragende Anwendungsbeispiele, um die Äquivalenz von verschiedenen Parametersätzen, die aus der Reduktion des Rotations-Hamiltonoperators resultieren, zu demonstrieren. Außerdem stellen die ν_5 Anregungsparameter (Tabelle 5-9) wertvolle Daten für die Erklärung von Störungen in höheren Schwingungszuständen dar.

HMD ₃ , $M=$	¹² C [133]	²⁸ Si	⁷⁰ Ge	¹²⁰ Sn
ν^0	1292.500 20	850.680 84	792.516 75	646.897 89
$\alpha^B \times 10^3$	-4.598	-1.221	0.060	-0.675
$\alpha^C \times 10^3$	-20.661	-5.215	-9.332	-6.938
$C\zeta^z$	1.782 88	1.121 60	0.940 60	0.784 75

Tabelle 5-12: Anregungsparameter der ν_5 Banden von H¹²CD₃, H²⁸SiD₃, H⁷⁰GeD₃ und H¹²⁰SnD₃ (in cm⁻¹)

Die Untersuchung der $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ Zustände vervollständigt schließlich die Rotations-Schwingungsanalysen der ν_3/ν_6 Banden von den HMD₃-Molekülen, mit $M = \text{C bis Ge}$. In der nachfolgenden Tabelle 5-13 werden einige Ergebnisse und statistische Daten der verschiedenen Analysen miteinander verglichen.

	H ¹² CD ₃	H ²⁸ SiD ₃	H ⁷⁰ GeD ₃
ν_3^0 / cm^{-1}	1004.548 2	675.500 8	594.621 8
ν_6^0 / cm^{-1}	1035.920 2	682.686 5	624.768 7
$\alpha_3^B / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	78.769 2	0.712 3	0.049 3
$\alpha_6^B / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	-34.356 8	-0.780 6	-1.790 9
$(\alpha_3^B + 2\alpha_6^B) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	10.055 6	-0.848 9	-3.532 5
$\alpha_3^C / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	-10.413 5	-4.392 6	-4.224 4
$\alpha_6^C / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	28.391 7	8.267 9	11.836 9
$C\zeta_6^z / \text{cm}^{-1}$	-0.575 6	-0.325 1	-0.065 3
$\pm \sqrt{2}B\Omega\zeta_{3,6}^y / \text{cm}^{-1}$	3.401 8	1.560 3	1.573 5
$\pm \alpha^{AB} / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	19.905 9	8.345 7	4.147 6
Anzahl der Daten	-	2261	2184
$\sigma(\text{Fit}) / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	-	1.72	2.64
J'_{max}	24	30	31
Zahl freier Parameter	64	44	34

Tabelle 5-13: Vergleich von Parametern für HCD₃ [133], HSiD₃ und HGeD₃ [116]

Obwohl die verwendeten Modelle und dadurch bedingt die Anzahl der iterierten Parameter verschieden sind, sollten die Hauptparameter nur unwesentlich von den Modellen abhängig sein und somit miteinander vergleichbar sein. Um so überraschender ist das Ergebnis in Tabelle 5-13, daß Rotationsparameter kaum einen systematischen Trend zeigen. Selbst die Summe $\alpha_3^B + 2\alpha_6^B$ zeigt keine Systematik. Dieses Verhalten läßt sich z.B. so deuten, daß die drei HMD₃-Moleküle beim Ausführen der ν_3 und ν_6 Schwingungen unterschiedliche Schwingungsamplituden haben, was sich mit der sinkenden z_M -Koordinate im Gang von C nach Ge in Verbindung bringen läßt.

Als Ergebnis sollte es mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse nun möglich sein, bessere Voraussagen über die Störungen im Bereich der ν_2 und ν_4 Grundschwingungen von HSiD₃ nahe 1580 cm^{-1} zu machen. Diese bis heute unbekannt Störerniveaus, die sich aus Kombinationsbanden und Obertönen von Deformationsschwingungen zusammensetzen müssen, lassen sich prinzipiell auch durch Analysen heißer Banden aufklären, in denen die hier bestimmten $\nu_3 = 1$ oder $\nu_6 = 1$ Zustände die unteren Zustände sind. Schließlich tragen die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse dazu bei, in Zukunft höher angeregte Si-D- (und Si-H-) Streckerschwingungszustände besser zu verstehen.

6 Rotationsanalyse der Ge-H-Streckschwingungsbanden von $H_3^{70}GeD$ in niedrigen $\nu = 2$ (3), und hohen $\nu = 6, 7$ und 8 Schwingungszuständen

6.1 Einleitung

Die schwereren Homologen des Methans, wie Silan (SiH_4), German (GeH_4) und Stannan (SnH_4), gehören zu den Molekülen, die bereits in niedrigen M -H-Schwingungszuständen „local mode“ Verhalten zeigen [112, 135, 136, 137]. In diesem Teil der Arbeit soll geprüft werden, ob auch die monodeuterierte Spezies H_3GeD ein ähnliches Verhalten zeigt. Die Analysen der Spektren von Obertönen des H_3GeD sollen zusätzliche Ergebnisse liefern, durch die Informationen über GeH_4 vervollständigt werden können.

Es hat sich gezeigt, daß der „local mode“ Ansatz sehr gut geeignet ist, um hohe Schwingungszustände von M -H-Streckschwingungen zu beschreiben. Im Vergleich dazu liefert der mit dem herkömmlichen, auf den Normalschwingungen „normal mode“ basierende Ansatz (Gl. 2-20) keine einfache Erklärung des Energieniveaumusters bei der Anregung von Streckschwingungen mit mehr als einem Schwingungsquant. Die „normal mode“ Methode benötigt Kopplungsterme zwischen den Schwingungen, wodurch es zu einem Mischen der Basisfunktionen in 0. Ordnung und gleichzeitig zu Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Schwingungen in hohen Schwingungszuständen kommt. Bei dem „local mode“ Konzept ist diese Situation physikalisch viel einfacher zu beschreiben, da in hohen Schwingungszuständen von M -H-Streckschwingungen das Schwingungsquant in bestimmten Bindungen lokalisiert ist. Als Folge dieser lokalisierten Schwingungsenergien beobachtet man:

- a) weder Schwingungs- noch Rotationskopplung zwischen einzelnen „local mode“ Zuständen,
- b) daß die Anharmonizität der Schwingung viel größer ist als die Kopplung beispielsweise zwischen MH_3 -Streck- und Deformationsschwingung,
- c) daß die Bindung, in der die Energie lokalisiert ist, länger wird und sich die Symmetrie des Moleküles im Schwingungszustand dynamisch erniedrigt: $T_d \rightarrow C_{3v}$, $C_{3v} \rightarrow C_s$ und
- d) ein Verschwinden von Corioliseffekten. Zudem beobachtet man einfache Relationen zwischen Rotations-Schwingungsparametern beim Erreichen der „local mode“ Grenze.

Am GeH_4 wurden diese Phänomene bereits für verschiedene angeregte und hochangeregte Streckschwingungszustände untersucht, nämlich ν_1/ν_3 [138] und

$\nu(\text{GeH})$ mit $\nu = 2$ [139], $\nu = 3$ [139, 140] und $\nu = 6, 7$ [141]. In Anbetracht der weitaus höheren Dichte von Schwingungszuständen in den zum Teil deuterierten Verbindungen H_3GeD , HGeD_3 und H_2GeD_2 verwundert es nicht, daß bis zum Beginn dieser Arbeit Untersuchungen hochangeregter $M\text{-H}$ -Streckschwingungen dieser Moleküle fehlten.

Im Bereich der Grundschnwingungen ν_1/ν_4 um 2111 cm^{-1} wurde H_3GeD durch eine hochaufgelöste Studie von monoisotopem Material (^{70}Ge) untersucht [142]. Dabei zeigte sich jedoch, daß diese Zustände so stark gestört sind, daß eine genaue Bestimmung der Anregungsparameter seinerzeit nicht möglich war. Jedoch lieferte diese Analyse die Grundzustandskonstanten, einschließlich A_0 und $D_{K,0}$, die im Einklang mit früheren Mikrowellenstudien [120] stehen. Aus dieser Mikrowellenuntersuchung stammen auch die Grundzustandskonstanten B_0 , $D_{J,0}$ und $D_{JK,0}$ der anderen $\text{H}_3^{(x)}\text{GeD}$ Isotopomeren (Tabelle 6-1). Von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ konnten durch weitere IR-Studien [143] die Zustände $\nu_3 = 1$ bei 821.60 cm^{-1} , $\nu_5 = 1$ bei 898.96 cm^{-1} , $\nu_6 = 1$ bei 709.93 cm^{-1} und die in Resonanz stehenden Zustände $\nu_2 = 1$ bei 1521.35 cm^{-1} und $\nu_3 = \nu_6 = 1$ bei 1531.01 cm^{-1} untersucht werden [144]. Daneben existieren über andere Isotope (^{72}Ge und ^{74}Ge) bislang lediglich Informationen über den $\nu_2 = 1$ Zustand [128].

Angesichts der spärlichen Informationen über Ge-H -Streckschwingungen von H_3GeD im Bereich der Grundschnwingungen und der Obertöne wurde in dieser Arbeit eine systematische Analyse von Absorptionsbanden, die möglichst wenig durch Kombinationsbanden gestört sind, durchgeführt. Mit den Ergebnissen sollen zum einen die Informationen über das tetraedrische GeH_4 -Molekül erweitert werden, aber auch das Energiemuster der Rotations-Schwingungsniveaus eines fünfatomigen C_{3v} -Moleküles (H_3MD) näher beleuchtet werden. Es soll herausgefunden werden, wie ausgeprägt das „local mode“ Verhalten in verschiedenen $M\text{-H}$ -Streckschwingungszuständen ist.

Um zusätzliche Linien von anderen Isotopomeren zu vermeiden, wurden die Spektren von monoisotopem $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$, über das die umfangreichsten Informationen zu den Grundschnwingungen existieren, analysiert.

$^{(x)}\text{Ge} =$	^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
Natürliche Häufigkeit	20.55	27.37	7.67	36.74	7.67

Tabelle 6-1: Natürliche Häufigkeit der Germaniumisotopomere (in %) nach [80]

Gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit wurden die Spektren der Obertöne $\nu(\text{GeH})$ mit $\nu = 3$ von $H_3^{70}\text{GeD}$ [145] und $\nu = 6, 7$ und 8 von $H^{70}\text{GeD}_3$ [146] sowie $\nu(\text{SiH})$ mit $\nu = 2$ von $H_3^{28}\text{SiD}$ [147] untersucht.

6.2 Vergleich des „local mode“ mit dem „normal mode“ Konzept

Regt man nach dem „normal mode“ Konzept die symmetrische und/oder asymmetrische Ge-H-Streckschwingung (ν_1 bzw. ν_4) mit zwei Energiequanten an, so erhält man, da bei der Anregung alle Atome im Molekül schwingen, folgende Oberton- und Kombinationsschwingungen (mit resultierenden Symmetrien):

$$\begin{array}{lll} 2\nu_1 & a_1 \times a_1 & = a_1 \\ \nu_1 + \nu_4 & a_1 \times e & = e \\ 2\nu_4 & e \times e & = a_1 + a_2 + e \end{array}$$

In den experimentellen Spektren sollten demnach 3 Banden beobachten werden, wobei $2\nu_4$ zwei Komponenten enthält ($a_1 + e$). Die Schwingungsenergie, hier für $\nu_1 + \nu_4$, läßt sich nach Gl. 2-20 berechnen:

$$\begin{aligned} E_{vib} &= \hbar\sqrt{\lambda_1} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\sqrt{\lambda_4} (\nu_4 + 1) \\ &+ hc x_{11} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + hc x_{44} (\nu_4 + 1)^2 \\ &+ hc x_{14} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) (\nu_4 + 1) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

mit: λ_i = Eigenwerte der GF-Matrix (Gl. 2-8)

Bei der „local mode“ Betrachtung dieser Schwingung geht man davon aus, daß die beiden Energiequanten der Schwingungsanregung sich in einer individuellen Bindungen lokalisieren. Alle anderen, an dieser Bindung nicht beteiligten Atome bewegen sich mit der Grundzustandsamplitude. So können bei $\nu = 2$ beide Energiequanten in einer Bindung oder jeweils ein Energiequant in zwei Bindungen lokalisiert sein. Regt man eine Bindung mit zwei Quanten an, so erhält man nach der „local mode“ Notation [110] zwei Schwingungen ($200A_1$) und ($200E$). Die drei Zahlen stehen für die Bindungen zu gleichen Atomen (hier: H) und mit A_1 und E ist die Symmetrie der Schwingung beschrieben^{72,73}. Sind die beiden

⁷²Dabei spielt es keine Rolle, in welcher Bindung (200), (020) oder (002) die Schwingungsquanten lokalisiert sind, da durch die Symmetrieoperation C_3 die Schwingungen zur Deckung gebracht werden können.

⁷³Im folgenden werden Schwingungsbanden bzw. -niveaus durch (XXX, *Sym.*) gekennzeichnet, Zustände durch <XXX, *Sym.*>.

Schwingungsquanten auf zwei Bindungen verteilt, erhält man $(110A_1)$ und $(110E)$.

Verhalten sich die Moleküle wie in der „local mode“ Beschreibung, so nähern sich die Bandenzentren der Schwingungen mit a_1 - und e -Symmetrie an und es wird insgesamt jeweils nur eine Schwingung (200) und (110) beobachtet. Für die Schwingungsenergie⁷⁴ der (200) Bande an der „local mode“ Grenze erhält man nach Gl. 2-19:

$$E_{vib} = hc \omega_e \left((m + 1/2) + (n + 1/2) + (o + 1/2) \right) - hc \omega_e x_e \left((m + 1/2)^2 + (n + 1/2)^2 + (o + 1/2)^2 \right) \quad (\text{Gl. 6-2})$$

mit: $m, n, o =$ Schwingungsquanten(-zahlen)⁷⁵, es gilt $v = m + n + o$

Im Gegensatz zur „normal mode“ Beschreibung zeigt die Gleichung 6-2, daß unter Anwendung des „local mode“ Konzeptes nur eine Anregungsenergie und auch nur eine Anharmonizitätskonstante resultieren. Diese Beschreibung von Schwingungen, bei der in diesem Beispiel nur zwei anstatt drei Banden experimentell beobachtet werden, setzt die „local mode“ Bedingung voraus:

$$\Delta\lambda = 0 \quad \text{oder} \quad \omega_e x_e \gg |\Delta\lambda| \quad (\text{Gl. 6-3})$$

6.2.1 Modell zur Analyse der Rotationsstruktur hochangeregter Ge-H-Streckschwingungsbanden nahe der „local mode“ Grenze

Das Modell, mit dem die Rotationsstruktur der $(m00A_1/E)$ Bandensysteme, mit $m = 2, 6, 7$ und 8 , analysiert wurde, basiert auf dem herkömmlichen Formalismus der Rotations-Schwingungstheorie (Kapitel 2). Dazu wurde eine einfache Hamiltonmatrix für jeden J -Wert und den A_1 -, A_2 - und E -Block aufgestellt, unter Verwendung von Produkt-Basisfunktionen $|i, Jk\rangle = |i\rangle|J, k\rangle$ mit:

$|i\rangle \Rightarrow$ Eindimensionale ($i = 000A_1$ oder $m00A_1$)⁷⁶ oder zweidimensionale ($i = m00E$) Basisfunktion des harmonischen Oszillators, ausgedrückt in Termen von Normalkoordinaten;

$|Jk\rangle \Rightarrow$ Eigenfunktion des starren Rotators.

⁷⁴Es gilt der Ansatz für das zweiatomige Molekül, da nach dem theoretischen Modell davon ausgegangen wird, daß sich eine Bindung verlängert und kürzt und alle anderen an der Schwingung nicht beteiligten Atome in Ruhe sind.

⁷⁵Für die (200) Bande ist $m = 2$ und $n, o = 0$, für (110) ist $m = n = 1$ und $o = 0$.

⁷⁶ $(000A_1)$ steht für den Grundzustand.

Die verwendeten diagonalen Matrixelemente (Gl. 6-4) leiten sich nach Gl. 2-39 ab, wobei z-Achsen Corioliseffekte nur in niedrigen Schwingungszuständen signifikant sind. Wie später gezeigt wird, spielen diese, genau wie x,y -Corioliskopplungsterme (Gl. 6-5), in höheren Schwingungszuständen keine Rolle mehr.

$$\begin{aligned}
& \langle i, Jk | H/hc_0 | i, Jk \rangle \\
& = v_i + B_i J(J+1) + (A_i - B_i) K^2 - 2(A\zeta^z)_i k\ell \\
& \quad + \eta_{J,i} J(J+1)k\ell + \eta_{K,i} k^3\ell - D_{J,i} J^2(J+1)^2 \\
& \quad - D_{JK,i} J(J+1)K^2 - D_{K,i} K^4
\end{aligned} \tag{Gl. 6-4}$$

Das x,y -Coriolis-Nebendiagonal-Matrixelement lautet:

$$\begin{aligned}
& \langle m00E(\ell = +1), Jk+1 | H_{21}/hc_0 | m00A_1, Jk \rangle \\
& = -\langle m00A_1, Jk+1 | H_{21}/hc_0 | m00E(\ell = -1), Jk \rangle \\
& = \sqrt{2} (B\Omega\zeta^y)_{eff} F^\pm(J, k)
\end{aligned} \tag{Gl. 6-5}$$

Das starke Koppeln zwischen den Rotationsniveaus der $\langle m00A_1 \rangle$ und $\langle m00E \rangle$ Zustände wird durch die folgenden Matrixelemente berücksichtigt, die α -Resonanz Anteile haben:

$$\begin{aligned}
& \langle m00E(\ell = +1), Jk+1 | H_{22}/hc_0 | m00A_1, Jk \rangle \\
& = \langle m00A_1, Jk+1 | H_{22}/hc_0 | m00E(\ell = -1), Jk \rangle \\
& = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2k+1) (\alpha_{eff}^{AB} + \alpha_{eff}^{AB,J} J(J+1)) F^\pm(J, k)
\end{aligned} \tag{Gl. 6-6}$$

und

$$\begin{aligned}
& \langle m00E(\ell = -1), Jk+2 | H_{22}/hc_0 | m00A_1, Jk \rangle \\
& = \langle m00A_1, Jk+2 | H_{22}/hc_0 | m00E(\ell = +1), Jk \rangle \\
& = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\alpha_{eff}^{BB} + \alpha_{eff}^{BB,J} J(J+1) + \alpha_{eff}^{BB,K} (k^2 + (k+2)^2)) \\
& \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k+1)
\end{aligned} \tag{Gl. 6-7}$$

Darüber hinaus werden noch ℓ - und r -Resonanz Operatoren benötigt, durch die Rotationsniveaus innerhalb der $\langle m00E \rangle$ Zustände miteinander verbunden werden. Die zugehörigen Matrixelemente lauten:

$$\begin{aligned} & \langle m00E (\ell = +1), Jk + 2 | H_{22} / hc_0 | m00E (\ell = -1), Jk \rangle \\ & = -\frac{1}{2} q_{eff} F^\pm(J, k) F^\pm(J, k + 1) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

$$\begin{aligned} & \langle m00E (\ell = -1), Jk + 1 | H_{22} / hc_0 | m00E (\ell = +1), Jk \rangle \\ & = 2 [r_{eff} + r_{J,eff} J(J + 1)] (2k + 1) F^\pm(J, k) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Die Koeffizienten $(B\Omega\zeta^y)_{eff}$, α_{eff}^{AB} , $\alpha_{eff}^{AB,J}$, α_{eff}^{BB} , $\alpha_{eff}^{BB,J}$, $\alpha_{eff}^{BB,K}$, q_{eff} , r_{eff} und $r_{J,eff}$ beschreiben die Stärke der entsprechenden Wechselwirkungen. Es handelt sich dabei um effektive Parameter in dem Sinne, daß die physikalische Deutung der Parameter die Einführung eines quartischen, anharmonischen Schwingungsmodelles erfordert, dem Darling-Dennison Resonanz-Modell [148].

Um zu zeigen, wie nahe die untersuchten Zustände des $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ der Rotationsstruktur eines asymmetrischen Kreisels nahekommen, wurden die Analysen mit dem Programm SYM TOP zum einen nach den oben beschriebenen Hamiltonoperatoren, sowie den folgenden abgewandelten Hamiltonparametern (+/- Koeffizienten) durchgeführt.

$v_+ = \left(\frac{1}{3}\right)(v_{m00A_1} + 2v_{m00E})$	$v_- = v_{m00A_1} - v_{m00E}$	(Gl. 6-10)
$B_+ = \left(\frac{1}{3}\right)(B_{m00A_1} + 2B_{m00E})$	$B_- = B_{m00A_1} - B_{m00E}$	
$A_+ = \left(\frac{1}{3}\right)(A_{m00A_1} + 2A_{m00E})$	$A_- = A_{m00A_1} - A_{m00E}$	
$D_{J+} = \left(\frac{1}{3}\right)(D_{J,m00A_1} + 2D_{J,m00E})$	$D_{J-} = D_{J,m00A_1} - D_{J,m00E}$	
$D_{JK+} = \left(\frac{1}{3}\right)(D_{JK,m00A_1} + 2D_{JK,m00E})$	$D_{JK-} = D_{JK,m00A_1} - D_{JK,m00E}$	
$D_{K+} = \left(\frac{1}{3}\right)(D_{K,m00A_1} + 2D_{K,m00E})$	$D_{K-} = D_{K,m00A_1} - D_{K,m00E}$	
$q_+ = q_{eff} - \sqrt{2} \alpha_{eff}^{BB}$	$q_- = q_{eff} + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{eff}^{BB}$	
$r_+ = -4r_{eff} - \sqrt{2} \alpha_{eff}^{AB}$	$r_- = 4r_{eff} - \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{eff}^{AB}$	

Der Vorteil dieser sogenannten +/- Koeffizienten ist der, daß die minus Koeffizienten beim Erreichen des „local mode“ Limits des Rotations-Schwingungszustandes null werden und somit sofort ersichtlich ist, ob die Rotations-

struktur des untersuchten Zustandes der des asymmetrischen Kreisels nahe kommt.

Zusätzlich sollten beim Erreichen des „local mode“ Limits für die $\langle m00A_1 \rangle$ und $\langle m00E \rangle$ Zustände der H_3MD Moleküle die folgenden Bedingungen erfüllt werden, durch die eine Schwingungsabhängigkeit verschiedener Schwingungs-Rotationsparameter beschrieben wird:

$$A_0 - A_{m00} = \left(\frac{m}{3}\right) \left(\alpha_{m00A_1}^A + 2\alpha_{m00E}^A \right) \quad (\text{Gl. 6-11})$$

$$B_0 - B_{m00} = \left(\frac{m}{3}\right) \left(\alpha_{m00A_1}^B + 2\alpha_{m00E}^B \right) \quad (\text{Gl. 6-12})$$

$$\begin{aligned} q_{eff} &= -\sqrt{2} \alpha_{eff}^{BB} \\ &= \left(\frac{m}{3}\right) \left(q_{m00E} - \sqrt{2} \alpha_{m00A_1/E}^{BB} \right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-13})$$

$$\begin{aligned} r_{eff} &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \alpha_{eff}^{AB} \\ &= \left(\frac{m}{6}\right) \left(2r_{m00E} + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{m00A_1/E}^{AB} \right) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-14})$$

$$\left(B\zeta^y \Omega \right)_{eff} = \left(A\zeta^z \right)_{eff} = 0 \quad (\text{Gl. 6-15})$$

Diese Relationen stammen aus Untersuchungen der Rotationsstruktur von Schwingungszuständen in der Nähe des „local mode“ Limits [111, 112]. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, daß die M -H-Streckschwingung und MH_3 -Deformationsschwingung voneinander völlig ungekoppelt sind. Von den Autoren [112] wurde eine Lineartransformation der relevanten, durch Terme von Normalkoordinaten ausgedrückten Operatoren in die entsprechenden, durch Terme von internen Koordinaten beschriebenen Operatoren durchgeführt.

6.3 Analyse der hochaufgelösten Ge-H-Streckschwingungsbanden von $H_3^{70}GeD$

6.3.1 Das FTIR-Spektrum im Bereich des ersten Obertones

6.3.1.1 Aufnahme und Beschreibung des Spektrums

Mit dem Bruker 120 HR Interferometer wurde ein Spektrum von $H_3^{70}GeD$ im Bereich von $2900 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Dazu wurden eine Vielfachreflexionszelle, die auf eine Weglänge von 0.8 m eingestellt war, mit $14 \text{ mbar } H_3^{70}GeD$

befüllt⁷⁷ und optische Filter verwendet. Das Interferometer war mit einer Halogenlampe als Lichtquelle, einem Calciumfluorid Strahlteiler und einem Indium-Antimonid Detektor ausgestattet. Durch eine Wegdifferenz des optischen Spiegels (MOPD) von 180 cm wurde eine Auflösung schwacher Linien von 0.007 cm^{-1} erhalten⁷⁸. Insgesamt wurden 200 Scans gesammelt und ein Signal : Rausch-Verhältnis $> 300 : 1$ erzielt. Mit Hilfe des im Interferometer noch vorhandenen Wasserdampfes wurde das Spektrum mit Linien aus [149] im Bereich von $3600 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ geeicht. Die relative Genauigkeit von Linien mittlerer Intensität liegt bei $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und die absolute Genauigkeit, die hauptsächlich durch die Genauigkeit der Referenzlinien bestimmt ist, beträgt $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Die nachfolgende Abbildung 6-1 zeigt das Spektrum der $\nu(\text{GeH}) = 2$ Streck-schwingung mit den (200) und (110) Banden. Das Spektrum erstreckt sich über einen Bereich von $4000 - 4300 \text{ cm}^{-1}$ und wird dominiert durch eine starke Q-Zweig Region um 4155 cm^{-1} , die etwa 30 cm^{-1} breit ist.

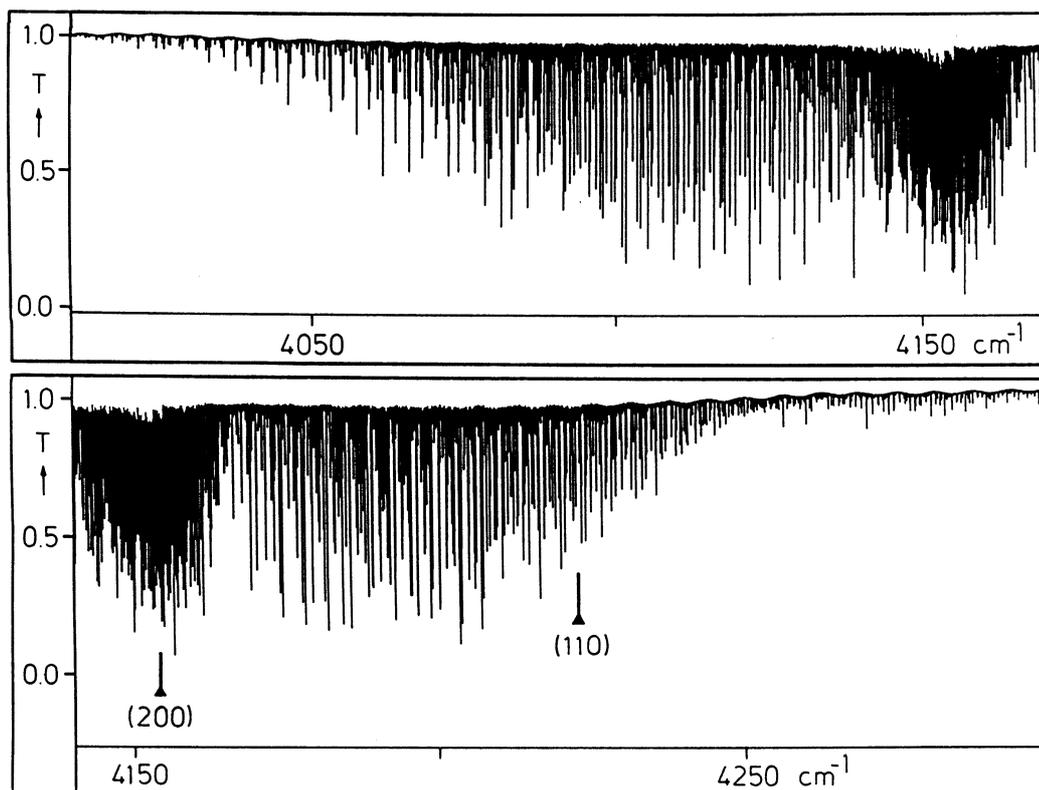


Abb. 6-1: Übersichtsspektrum der $\nu(\text{GeH}) = 2$ Streck-schwingungsbanden von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$. Die Zentren der (200) und (110) Banden sind markiert. Man beachte die bei hohen Wellenzahlen liegenden schwachen ^RR-Linien der (110) Bande.

⁷⁷Die Probe stand bereits zur Verfügung. Zur Beschreibung der Darstellung wird auf Lit. [143] verwiesen.

⁷⁸Die maximale nominelle Auflösung beträgt bei einem Gangunterschied von 180 cm 0.005 cm^{-1} . Da die reale Auflösung darüber hinaus von der verwendeten Apodisierungsfunktion (hier: trapezoidal) und der Dopplerverbreiterung (bei Raumtemperatur und $4300 \text{ cm}^{-1} = 0.006 \text{ cm}^{-1}$) abhängt, beträgt die reale Auflösung 0.007 cm^{-1} .

Die (200) Bande der Ge-H-Streckschwingung von $H_3^{70}GeD$ setzt sich nach der „local mode“ Beschreibung aus zwei Komponenten, $(200A_1)$ und $(200E)$, zusammen, die im Spektrum eindeutig identifiziert wurden. Die Komponente mit dem $\langle 200E \rangle$ Zustand als oberem Niveau hat die Struktur einer Senkrechtbande. Die $K\Delta K$ Q-Zweige der einzelnen Subbanden sind intensitätsstark und liegen im Zentrum der Bande eng zusammen, mit dem ${}^R Q_0$ -Zweig bei 4155.0 cm^{-1} . Die Q-Zweige laufen mit ansteigendem J -Wert zu kleineren Wellenzahlen, wobei der Abstand zwischen zwei Q-Zweigen $2(A - B) \approx 1.4\text{ cm}^{-1}$ beträgt⁷⁹ und die Position der Subbandenursprünge mit ansteigendem $K\Delta K$ bei höherer Wellenzahl liegt. Die ${}^P Q$ - und ${}^R Q$ -Zweige zeigen die in Tabelle 2-2 beschriebene Kernspinstatistik von $2 : 1 : 1$ in K . Die Zuordnung der Übergänge der Q-Zweige wurde mit Hilfe der zugehörigen $\Delta J = \pm 1$ Linien unter Anwendung von Gscd's, die aus den bekannten Grundzustandskonstanten [142] gebildet wurden, getroffen. Die Q-Zweige wurden für $-15 \leq K\Delta K \leq 15$ und $J = 24$ beobachtet.

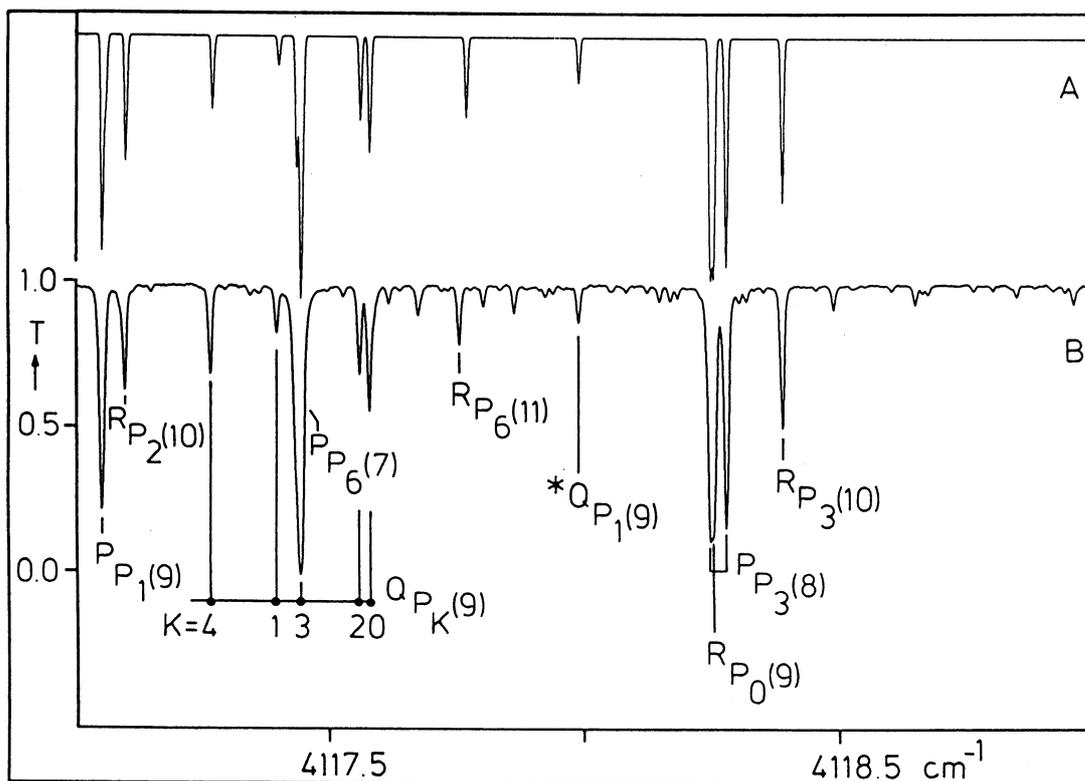


Abb. 6-2: Ausschnitt aus Abbildung 6-1. Gezeigt werden einige $\Delta J = -1$ Übergänge der $(200A_1)$ und $(200E)$ Banden. A: Simuliertes Spektrum. B: Experimentelles Spektrum mit der Zuordnung einzelner Linien. Zu beachten ist die entgegengesetzte Verschiebung der $K = 1$ und 2 Linien.

⁷⁹Der Abstand von zwei Q-Zweigen wird bei Senkrechtbanden durch den Term $2(A(1 - \zeta^2) - B)$ bestimmt. Da bei der „local mode“ Betrachtung ζ^2 den Wert null annehmen bzw. sehr klein sein sollte, folgt für $(1 - \zeta^2) \approx 1$ und man erhält $2(A - B)$. Für den abgeplatteten Kreisel wird A durch C ersetzt.

In den $\Delta J = \pm 1$ Zweigen findet man Serien von starken $^R R$ - und $^P P$ -Linien, die einen Abstand von $\sim 2B$ haben. $^R R$ -Übergänge wurden bis $K'_{\max} = 16$ und $J'_{\max} = 22$ beobachtet, $^P P$ -Übergänge bis $K'_{\max} = 14$ und $J'_{\max} = 25$. Die Abbildungen 6-2 und 6-3 zeigen, daß neben diesen Übergängen auch Crossterme $^R P$ und $^P R$ auftreten, die für kleine K -Werte stark sind, aber mit steigendem J - und K -Wert schnell an Intensität verlieren. Eine Ausnahme bilden die $^R P_0$ -Übergänge, die sehr stark sind und bis $J' = 20$ beobachtet wurden (Abb. 6-2). $^P(P, Q, R)_3$ -Übergänge, die das $kl = -2$ Unterniveau erreichen, sind für $J' \geq 5$ in die A_1 und A_2 Komponenten aufgespalten, und Übergänge, die mit $kl = +4$ verbunden sind, für $J' \geq 12$.

Die erlaubten, starken $^P(P, Q, R)_2$ -Übergänge, die das $kl = -1$ Unterniveau des $\langle 200E \rangle$ Zustandes erreichen, werden von einer schwächeren, verbotenen, „resonanz-erlaubten“ Komponente $*^P(P, Q, R)_2$ begleitet (Abbildung 6-3), die für $J' \geq 2$ voneinander getrennt sind. Die Intensität dieser Übergänge steigt im Gegensatz zu den normalen, erlaubten Übergängen mit steigendem J -Wert an. Bei diesen Übergängen handelt es sich wie bei den $^P(P, Q, R)_2$ -Übergängen um $\Delta K = -1$ Übergänge, jedoch erreichen die $*^P(P, Q, R)_2$ -Übergänge das $K' = 1$ Niveau des $\langle 200A_1 \rangle$ Zustandes. Gleiches wird für die $^R(P, Q, R)_1$ -Übergänge beobachtet. Ab $J' = 8$ werden $*^R(P, Q, R)_1$ -Übergänge gefunden, die das $K' = 2$ Niveau des $\langle 200A_1 \rangle$ Schwingungszustandes erreichen.

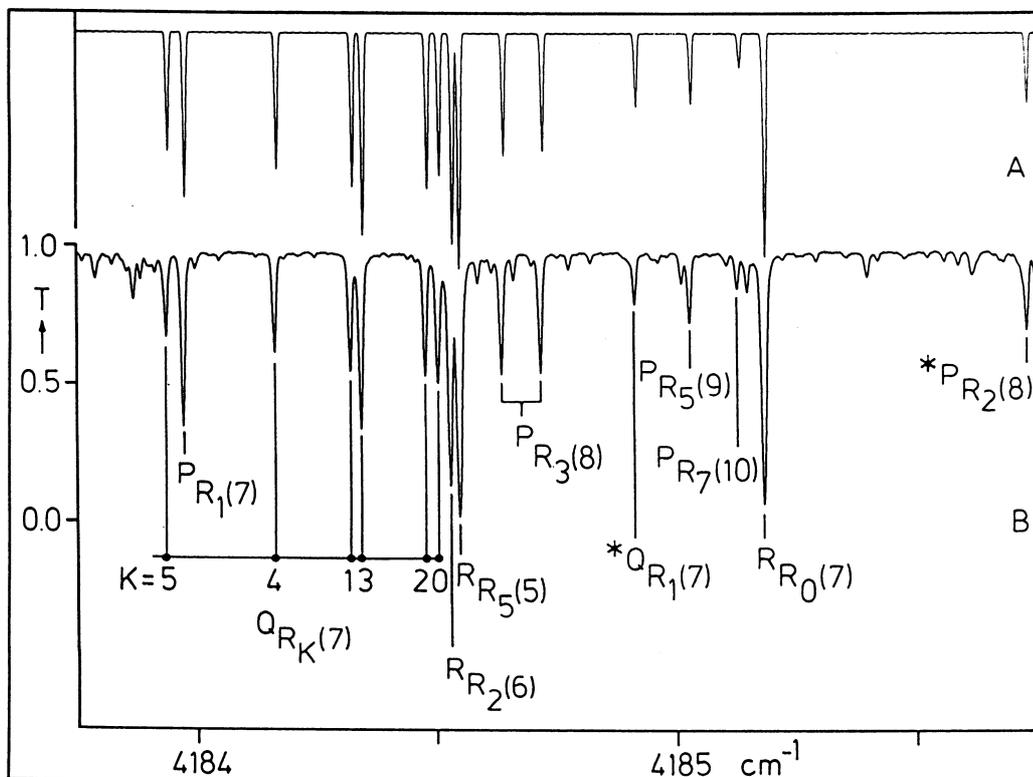


Abb. 6-3: Ausschnitt aus Abbildung 6-1, der einige $\Delta J = +1$ Übergänge zeigt. A: Simuliertes Spektrum. B: Experimentelles Spektrum. Man beachte die beiden verbotenen Übergänge $*^Q R_1(7)$ und $*^P R_2(8)$.

Das Zentrum der Parallelbande, mit dem $(200A_1)$ Niveau als oberem Zustand, liegt bei 4154.14 cm^{-1} . Die $^Q Q$ -Linien laufen mit steigendem J und K -Wert zu kleineren Wellenzahlen, sie sind sehr schwach und nur für erste Linien mit $K \leq J'' \leq K + 5$ und $K \leq 9$ erkennbar. Die Zuordnung dieser Linien konnte nur über Bildung von Gscd's mit $^Q P$ - bzw. $^Q R$ -Übergängen getroffen werden. Die $^Q P$ - und $^Q R$ -Übergänge der $(200A_1)$ Bande wurden zuvor im Spektrum identifiziert, wobei die Linien schwächer sind als die der $(200E)$ Bande. Aus den Abbildungen 6-2 und 6-3 erkennt man, daß die Q -Übergänge im P - und R -Zweig J -Cluster bilden, in denen die $K = 1$ und 2 Komponenten zu tieferen und höheren Wellenzahlen verschoben auftreten. Die einzelnen Cluster haben einen Abstand von $2B$ und wurden in beiden Zweigen bis $J' = 18$ und kleine bis mittlere K -Werte verfolgt. Für K -Werte größer 6 treten so starke Störungen auf, daß die Übergänge nicht mehr zugeordnet werden konnten. Die $K = 3$ Übergänge sind ab $J' = 10$ aufgespalten. Wie die $^P(P,Q,R)_2$ - und $^R(P,Q,R)_1$ -Übergänge der $(200E)$ Bande sind die Übergänge der $(200A_1)$ Bande, die von $K = 1$ ausgehen, von verbotenen jedoch „resonanzerlaubten“ Partnern begleitet. Die $^*Q(P,Q,R)_1$ -Übergänge erreichen das $k\ell = -1$ Niveau des $\langle 200E \rangle$ Zustandes.

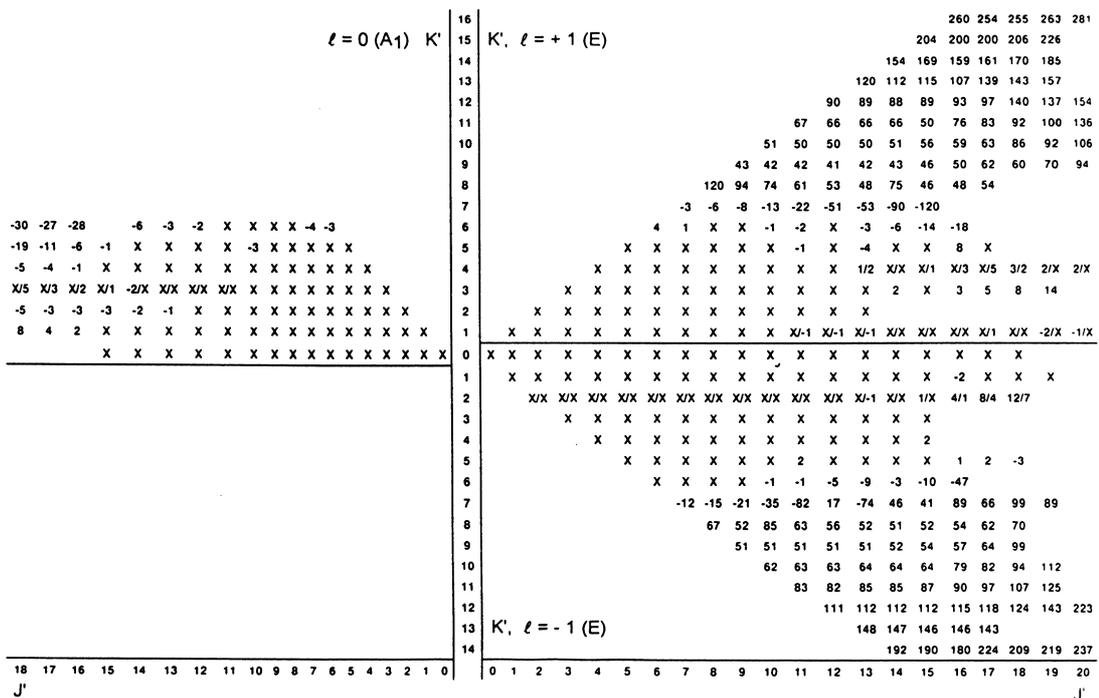
Eine genauere Betrachtung der Abbildung 6-1 zeigt, daß bei höheren Wellenzahlen ein zweites System zu erkennen ist, mit einer Intensität von 4% relativ zur $(200E)$ Bande. Die Übergänge gehören zu einer Senkrechtbande, von der $^R R_{K''}$ -Linien mit $K'' \geq 3$ durch Bildung von Gscd's mit einigen schwachen Linien aus den Q -Zweigen, zwischen 4225 und 4231 cm^{-1} , zugeordnet werden konnten. Da keine $\Delta J = -1$ Übergänge beobachtet wurden, war es auch nicht möglich, $^P Q$ -Zweige, die wie die $^R Q$ -Zweige unter den starken Linien der $(200E)$ Bande liegen, zuzuordnen. Außerdem wurden weder P -, Q - noch R -Übergänge für $K\Delta K$ -Werte < 3 gefunden. Die Entwicklung der $^R Q$ -Zweige mit J und K ist analog jener, die bei der $(200E)$ Bande beschrieben wurde. In Übereinstimmung mit Voraussagen für das (1100) Niveau von GeH_4 [150] konnte die Bande dem $(110E)$ Schwingungsniveau zugeordnet werden.

6.3.1.2 Fit der Daten und Ergebnisse

Zur Bestimmung der Anregungsparameter der $\langle 200A_1 \rangle$, $\langle 200E \rangle$ und $\langle 110E \rangle$ Zustände wurde der aus Lit. [142] angegebene Grundzustand verwendet. Dieser ist in Tabelle 6-2, Spalte 1, aufgeführt. Da innerhalb der (200) Bande starke $\Delta g = (\Delta k - \Delta \ell) = \pm 3$ Wechselwirkungen auftreten, war es möglich, mit dieser Studie den A_0 -Wert zu überprüfen. Mit $A_0 = 2.700\,455(18) \text{ cm}^{-1}$ wurde ein Wert erhalten, der zwar mit den Anregungsparametern korreliert ist, aber in perfekter Übereinstimmung mit dem früher bestimmten und übernommenen Wert von $2.700\,442(26) \text{ cm}^{-1}$ steht.

Zu Beginn des Datenfits der (200) Bande wurden nur die K - und J -Werte bis $J' = 5$ berücksichtigt. Die Übergänge wurden dazu mit Ordnungszahlen eingegeben und mit den in Gl. 6-4 angegebenen diagonalen Matrixelementen sowie den Wechselwirkungsparametern r_{eff} , α_{eff}^{AB} , q_{eff} und α_{eff}^{BB} , die für „local mode“ Zustände nicht null sind, gefittet. Für diesen kleinen Datensatz mit niedrigen J - und K -Werten zeigte sich bereits, daß Corioliseffekte bei der (200 A_1/E) Bande eine Rolle spielen. Daher wurden diagonale Coriolisparameter $A\zeta^z$ und η_K , sowie auch nebendiagonale Coriolisparameter ζ^y berücksichtigt. Mit steigenden J - und K -Werten gewannen Terme höherer Ordnung der Wechselwirkungsparameter an Bedeutung und konnten ebenfalls mit Signifikanz bestimmt werden (Tabelle 6-2).

Beim Fit aller 1349 zugeordneten Übergänge zeigte sich, daß die Übergänge, die mit den Unterniveaus der $\langle 200A_1/E \rangle$ Zustände mit höheren K -Werten verbunden sind, irreguläre Verschiebungen erkennen ließen, die bis zu 0.3 cm^{-1} erreichten (Schema 2) und auch durch zusätzliche Parameter nicht beseitigt werden konnten.



Schema 2: Übersicht der Energieniveaus der (200) Bande von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$, die durch Übergänge im „least squares“ Fit berücksichtigt wurden. (X): Im Fit enthalten, da Δv (Obs. – Calc.) $< 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. ($\pm N$): Beobachtete Übergänge, die mit Hilfe von Gscd's zugeordnet wurden, im Fit aber kein Gewicht erhielten. $\pm N = \Delta v$ (Obs. – Calc.) in 10^{-3} cm^{-1} . Die Notation aufgespaltener Dubletts lautet: A_1/A_2 für gerade J' und A_2/A_1 für J' ungerade.

Da weder der Störer noch die Art der Störung bekannt sind, wurden die Übergänge, die gestörte obere Niveaus erreichen und deren Abweichungen vom theoretisch berechneten Wert ($\Delta\nu$ (Obs. – Calc.)) $5\sigma(\text{Fit}) \approx 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ überschritten, im Fit nicht berücksichtigt. Schließlich konnten durch 849 Übergänge, entsprechend J' -, K' - und $k\ell$ -Werten des vorangegangenen Schemas, die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Anregungsparameter mit einer Genauigkeit von $\sigma(\text{Fit}) = 0.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

	$\langle 000A_1 \rangle^a$	$\langle 200A_1 \rangle$	$\langle 200E \rangle$	$\langle 110E \rangle$
ν^0		4154.138 90(9)	4154.366 06(6)	4223.074(12)
A	2.700 442	2.661 295(14)	2.659 631(14)	2.664 483(23)
B	1.970 433 8	1.955 436(4)	1.955 274(7)	1.956 027(19)
$D_J \times 10^5$	1.404 26	1.379 2(7)	1.311 4(11)	1.373(6)
$D_{JK} \times 10^5$	5.244 8	5.504(8)	5.426(4)	5.294(17)
$D_K \times 10^5$	-3.49	-3.307(30)	-3.038(21)	-3.569(28)
$(A\zeta^z)_{eff} \times 10^3$			-6.880(10)	113.1(16)
$(\eta_K)_{eff} \times 10^5$			4.74(7)	0.0
$H_J \times 10^9$	0.175 4	0.175 4 fix	0.175 4 fix	0.175 4 fix
$H_{JK} \times 10^9$	2.805	2.805 fix	2.805 fix	2.805 fix
$H_{KJ} \times 10^9$	-1.55	-1.55 fix	-1.55 fix	-1.55 fix
$H_K \times 10^9$	0.0 fix	0.0 fix	0.0 fix	0.0 fix
$(B\Omega\zeta^y)_{eff} \times 10^3$			$(\pm)1.91 (5)^b$	
$r_{eff} \times 10^3$			$(\mp)2.77(8)^b$	
$r_{J,eff} \times 10^6$			$(\mp)6.71(8)^b$	
$\alpha_{eff}^{AB} \times 10^2$			$(\mp)1.58(4)^b$	
$\alpha_{eff}^{AB,J} \times 10^5$			$(\mp)4.18(7)^b$	
$q_{eff} \times 10^3$			-8.052(4)	
$\alpha_{eff}^{BB} \times 10^2$			1.119 1(10)	
$\alpha_{eff}^{BB,J} \times 10^7$			9.18(15)	
$\alpha_{eff}^{BB,K} \times 10^5$			3.65(8)	

^aGrundzustandsdaten aus Lit. [142]. ^bDie Vorzeichen sind miteinander korreliert.

Tabelle 6-2: Grundzustandsparameter und Anregungsparameter der (200) und (110) Banden von $H_3^{70}GeD$ (in cm^{-1})

Zur Bestimmung der Anregungsparameter der (110E) Bande (Tabelle 6-2) wurden insgesamt 70 ^RR- und ^RQ-Übergänge, mit $4 \leq K\Delta K \leq 15$ und $J' \leq 18$, nach Gl. 6-4 gefittet. Dabei wurde eine akzeptable Standardabweichung von $\sigma(\text{Fit}) = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Man sollte beachten, daß die Bestimmung der Parameter ohne jegliche $K\Delta K < 0$ Übergänge erfolgte, jedoch die quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten der Bande sehr nahe an den Werten des Grundzustandes liegen.

6.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Obwohl die (200) Bande stark gestört erscheint und die Anregungsparameter nur durch die zufällig ungestörten niedrigliegenden K -Werte bestimmt wurden, konnten Ausschnitte aus dem P- und R-Zweig der Bande durch Simulationen mit diesen Parametern voll befriedigend wiedergegeben werden (Abb. 6-2 und 6-3). Dabei wurde ein negatives Verhältnis für das Produkt $M(A_1) \times \zeta^y \times M(E)$ und ein Verhältnis der Übergangsmomente von $M(A_1) : M(E) = (\mp)0.5$ gefunden. Dieser Wert wird aus Vorhersagen durch ein auf Einfachbindungen basierendes Dipolmodell für Tetraeder bestätigt [151].

Wie nahe H_3GeD im $\nu = 2$ Zustand der Ge-H-Streckschwingung von der „local mode“ Grenze entfernt liegt, zeigt die nachfolgende Tabelle auf. Dazu wurden die Schwingungswellenzahlen und die Rotationskonstanten A und B der (200) Bande nach Gl. 6-10 in die Minus-Koeffizienten umgerechnet und die arithmetischen Relationen 6-13 und 6-14 sowie die Bedingung 6-15 überprüft.

	Theorie	$\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ (200)	$\text{H}_3^{28}\text{SiD}^a$ (200)
ν_- / cm^{-1}	0.0	-0.227	-0.723
$A_- / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	0.0	16.64	-0.87
$B_- / 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	0.0	1.62	0.56
$(A\zeta^z)_{\text{eff}} / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	0.0	-6.88	-1.12
$(B\Omega\zeta^y)_{\text{eff}} / 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	0.0	± 1.91	0.82
$q_{\text{eff}} : \alpha_{\text{eff}}^{BB}$	1 : -1.414 2	1 : -1.389 8	1 : -1.438
$r_{\text{eff}} : \alpha_{\text{eff}}^{AB}$	1 : 5.656 9	1 : 5.70	1 : 5.912

^aAus Lit. [147].

Tabelle 6-3: Vergleich der „local mode“ Parameter der <200> Zustände von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ und $\text{H}_3^{28}\text{SiD}$

Verglichen mit H_3SiD sollte H_3GeD im $\nu = 2$ Zustand näher an der „local mode“ Grenze liegen, da Germanium das schwerere Zentralatom darstellt. Dieses Verhalten trifft auch zu, wenn man die Lage der Bandenzentren bzw. die ν_- -Werte vergleicht. Auch vom Gesichtspunkt der Intensitäten scheint die Ge-Verbindung näher an der „local mode“ Grenze zu liegen. Während, wie bereits beschrieben, die $(110E)$ Bande ~4% Intensität verglichen mit der $(200E)$ Bande besitzt und die $(110A_1)$ nicht gefunden werden konnte, ist bei H_3SiD die Senkrechtbande $(110E)$ nur ca. 10 Mal schwächer als die $(200E)$ Bande und die Parallelbande $(110A_1)$ etwa 3 Mal schwächer als die $(200A_1)$ Bande. Bezüglich der Corioliseffekte $A\zeta^z$ und $B\Omega\zeta^y$ scheint es mit der Nähe zur „local mode“ Grenze genau umgekehrt zu sein. Für diese Werte wurden bei der Si-Verbindung, genau wie für die Parameter A_- und B_- , eindeutig kleinere Werte gefunden. Auf der Basis dieser Werte liegt H_3SiD offensichtlich näher am „local mode“ Limit. Allerdings sollte man beachten, daß der $\langle 200 \rangle$ Zustand der Si-Verbindung bei weitem nicht so stark durch unbekannte (dunkle) Zustände gestört ist wie bei H_3GeD . Diese Störungen sind für J -abhängige Wechselwirkungen (Effekte bezüglich der Rotation) verantwortlich, wodurch eine größere Abweichung vom „local mode“ Verhalten gerade bei diesen Werten für H_3GeD verständlich wird.

Ein Vergleich der $\langle 200 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Niveaus von H_3GeD läßt sich leicht anhand der Größe des z -Achsen Coriolisparameters ζ^z durchführen. Aus der Tabelle 6-2 geht hervor, daß ζ^z vom $\langle 110E \rangle$ Zustand um mindestens eine Zehnerpotenz größer ist als vom $\langle 200E \rangle$ Zustand. Man kann schlußfolgern, daß ein „local mode“ Verhalten für den $\langle 110 \rangle$ Zustand nicht zutrifft.

6.3.2 Die (210) Bande im Bereich des 2. Obertons

Die (210) Bande⁸⁰ soll nur kurz behandelt werden, um die Ergebnisse über den $\nu = 3$ Zustand [145] zu vervollständigen. In dem Intervall von 6206 bis 6340 cm^{-1} wurde eine Bande mit Senkrechtstruktur gefunden, die in der Abbildung 6-4 dargestellt ist. Insgesamt konnten 14 $\Delta K = -1$ Übergänge ($^P P$ und $^P Q$) mit $4 \leq K' \leq 8$ und 94 $\Delta K = +1$ Übergänge⁸¹ ($^R R$ und $^R Q$) mit $1 \leq K' \leq 16$ zugeordnet werden. Die Q -Zweige im Zentrum der Bande laufen mit steigendem J - und K -Wert zu kleineren Wellenzahlen. Die $^R R$ - und $^P P$ -Linien bilden Serien, mit einem Abstand zweier aufeinanderfolgender Linien von ca. $2B$. Die Zuordnung der Bande zum (210) Niveau wurde in Übereinstimmung mit der kürzlich gefundenen $(2100F_2)$ Bande von GeH_4 gemacht [152].

⁸⁰Die experimentellen Bedingungen zur Spektrenaufnahme im Bereich des 2. Obertons der Ge-H-Streckschwingung sind in [145] aufgeführt.

⁸¹Die $\Delta K = +1$ Übergänge sind viel stärker, was an der Abb. 6-4 zu erkennen ist.

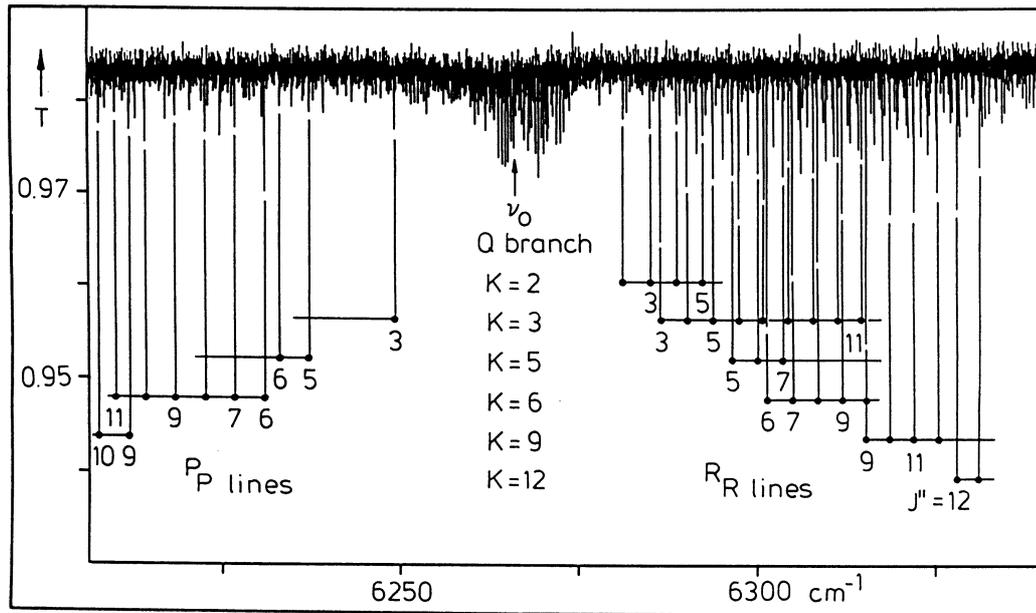


Abb. 6-4: Übersichtsspektrum der (210E) Bande von $H_3^{70}GeD$. Das Bandenzentrum ist gekennzeichnet, sowie einige R_R - und P_P -Übergänge.

Beim Fit der Daten⁸² nach Gl. 6-4 zeigte sich, daß die Übergänge der (210) Bande für kleine K -Werte stark gestört sind. Aus diesem Grund wurden die Serien mit $\Delta K = -1$ und $\Delta K = +1$ Übergängen unabhängig voneinander gefittet und zwei Sätze von Parametern erhalten, die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt sind. Zum Vergleich mit den Anregungsparametern der (300) Bande sind die Werte aus [145] in Spalte 3 ebenfalls angegeben.

	$\langle 210E \rangle^a$	$\langle 210E \rangle^b$	$\langle 300A_1/E \rangle^c$
ν^0	6265.668(14)	6265.558(5)	6129.44
A	2.645 8(5)	2.642 42(11)	2.640 3
B	1.950 04(7)	1.946 87(3)	1.947 7
$(A\zeta^z)_{eff} \times 10^3$	-146.3(29)	-126.3(6)	-0.71
$(\eta_J)_{eff} \times 10^5$	0.0	3.6(4)	0.0
$(\eta_K)_{eff} \times 10^5$	0.0	0.0	1.56
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^3$	6.2	3.4	

^aAus 13 $\Delta K = -1$ Übergängen. ^bAus 91 $\Delta K = +1$ Übergängen. ^cGewichtete Mittelwerte.

Tabelle 6-4: Fitparameter der (210) und (300) Banden von $H_3^{70}GeD$ [cm^{-1}]

⁸²Unter Verwendung des Grundzustandes aus Tabelle 6-2, Spalte 1.

Während die Parameter $(A_0 - A_\nu)$ und $(B_0 - B_\nu)$, die aus den $\Delta K > 0$ Übergängen bestimmt wurden und für die $J'_{\max} = 17$ ist, gut mit denen aus der (300) Bande übereinstimmen, ist die Übereinstimmung für jene aus den $\Delta K < 0$ Übergängen ($J'_{\max} = 10$) mit den Konstanten der (300) Bande schlechter. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die $\Delta K = -1$ Übergänge stärker gestört sind als die $\Delta K = +1$ Übergänge. Dafür spricht auch die stetig größer werdende Abweichung⁸³ der $K\Delta K = -1$ bis -5 Übergänge zu kleineren K -Werten hin. Die Bestimmung des Bandenzentrums ergab nach den beiden individuellen Fits, innerhalb einer Fehlergrenze von 5σ , übereinstimmende Werte. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die $\Delta K = +1$ und $\Delta K = -1$ Serien dem gleichen oberen $\langle 210E \rangle$ Schwingungszustand angehören, trotz der etwas unterschiedlichen Anregungsparameter. An den großen $A\zeta^z$ -Werten erkennt man, analog den Beobachtungen beim $\langle 110E \rangle$ Zustand, daß ein „local mode“ Verhalten für die (210E) Bande nicht so ausgeprägt ist wie für $\langle 300A_1/E \rangle$.

Über die weiteren drei Niveaus (A_1, A_2, E) der (210) Triade⁸⁴ von $H_3^{70}GeD$ können keine Angaben gemacht werden, da auf diese Zustände keine Hinweise zu finden waren.

6.3.3 Rotationsanalyse der $\nu = 6, 7$ und 8 Obertonbanden

Um hochaufgelöste Studien zu ermöglichen, wurden die Spektren bei Wellenzahlen $>10\,000\text{ cm}^{-1}$ durch ein ICLAS Experiment [153] aufgenommen, da die FTIR-Spektroskopie selbst bei Einsatz von Vielfachreflexions-Systemen limitiert ist. Der Aufbau des ICLAS Experimentes ist in [154] beschrieben. Einen wichtigen Aspekt dieser Methode stellt die Güte der Spiegel dar, wodurch virtuelle Absorptionswege von 9 km für $\nu = 6$, 23.5 km für $\nu = 7$ und 40.8 km für $\nu = 8$ erhalten wurden und Spektren registriert werden konnten. Das Spektrum im Bereich von $\nu = 6$ der Ge-H-Streckschwingung wurde mit Wasserlinien aus der Atmosphäre kalibriert [155]. Da die Anzahl der Wasserlinien im Bereich der Obertöne $\nu = 7$ und 8 sehr spärlich ist, wurden diese Spektren mit Jodlinien geeicht [156]. Dazu wurde der Laserstrahl, bevor er die „Cavity“⁸⁵ erreichte, durch eine mit Joddampf gefüllte Zelle geleitet. Die Wellenzahlgenauigkeit ist für das Spektrum im Bereich von $\nu = 6$ besser als 0.05 cm^{-1} und für $\nu = 7$ und 8 besser als 0.02 cm^{-1} .

⁸³Die Übergänge sind verglichen mit dem berechneten Wert zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

⁸⁴Der $\langle 210 \rangle$ Zustand ist insgesamt 6-fach entartet [110].

⁸⁵Mit „Cavity“ (= Hohlraum) wird im ICLAS Experiment der Laser-Resonator bezeichnet, in dem sich die Zelle befindet.

6.3.3.1 Beschreibung der Spektren

Die Spektren der $\nu = 6, 7$ und 8 Banden der Ge-H-Streckschwingung sind in den Abbildungen 6-5 bis 6-7 dargestellt. Das Aussehen der Spektren ist sehr ähnlich und gleicht im Großen den Spektren der bereits behandelten (200) und (300) Banden. Im Zentrum der Banden dominieren starke Q-Zweige, die sich über fast 20 cm^{-1} ausbreiten. Die $\Delta J = +1$ Seite (R-Zweig) bei höheren Wellenzahlen ist in allen Spektren stärker komprimiert als die $\Delta J = -1$ Seite (P-Zweig), wobei sich auf beiden Seiten Serien von Linien befinden, die in einem Abstand von $2B \approx 4 \text{ cm}^{-1}$ auftreten. An den Übersichtsspektren läßt sich zudem bereits die Kernspinstatistik von 2:1 entsprechend $K = 3p$ und $\neq 3p$ ($p = 0, 1, 2, \dots$) erkennen. Die Serien beginnen mit einer hervortretenden $J'' = K''$ Linie und die Intensität sinkt schnell mit ansteigendem J -Wert.

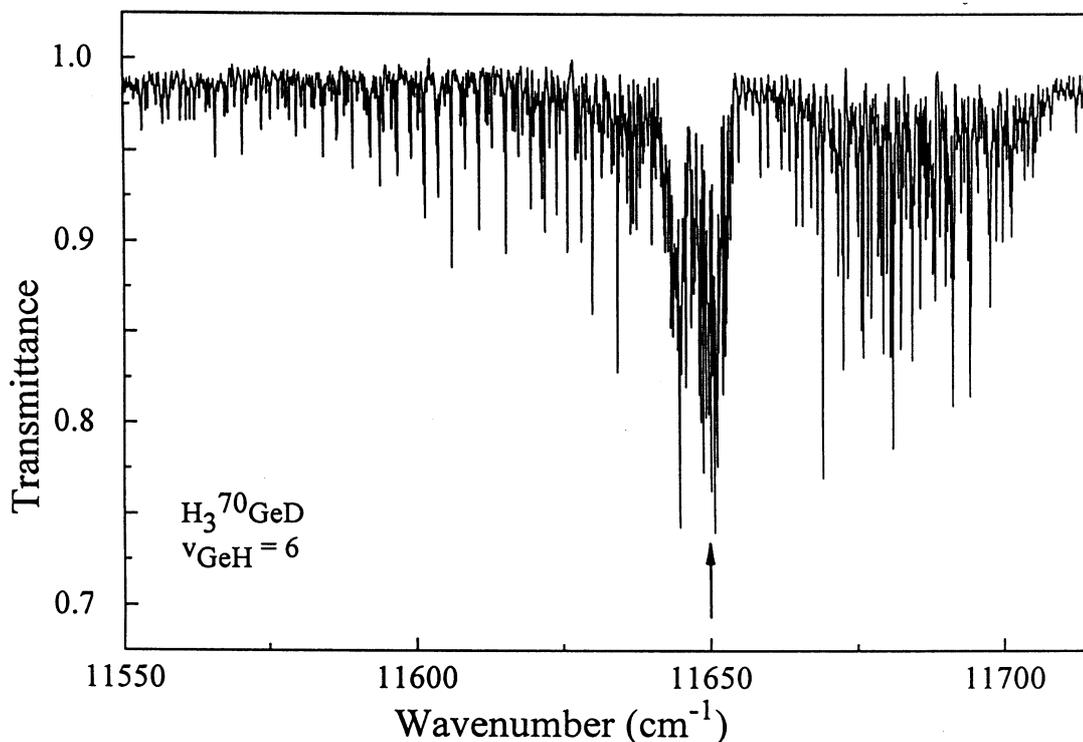


Abb. 6-5: Übersichtsspektrum des $\nu = 6$ Obertons der Ge-H-Streckschwingung von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ mit eingezeichnetem Bandenzentrum. Das Spektrum wurde mit einem Druck von 130 mbar aufgenommen. Die erhaltene Linienbreite ergibt sich aus der Geräteauflösung ($0,03 \text{ cm}^{-1}$), der Druckverbreiterung (ca. $0,02 \text{ cm}^{-1}$ bei 100 mbar) und der Dopplerbreite, die sich nach $\nu^0 \times 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 0,02 \text{ cm}^{-1}$) abschätzen läßt.

Das Intensitätsmuster und die Breite des Q-Zweig Bereiches, der aus einzelnen Q-Zweigen besteht und deren Ursprünge etwa $2(A - B) \approx 1,45 \text{ cm}^{-1}$ voneinander entfernt liegen, deutet darauf hin, daß es sich bei den Banden um Senkrechtban-

den handelt. Gleiches wurde bereits bei den (200) und (300) Banden festgestellt und bestätigt somit die Erwartungen für „local mode“ Verhalten. In den Spektren treten zudem starke und ins Auge fallende Übergänge der RQ_0 -Zweige auf, die ebenfalls durch das „local mode“ Modell vorhergesagt werden.

In allen drei Spektren beobachtet man jeweils oberhalb des Bandenzentrums eine Lücke, welche durch folgende Tatsachen begründet ist:

- die Q-Zweige der einzelnen Subbanden laufen zu kleineren Wellenzahlen,
- im Bereich der Lücke treten RQ_K -Übergänge mit kleinen K -Werten auf, die sehr schwach sind und
- die $\Delta J = -1$ Seite schließt sich näher an die Q-Zweige an, da der Abstand der Serien $2B K$ beträgt, während die Serien auf der $\Delta J = +1$ Seite in einem Abstand von $2B (K + 1)$ von den Q-Zweigen entfernt liegen.

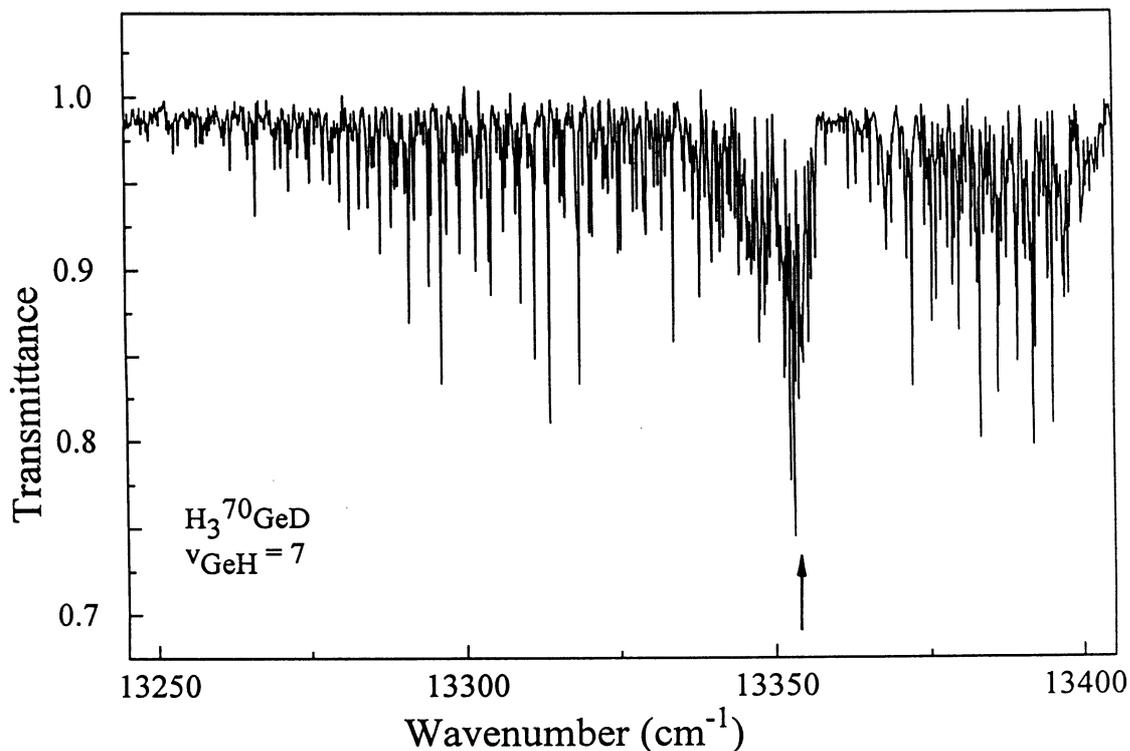


Abb. 6-6: Übersichtsspektrum des $\nu = 7$ Obertons der Ge-H-Streckschwingung von $H_3^{70}GeD$ mit eingezeichnetem Bandenzentrum. Zur Registrierung des Spektrums wurde ein Druck von 200 mbar eingestellt.

Die Zuordnung einzelner Linien in den P- und R-Zweigen basierte zum einen auf dem Auftreten von regulären Serien und zum anderen auf der Bildung von Gscd's durch Übergänge, die das gleiche obere Niveau haben. Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Zuordnung einzelner Linien stellten Vorausrechnungen mit „local mode“ Parametern dar, die aus den $\langle 200 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$ Zuständen auf

die höheren Zustände extrapoliert wurden. Da die Q-Zweige sehr dicht sind und einzelne Linien sich teilweise überlagern, wurden in den Datenfits nicht alle Übergänge berücksichtigt, sondern nur die „sauberen“ Linien.

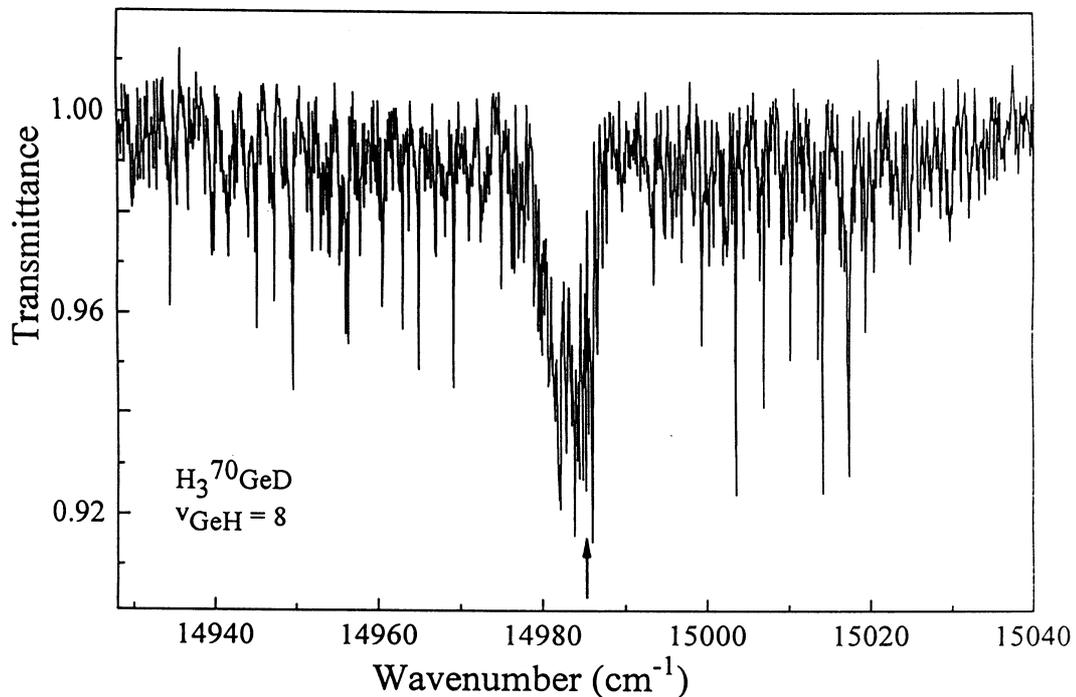


Abb. 6-7: Übersichtsspektrum des $\nu = 8$ Obertons der Ge-H-Streckschwingung von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ mit eingezeichnetem Bandenzentrum. Das Spektrum wurde mit einem Druck von 200 mbar aufgenommen.

Durch die Vorausrechnungen wurde eine Aufspaltung der ${}^P(\text{P,Q,R})_2$ -Übergänge vorhergesagt, das in den experimentellen Spektren auch gefunden wurde (Abb. 6-8). Die ${}^P(\text{P,Q,R})_2$ -Übergänge haben als oberes Niveau $kl = -1$ der $\langle m00E \rangle$ Zustände, die mit dem $K = 1$ Niveau der $\langle m00A_1 \rangle$ Zustände entartet sind und durch eine $\Delta k = \pm 2$, $\Delta \ell = \mp 1$ (α -Resonanz) miteinander verbunden sind. Außerdem wurde in den Spektren eine Aufspaltung der Übergänge, die das $kl = -2$ Niveau erreichen, beobachtet. Die nachfolgende Abbildung 6-8 zeigt einen Ausschnitt aus dem $\Delta J = -1$ Zweig des $\nu = 6$ Spektrums.

Analog den ${}^P(\text{P,Q,R})_2$ -Übergängen sind auch die ${}^R(\text{R,Q,P})_1$ -Übergänge, die das $kl = 2$ Niveau erreichen, für $J' \geq 5$ aufgespalten. Jedoch ist die Aufspaltung geringer als bei den $\Delta K = -1$ Übergängen (Abb. 6-9). Wie bei der (200) Bande schon beschrieben wurde, rührt die Aufspaltung von der Entartung mit den $K = 2$ Niveaus der $\langle m00A_1 \rangle$ Zustände her. Außer diesen „resonanzerlaubten“ Übergängen konnten aufgrund des starken Rauschens keine Übergänge, die das $\langle m00A_1 \rangle$ Niveau erreichen, für eine der drei Banden beobachtet werden. Alle 170, 100 bzw. 60 beobachteten Übergänge wurden mit Ausnahme von *P_2 und

* R_1 den Senkrechtcomponenten der ($m00E$) Banden mit $m = 6, 7$ und 8 zugeordnet und umfassen J'/K' Werte von $10/10, 10/10$ und $8/7$.

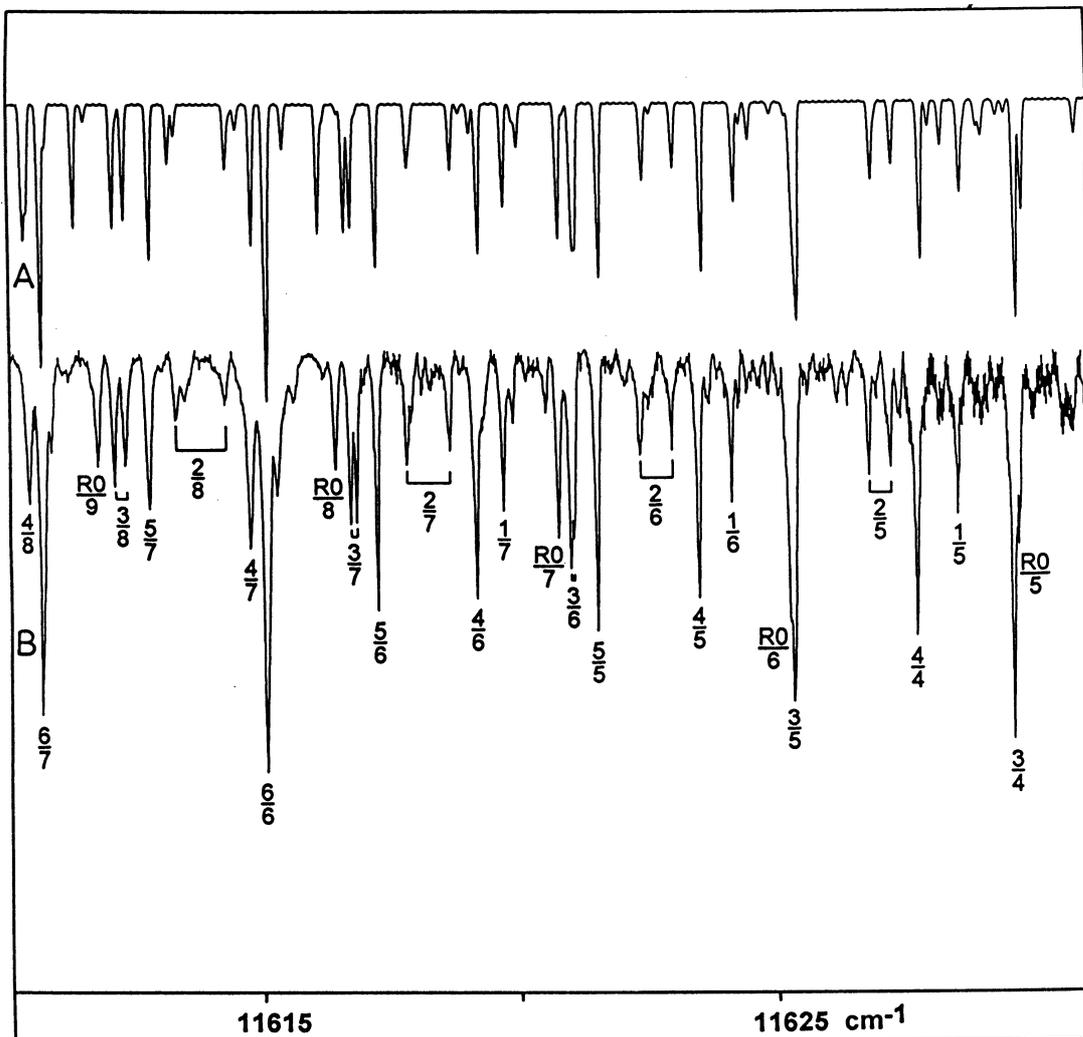


Abb. 6-8: Ausschnitt aus der (600) Bande von $H_3^{70}GeD$ im $\Delta J = -1$ Bereich. (A) Simuliertes Spektrum mit $|M(A_1) : M(E)| = 0.5$. Das Produkt $M(A_1) \times r_{eff} \times M(E)$ ist positiv. (B) Experimentelles Spektrum. ${}^P P_K(J)$ -Übergänge sind mit K''/J'' bezeichnet, ${}^R P_0(J)$ -Linien mit $R0/J''$. Man beachte die Aufspaltung der ${}^P P_2$ - und ${}^P P_3$ -Übergänge und die Abweichung der ${}^R P_0(8)$ - und ${}^R P_0(9)$ -Linien von der vorherberechneten Position zu höheren Wellenzahlen hin.

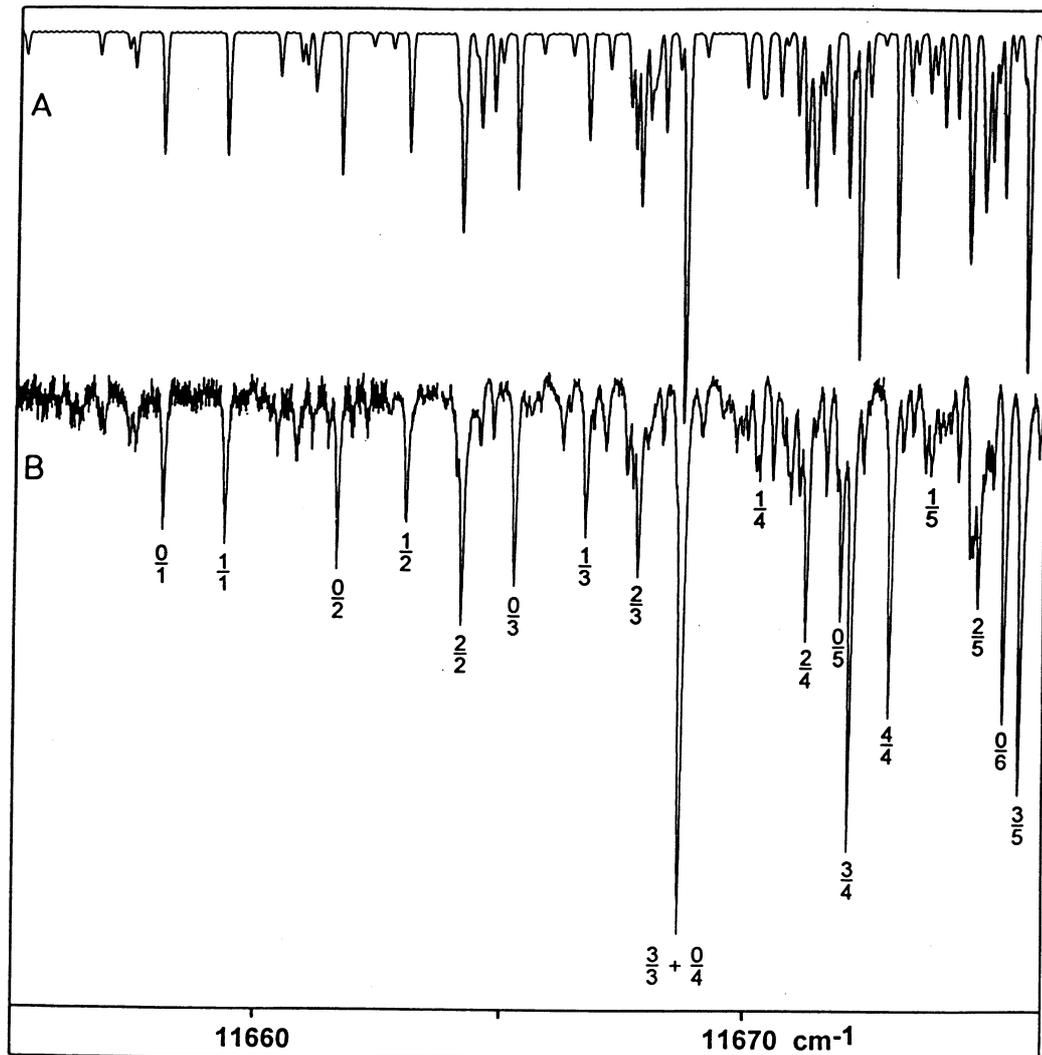


Abb. 6-9: $\Delta J = +1$ Region der (600) Bande von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$. (A) Simuliertes Spektrum mit den Übergangsmomenten wie in Abb. 6-8. (B) Experimentelles Spektrum. ${}^R\text{R}_K(J)$ -Übergänge sind mit K''/J'' bezeichnet. Man beachte die Aufspaltung von ${}^R\text{R}_1(4)$ und ${}^R\text{R}_1(5)$ in beiden Spektren.

6.3.3.2 Ergebnisse

Zur Rotationsanalyse der Banden wurde der Grundzustand auf den in Tabelle 6-2 angegebenen Werten festgehalten. Begonnen wurde mit der (600) Bande, wobei zuerst nur niedrige J -Werte ($J' \leq 4$) berücksichtigt wurden und die Übergänge wie zuvor mit ihren Ordnungszahlen des angeregten Zustandes eingegeben wurden. Die Daten wurden nach Gl. 6-4 gefittet und als freie Parameter enthielten erste Fits⁸⁶ v_i^0 , $(A_0 - A_i)$ und $(B_0 - B_i)$ mit $i = 600A_1/E$. Die Nebendiagonalelemente r_{eff} und q_{eff} wurden auf den Werten festgehalten, die aus

⁸⁶Durch die beobachteten aufgespaltenen ${}^P\text{P}_2$ - und ${}^R\text{R}_1$ -Linien war es möglich v^0 des $\langle 600E \rangle$ Zustandes als auch v^0 des $\langle 600A_1 \rangle$ Zustandes zu bestimmen.

Werten der Analyse der (200) und (300) Banden extrapoliert wurden. Die Parameter α_{eff}^{AB} und α_{eff}^{BB} wurden auf den Werten festgehalten, die sich aus den Beziehungen 6-13 und 6-14 ergaben. Da an der „local mode“ Grenze die $(A_0 - A_i)$ - und $(B_0 - B_i)$ -Werte für den $\langle 600A_1 \rangle$ und $\langle 600E \rangle$ Zustand gleich sein sollten, wurden die Werte für den ersteren ständig auf die besser bestimmten Werte des $\langle 600E \rangle$ Zustandes nachgestellt.

Um dieses ständige Nachstellen der Parameter zu umgehen, wurden die Daten dann, mit dem gleichen Eingabeformat⁸⁷ wie zuvor, mit den in Gl. 6-10 angegebenen (+/-)-Koeffizienten gefittet. Diese Form des Fits ermöglicht es, die Differenzen A_- , B_- , q_- und r_- auf Null festzuhalten, d.h. dem Energiemuster der Rotationsstruktur werden Bedingungen auferlegt, die an der „local mode“ Grenze erfüllt sein sollten und für den $\langle 300 \rangle$ Zustand bereits nahezu perfekt beobachtet wurden [145]. Unter Anwendung dieser Bedingungen und Beibehalten des r_{eff} Wertes auf dem extrapolierten Wert wurden so fünf Parameter (Tabelle 6-5) unabhängig voneinander gefittet, wobei J'_{max} schrittweise erhöht wurde. Um die Gültigkeit der Bedingungen zu prüfen, unter denen die (minus)-Parameter A_- , B_- , q_- und r_- auf Null gehalten wurden, wurden schließlich auch A_+ , B_+ , und q_+ frei iteriert. Es zeigte sich, daß die dabei gefundenen Werte in der Größenordnung ihrer Fehler lagen. Zudem konnte durch die drei zusätzlichen Parameter keine Verbesserung des Fitergebnisses erzielt werden.

Für keine der drei Banden ($m00$) mit $m = 6, 7$ und 8 war es möglich, den Parameter $r_+ = -4r_{eff} - \sqrt{2} \alpha_{eff}^{AB}$ zu bestimmen. Die Fits konvergierten selbst dann zu den gleichen Standardabweichungen, wenn die $\Delta k = \pm 1$ Resonanzparameter r_{eff} und α_{eff}^{AB} auf Null gesetzt wurden ($r_+ = r_- = 0$). Dies ist ein Zeichen dafür, daß die $\Delta k = \pm 1$ Resonanzeffekte durch die Diagonalterme in der Energiematrix absorbiert werden. Durch Simulation der Spektren (Abb. 6-8 und 6-9) konnte jedoch gezeigt werden, daß mit den extrapolierten r_{eff} -Werten die Intensitäten ausgezeichnet wiedergegeben werden, während mit $r_{eff} = \alpha_{eff}^{AB} = 0$ dies nicht mehr der Fall ist.

Beim Fit der (600) Bande zeigte sich beim Erreichen höherer J' -Werte, daß für $K' \geq 7$ Intensitätsstörungen⁸⁸ und Störungen bezüglich der Linienposition zu beobachten waren. Außer bei hohen K -Werten wurden systematische Linienverschiebungen vom berechneten Wert zu höheren Wellenzahlen hin, für die $R(P,R)_0(J')$ -Übergänge mit $J' \geq 5$ beobachtet, die bislang nicht erklärt werden können. Dies wird in Abbildung 6-8 gezeigt.

⁸⁷Durch eine abgewandelte Version des Programmes SYMTOP werden die effektiven Parameter intern in die (+/-)-Koeffizienten umgerechnet.

⁸⁸So ist z.B. der $R_{R_7(7)}$ -Übergang sehr schwach.

Bei der (600) Bande wurden Übergänge bis $J' = 9$ im Fit berücksichtigt. Linien mit höheren J' -Werten waren entweder zu intensitätsschwach, um beobachtet zu werden, konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, oder wichen von den theoretisch berechneten Werten ab, so daß sie im Fit ausgeschlossen wurden. Die erhaltenen +/- Koeffizienten der (600) Bande sind in der Tabelle 6-5 aufgeführt.

Die gleiche Vorgehensweise wie bei der (600) Bande wurde auch bei den (700) und (800) Banden angewendet. Dabei zeigte sich, daß die Subbanden mit kleinen K -Werten bis zu den höchsten beobachteten J' -Werten in beiden Banden ungestört auftraten. Bei den Subbanden mit höheren K -Werten ($K' \geq 4, 5$) zeigten sich bereits Störungen bei niedrigen J -Werten ($J'' \geq K''$). Die erhaltenen (+/-)-Koeffizienten dieser Banden sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

	<600>	<700>	<800>
v_+	11 649.767(6)	13 353.719(9)	14 985.248(12)
v_-	-0.012(13)	-0.020(23)	-0.066(34)
$(\alpha^{A_+} = A_0 - A_+) \times 10^2$	11.731(24)	14.686(25)	15.87(6)
$(\alpha^{B_+} = B_0 - B_+) \times 10^2$	3.933(21)	5.346(31)	5.04(4)
$q_+ \times 10^2$	-6.31(12)	-9.05(14)	-11.54(17)
$r_+ \times 10^2$	$\mp 10.08^a$	$\mp 11.80^a$	$\mp 13.44^a$
$\sigma(\text{Fit}) \times 10^2$	4.0	4.5	4.0
Gewichtete Linien ^b	161	93	52

^aFestgehalten. ^bDimensionslos.

Tabelle 6-5: Molekulare Parameter der $v_{\text{GeH}} = 6, 7$ und 8 $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände von $\text{H}_3^{70}\text{GeD}$ (in cm^{-1})

Wie die Tabelle zeigt, werden die experimentellen Übergänge durch die fünf unabhängig voneinander bestimmten Parameter mit Standardabweichungen in der Größenordnung von $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben. Diese Standardabweichungen entsprechen in etwa der Auflösung der Spektren und der Wellenzahlgenauigkeit. Die $\langle m00A_1/E \rangle$ „local mode“ Zustände können durch die effektiven Parameter der $(m00)$ Banden äquivalent beschrieben werden⁸⁹. Diese sind in der Tabelle 6-6 aufgeführt.

⁸⁹Fit nach den Diagonaltermen aus Gl. 6-4 und den Nebendiagonaltermen aus Gl. 6-6 bis Gl. 6-9. Die Standardabweichungen entsprechen denen aus Tabelle 6-5.

	$\nu = m = 6$	$\nu = m = 7$	$\nu = m = 8$
ν_{m00A_1}	11 649.759(13)	13 353.706(23)	14 985.204(34)
ν_{m00E}	11 649.771(6)	13 353.726(9)	14 985.270(12)
$(A_0 - A_{m00A_1/E}) \times 10^2$	11.731(24)	14.686(25)	15.87(6)
$(B_0 - B_{m00A_1/E}) \times 10^2$	3.933(21)	5.346(31)	5.04(4)
$q_{eff} \times 10^2$	-2.10(4)	-3.02(5)	-3.85(6)
$\alpha_{eff}^{BB} \times 10^2$	2.98 ^a	4.27 ^a	5.44 ^a
$r_{eff} \times 10^2$ ^c	± 0.840 ^b	± 0.984 ^b	± 1.120 ^b
$\alpha_{eff}^{AB} \times 10^2$ ^c	± 4.752 ^a	± 5.565 ^a	± 6.336 ^a

^aFestgehalten auf „local mode“ Bedingungen (Gl. 6-13 und 6-14). ^bExtrapoliert nach $(r_{eff})_\nu = 1/2\nu(r_{eff}, 200E) = 1/3\nu(r_{eff}, 300E)$. ^cBeide Vorzeichenkombinationen von $\pm r_{eff}$ und $\pm \alpha_{eff}^{AB}$ liefern gleiche Ergebnisse.

Tabelle 6-6: Effektive Parameter der $(m00A_1/E)$ „local mode“ Banden von $H_3^{70}\text{GeD}$ (in cm^{-1})

In Anbetracht der starken auftretenden $(\Delta k - \Delta \ell) = \pm 3$ Resonanzen war es zudem möglich, die z-axiale Rotationskonstante A_0 zu bestimmen. Bei den Fits mit A_0 als zusätzlichem freien Parameter wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

$$\begin{aligned} \nu = 6 & \quad A_0 = 2.698 \text{ 1(5) cm}^{-1} \\ \nu = 7 & \quad A_0 = 2.700 \text{ 7(8) cm}^{-1} \\ \nu = 8 & \quad A_0 = 2.699 \text{ 1(14) cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die erhaltenen Werte stimmen innerhalb von 4σ mit dem in Lit. [142] angegebenen Wert $A_0 = 2.700 \text{ 442(26) cm}^{-1}$ überein und bestätigen das gewählte Modell und damit die Gültigkeit der „local mode“ Bedingungen zur Bestimmung der $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände. Ein weiterer stichhaltiger Test, der die Richtigkeit der Rotations-Schwingungsanalyse und die Anwendbarkeit der „local mode“ Bedingungen zeigt, ist der Vergleich der simulierten Spektren mit den experimentell beobachteten Spektren. Wie zuvor schon erwähnt und in den Abbildungen 6-8 und 6-9 anhand des P- und R-Zweiges der (600) Bande gezeigt, stimmen die Simulationen, die mit den Parametern aus Tabelle 6-5 und einem Verhältnis der Übergangsmomente von $|M(A_1) : M(E)| = 0.5$ durchgeführt wurden, sehr gut mit dem beobachteten Spektrum überein. Der gleiche Wert für das Verhältnis der Übergangsmomente wurde bereits bei den (200) und (300) Banden gefunden und bestätigt somit die Gültigkeit des dort beschriebenen Dipolmodells.

Letztlich zeigt die Auftragung der reduzierten Energien für den $\langle 600 \rangle$ Zustand (Abb. 6-10) die in der Einleitung dieses Kapitels beschriebene Symmetrierniedrigung von $C_{3v} \rightarrow C_s$ beim Erreichen der „local mode“ Grenze. Wie man erkennen kann, entspricht die nachfolgende Auftragung für die A_1/A_2 -Symmetrieniveaus der eines asymmetrischen Kreisels (z.B. S. 49 in Lit. [21] oder S. 87 in Ref. [157]).

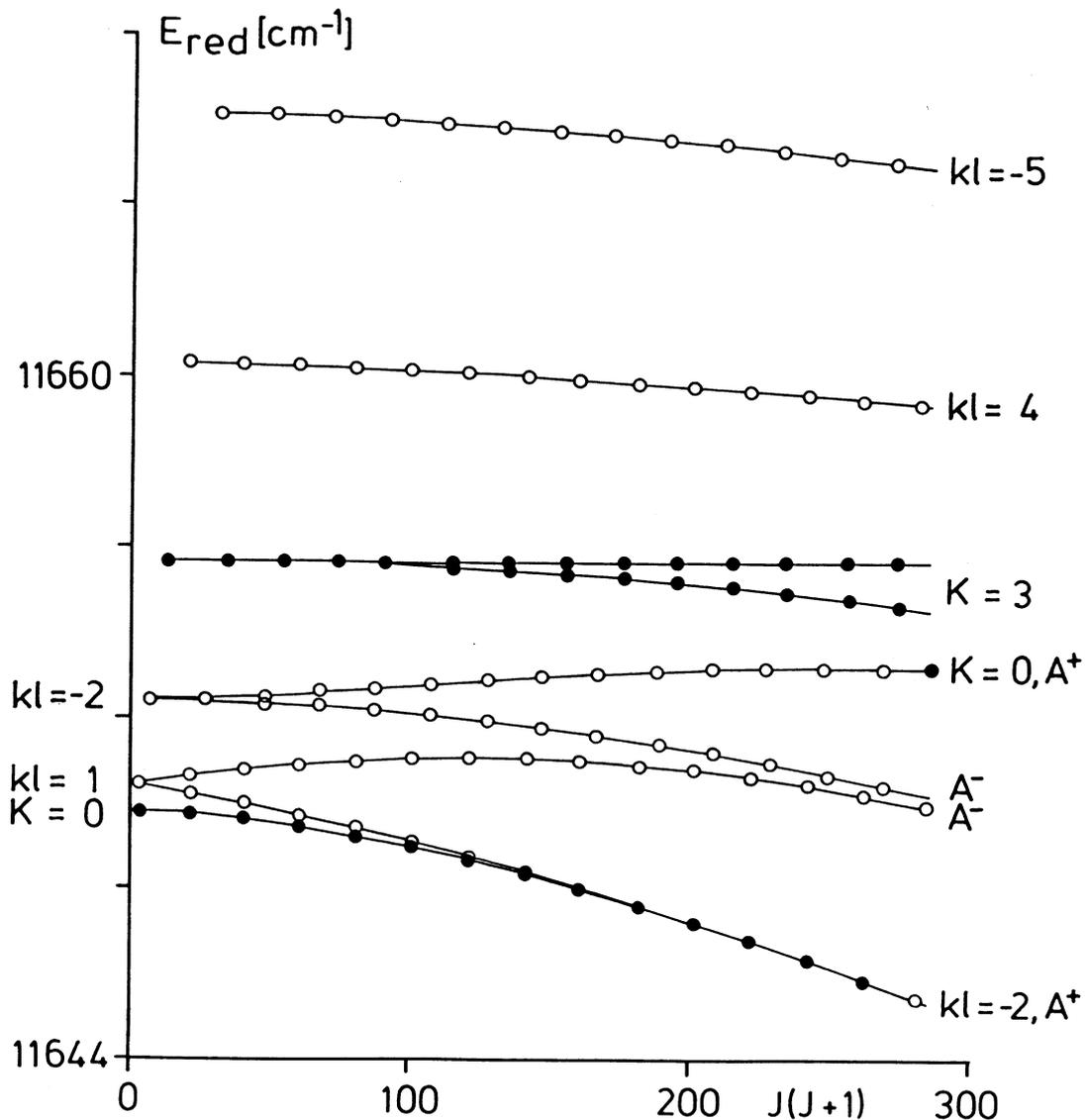


Abb. 6-10: Diagramm der berechneten reduzierten Energien der Unter-niveaus mit A_1/A_2 -Symmetrie des $\langle 600A_1/E \rangle$ Zustandes von $H_3^{70}\text{GeD}$. Man beachte den Tausch des Charakters der Basisfunktion zwischen $kl = -2$ (A^+) und $K = 0$ (A^+) bei hohem J und die große Aufspaltung des $kl = +1$ Niveaus.

6.4 Abschließende Betrachtung der mehrfach angeregten Ge-H-Schwingungszustände von $H_3^{70}GeD$

6.4.1 Vergleich der $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände mit $m = 2, 3, 6, 7$ und 8

Die vorgestellte Untersuchung hat gezeigt, daß der $\langle 200A_1/E \rangle$ Zustand von $H_3^{70}GeD$, ebenso wie der $\langle 300A_1/E \rangle$ Schwingungszustand [145], bis zu mittleren K - und hohen J -Werten bezüglich der Rotation ungestört vorliegen. Die Rotations-Schwingungsniveaus des $\langle 200A_1/E \rangle$ Zustandes mit höheren J - und K -Werten zeigen einerseits lokale, andererseits auch globale Störungen durch bislang unbekannte Zustände („dark states“). Anhand der Parameter, die ein „local mode“ Verhalten anzeigen, erkennt man, daß beim (200) Niveau dieses Verhalten noch nicht so ausgeprägt ist wie beim (300) Niveau. Während die Entartung beim ersteren ($\nu(A_1) - \nu(E) = -0.227 \text{ cm}^{-1}$) nur nahezu gegeben ist, liegt beim $\langle 300 \rangle$ Zustand bereits eine vollständige Entartung vor ($\nu(A_1) - \nu(E) = -0.007 \text{ cm}^{-1}$). Zudem ist die x,y -Corioliswechselwirkung für den $\langle 200A_1/E \rangle$ Zustand von entscheidender Bedeutung, während für $\langle 300 \rangle$ $B\Omega\zeta^y$ null ist. Die z -Achsen Corioliskonstante $A\zeta^z$ sinkt ebenfalls in der Größenordnung von einer Zehnerpotenz, wenn man von der (200E) Bande zur (300E) übergeht (Tabelle 6-7). Schließlich konvergieren die Relationen $q_{eff} : \alpha_{eff}^{BB}$, $1 : -1.3898$ für (200) und $1 : -1.4170$ für (300), und $r_{eff} : \alpha_{eff}^{AB}$, $1 : 5.70$ für (200) und $1 : 5.562$ für (300), gegen die theoretischen Werte an der „local mode“ Grenze, $1 : -1.4142$ und $1 : 5.657$.

	$\nu = 2$	$\nu = 3$ [145]	$\nu = 6$	$\nu = 7$	$\nu = 8$
ν_+	4 154.290 34(7)	6 129.438 77(23)	11 649.767(6)	13 353.719(9)	14 985.248(12)
ν_-	-0.227 16(15)	-0.007 1(7)	-0.012(13)	-0.020(23)	-0.066(34)
$(1/\nu \alpha^{A_+}) \times 10^2$	2.012 8(7)	1.996(6)	1.955(8)	2.098(4)	1.97(1)
$(1/\nu \alpha^{B_+}) \times 10^2$	0.755 3(3)	0.757(3)	0.656(3)	0.764(4)	0.63(1)
$(1/\nu q_{eff}) \times 10^2$	-0.402 6(2)	-0.406(3)	-0.35(1)	-0.43(1)	-0.48(1)
$(1/\nu r_{eff}) \times 10^2$	$\mp 0.139(4)$	0.140(28)	0.140 fix	0.140 fix	0.140 fix
$(A\zeta^z)_{eff} \times 10^3$	-6.880(10)	-0.711(21)	0.0	0.0	0.0
$(B\Omega\zeta^y)_{eff} \times 10^3$	$\pm 1.91(5)$	0.0	0.0	0.0	0.0

Tabelle 6-7: Vergleich einiger Molekülparameter der $\nu_{GeH} = 2, 3, 6, 7$ und 8 $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände von $H_3^{70}GeD$ (in cm^{-1})

Da die „local mode“ Bedingungen für den $\langle 300 \rangle$ Zustand bereits erfüllt werden, wurden diese später vorgegeben, um die höheren Schwingungszustände zu beschreiben. Die angenommene lineare ν -Abhängigkeit der Parameter α^A , α^B ,

q_{eff} und r_{eff} wird, wie die vorangegangene Tabelle 6-7 zeigt, befriedigend erfüllt, wobei leichte Abweichungen bei den $\langle m00A_1/E \rangle$ Zuständen, mit $m = 6, 7$ und 8 , auftreten. Nicht zu vergessen ist jedoch, daß diese Zustände durch eine hohe Zahl von bislang nicht untersuchten Zuständen beeinträchtigt sein könnten. Dennoch ist das „local mode“ Modell sehr gut dazu geeignet, höhere Schwingungszustände der M -H-Streckschwingung zu beschreiben, was sich auch in den Parametern $A\zeta^z$, $B\Omega\zeta^y$ und v_- zeigt, die entweder den Wert Null annehmen bzw. $<2\sigma$ sind.

Anhand der durchgeführten Analysen läßt sich zusammenfassen, daß eine durch das „local mode“ Modell beschriebene Energiestruktur der Rotations-Schwingungsniveaus für die $\langle m00A_1/E \rangle$ Zustände mit $m = 6, 7$ und 8 innerhalb der Genauigkeit des Experimentes gefunden wurde, während das $(200A_1/E)$ Niveau signifikant und das $(300A_1/E)$ Niveau nur geringfügig vom „local mode“ Verhalten abweichen.

6.4.2 Vergleich der $\nu_{GeH} = 2, (3), 6, 7$ und 8 Obertöne von $H_3^{70}GeD$ mit $^{70}GeH_4$

Bei den (200) und (300) Schwingungsbanden von $H_3^{70}GeD$ zeigt sich eine spezifische Eigenart bezüglich der Intensitäten der $\nu = 2$ und 3 Obertöne. Die (200) und (300) Banden sind stark, während die (110) und (210) Banden intensitätsschwach sind [152]. Von den letzteren Banden konnten lediglich die E Komponenten in den Spektren identifiziert werden, wobei sich zeigte, daß die niedrig liegenden K -Niveaus der (110) und (210) Banden gestört sind.

			$^{70}GeH_4$	$H_3^{70}GeD$
$\nu = 2$	(2000)/(200)	ν_+ (cm $^{-1}$)	4 155.041 ^a	4 154.190
		ν_- (cm $^{-1}$) ^b	-0.324 ^a	-0.227
		$\zeta^z \times 10^2$	-0.331 ^a	-0.259
(1100)/(110)	ν^0 (cm $^{-1}$)		4 223.07	
	$\zeta^z \times 10^2$		4.25	
$\nu = 3$	(3000)/(300)	ν_+ (cm $^{-1}$)	6 130.431 ^a	6 129.439 ^c
		ν_- (cm $^{-1}$) ^b	0.0 ^a	-0.007 ^c
		$\zeta^z \times 10^2$	-0.024 ^a	-0.027 ^c
(2100)/(210)	ν^0 (cm $^{-1}$)	6 265.30 ^d	6 265.56	
	$\zeta^z \times 10^2$	-3.10 ^d	-4.78	

^aLit. [140]. ^b $\nu(A_1) - \nu(F_2/E)$. ^cLit. [145]. ^dBerechnet aus Lit. [152].

Tabelle 6-8: Molekulare Parameter von $^{70}GeH_4$ und $H_3^{70}GeD$

Verglichen mit den $(m000)$ und $((m-1)100)$ Schwingungen von $^{70}GeH_4$ liegen die $(m00)$ und $((m-1)10)$ Schwingungen von $H_3^{70}GeD$ bei den Obertönen mit $\nu = 2$ und 3 innerhalb einer Wellenzahl beieinander (Tabelle 6-8). Die Annäherung der $\langle m000 \rangle$ und $\langle m00 \rangle$ Zustände an das „local mode“ Verhalten ist für beide Moleküle ähnlich, wie man an den vergleichbaren Werten für ν und ζ^z erkennt. Dahingegen ist das „local mode“ Verhalten bei den $\langle (m-1)100 \rangle$ und $\langle (m-1)10 \rangle$ Zuständen nicht ausgeprägt.

In Tabelle 6-9 wird die Lage der Schwingungswellenzahlen der $\langle m000A_1/F_2 \rangle$ Zustände von $^{70}GeH_4$ mit den $\langle m00A_1/E \rangle$ Zuständen von $H_3^{70}GeD$ verglichen. Zusätzlich wurden in diese Tabelle noch Werte für $H^{70}GeD_3$ aufgenommen. Qualitativ zeigt sich, daß die Schwingungswellenzahlen der „local mode“ Niveaus mit steigendem Deuteriumgehalt der Verbindungen abfallen. Einzige Ausnahme bildet das $(800A_1/E)$ Niveau von $H_3^{70}GeD$, das niedriger als das Niveau bei $\nu = 8$ von $H^{70}GeD_3$ gefunden wurde. Mit 11 cm^{-1} liegt dieses Niveau im Vergleich zu den $\nu = 6$ und 7 Obertönen weit unter dem $(8000F_2)$ Niveau von $^{70}GeH_4$. Die hohe Verschiebung scheint auf eine Störung hinzudeuten, ein Verdacht, der durch den kleinen $((1/\nu) \alpha^B)$ -Wert sowie den großen $((1/\nu) q_{eff})$ -Wert untermauert wird.

	$^{70}GeH_4$		$H_3^{70}GeD$		$H^{70}GeD_3$
$\nu = 2$	$\langle 2000A_1 \rangle$	4 154.797 ^a	$\langle 200A_1 \rangle$	4 154.797	
	$\langle 2000F_2 \rangle$	4 155.121 ^a	$\langle 200E \rangle$	4 155.121	
$\nu = 3$	$\langle 3000A_1 \rangle$	6 130.431 ^a	$\langle 300A_1 \rangle$	6 129.434 ^c	
	$\langle 3000F_2 \rangle$	6 130.431 ^a	$\langle 300E \rangle$	6 129.441 ^c	
$\nu = 6$	$\langle 6000A_1 \rangle$	11 650.33 ^b	$\langle 600A_1 \rangle$	11 649.76	$\langle 600A_1 \rangle$ 11 646.90 ^d
	$\langle 6000F_2 \rangle$	11 650.33 ^b	$\langle 600E \rangle$	11 649.76	
$\nu = 7$	$\langle 7000A_1 \rangle$	13 356.06 ^b	$\langle 700A_1 \rangle$	13 353.71	$\langle 700A_1 \rangle$ 13 351.27 ^d
	$\langle 7000F_2 \rangle$	13 356.06 ^b	$\langle 700E \rangle$	13 353.73	
$\nu = 8$	$\langle 8000A_1 \rangle$	14 996.41 ^b	$\langle 800A_1 \rangle$	14 985.20	$\langle 800A_1 \rangle$ 14 986.57 ^d
			$\langle 800E \rangle$	14 985.27	

^aLit. [139]. ^bLit. [141]. ^cLit. [145]. ^dLit. [146].

Tabelle 6-9: Lage der Schwingungsniveaus der $\nu = 2, 3, 6, 7$ und 8 Obertöne von $^{70}GeH_4$, $H_3^{70}GeD$ und $H^{70}GeD_3$ [cm^{-1}]

7 Verbindungen mit Schwefel – SO₂F₂ und HSF

7.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an SO₂F₂

7.1.1 Einleitung

Sulfurylfluorid SO₂F₂ ist ein asymmetrisches Kreiselmolekül mit nahezu drei gleichen Rotationskonstanten B_x , B_y und B_z und kommt damit dem sphärischen Kreisel sehr nahe. Es stellt somit ein wissenschaftlich sehr interessantes Molekül dar, da die von Watson [7, 109] entwickelte *A-Reduktion* für asymmetrische Kreisel versagt.

Sulfurylfluorid läßt sich auf verschiedenen Wegen gezielt darstellen, z.B. durch die thermische Zersetzung von Erdalkalifluorsulfonaten⁹⁰ [158], oder die Fluorierung von Sulfurylchlorid mit Fluorwasserstoff [159], mit Kaliumfluorid bei 400°C [160] oder Natriumfluorid unter Druck [161].

Das Molekül war bereits mehrfach Objekt verschiedener spektroskopischer Untersuchungen. Aus dem Mikrowellenspektrum von SO₂F₂ wurden erstmals von Fristrom [162] bzw. von Lide et al. [163] das permanente Dipolmoment ($\mu = 0.228$ Debye) und die Rotationskonstanten des Grundzustandes⁹¹ für die Schwefelisotope ³²S und ³⁴S bestimmt. Die daraus resultierenden Strukturparameter (Kap. 7.1.3) stehen im Einklang mit der in [164] durch Elektronenbeugung erstmals bestimmten Struktur von SO₂F₂. Die Mikrowellenuntersuchungen [163, 165] enthalten zudem Informationen über niedrigliegende angeregte Zustände. Es wurden die $J = 2 \leftarrow 1$ und $3 \leftarrow 2$ Übergänge beobachtet, wobei nicht eindeutig geklärt werden konnte, welche Schwingungszustände gemessen wurden.

Niedrig aufgelöste Infrarot- [166, 167] und Ramanspektren [168] wurden ebenfalls aufgenommen, wobei speziell bei der Zuordnung der niedrigliegenden Grundschnwingungen Probleme auftraten, während die höher liegenden Schwingungen über 800 cm⁻¹ eindeutig zugeordnet wurden. Das Problem der Schwingungszuordnung konnte auch durch zahlreiche weitere IR- und Ramanuntersuchungen [165, 169, 170, 171, 172, 173] in fester, flüssiger und gasförmiger Phase letztlich nicht eindeutig geklärt werden. Weitere Hinweise zur Zuordnung der Grundschnwingungen von SO₂F₂ liefern harmonische Kraftfeldberechnungen [174]. Aussagen über die Art der Grundschnwingungen und die Zuordnung der bereits bestimmten Rotationskonstanten können jedoch erst mit Hilfe einer hochaufgelösten IR-Studie und der damit verbundenen Klärung der Bandentypen gemacht werden.

⁹⁰Im speziellen den Barium- und Strontiumverbindungen.

⁹¹ $A = 0.171\ 260(17)\ \text{cm}^{-1}$, $B = 0.169\ 218\ 4(3)\ \text{cm}^{-1}$ und $C = 0.168\ 684\ 7(3)\ \text{cm}^{-1}$ für ³²SO₂F₂.

Zwar hochaufgelöst ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) aber unvollständig, wurde bislang nur die ν_8 Schwingung von T. D. Vernon [175] durch Diodenlaserspektroskopie in der 11μ Region untersucht. Diese Arbeit liefert erstmals Informationen über das Bandenzentrum und die Rotationskonstanten des $\nu_8 = 1$ Zustandes. Jedoch basiert diese Analyse auf einem nur unzureichend bestimmten Grundzustand⁹² und die Zuordnung der Bande wurde allein aufgrund des Aussehens des Spektrums⁹³ getroffen. Weiterhin beschränkt sich die Diodenlaserspektroskopie auf ein „enges Fenster“ und ausschließlich Übergänge mit $\Delta K_a = 1, \Delta K_c = 0$.

Im Zuge einer systematischen Analyse aller Grundschwingungen von SO_2F_2 wurden in dieser Arbeit die hochaufgelösten Spektren im Bereich aller Grundschwingungen, soweit beobachtbar, registriert und auf der Basis der Analyse der ν_8 Bande die Parameter des Grundzustandes und des angeregten Zustandes $\nu_8 = 1$ in Kooperation mit Mikrowellen- und Millimeterwellenuntersuchungen [176, 177] verfeinert.

7.1.2 Darstellung und Spektrenaufnahme von SO_2F_2

Zur Darstellung von Sulfurylfluorid wurde Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) bei 400°C im dynamischen Vakuum in einem Quarzrohr über getrocknetes KF geleitet. Da die Fluorierung stufenweise verläuft, wurde das Produktgemisch so lange über KF geleitet, bis sämtliches SO_2FCl umgesetzt war. Die Reaktionskontrolle erfolgte dabei durch die Aufnahme niedrig aufgelöster IR-Spektren. Nach 4 – 5 maligem Überleiten wurde SO_2F_2 durch fraktionierte Kondensation an einer Hochvakuumapparatur (Kühlfalltemperatur -130°C , -145°C und -196°C) abgetrennt.

SO_2F_2 ist ein farbloses Gas mit einem Siedepunkt von -49.7°C und einem Schmelzpunkt von -136.7°C . Durch Spuren von Zersetzungsprodukten wie F_2 und SO_2 nehmen Proben von SO_2F_2 einen leichten Gelbton an. SO_2F_2 ist eine stabile und daher leicht handhabbare Verbindung mit Schwefel in der Oxidationsstufe +6. Hochaufgelöste Spektren wurden mit dem Bruker 120 HR Interferometer aufgenommen. Mit Ausnahme der höchstliegenden Schwingung wurden die Grundschwingungen mit einer Auflösung $\leq 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ registriert. Für die schwachen Banden wurde eine Langwegzelle mit einer Einstellung von 32 m Weglänge eingesetzt. Die Bedingungen der verschiedenen Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 7-1 aufgeführt.

⁹²Die durch Bildung von Grundzustandskombinationsdifferenzen aus Übergängen der ν_8 Bande erhaltenen 3 Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 weichen bis zu 30 MHz von den Grundzustandsparametern aus [162] ab. Zudem konnten keine Zentrifugaldehnungsterme bestimmt werden.

⁹³Aus der in Kapitel 7.1.3.1 folgenden Beschreibung der Grundschwingungen geht hervor, warum eine Zuordnung des Bandentyps anhand des Aussehens des Übersichtsspektrums nicht a priori getroffen werden kann.

Bereich	①	②	③
Wellenlänge [cm^{-1}]	325-825	375-825	750-1400
Lichtquelle	Globar	Globar	Globar
Beamsplitter	3.5 μm Mylar	3.5 μm Mylar	KBr
Detektor	CuGe-Bolometer ^a	CuGe-Bolometer ^a	MCT 800
Weglänge [cm]	3200	28	28
Fenster	CsI	CsBr	KBr
Druck [mbar]	7.0	5.0	1.5
Auflösung [cm^{-1}]	3.3×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.4×10^{-3}
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25	25	25
Anzahl Scans	310	57	460
Signal:Rausch	70:1	100:1	>200:1

^aMit flüssigem Helium gekühlt.

Tabelle 7-1: Meßbedingungen zur Spektrenaufnahme von SO_2F_2

7.1.3 Struktur und Normalschwingungen von SO_2F_2

Die Struktur von SO_2F_2 wurde in [163] aus den Trägheitsmomenten⁹⁴ zu $r(\text{S-F}) = 153.0(3)$ pm, $r(\text{S-O}) = 140.5(3)$ pm, $\angle(\text{F-S-F}) = 96.12(17)^{\circ}$ und $\angle(\text{O-S-O}) = 123.97(20)^{\circ}$ bestimmt. In der nachfolgenden Abbildung 7-1 ist die Molekülgeometrie mit den Hauptträgheitsachsen a , b und c dargestellt [178]⁹⁵.

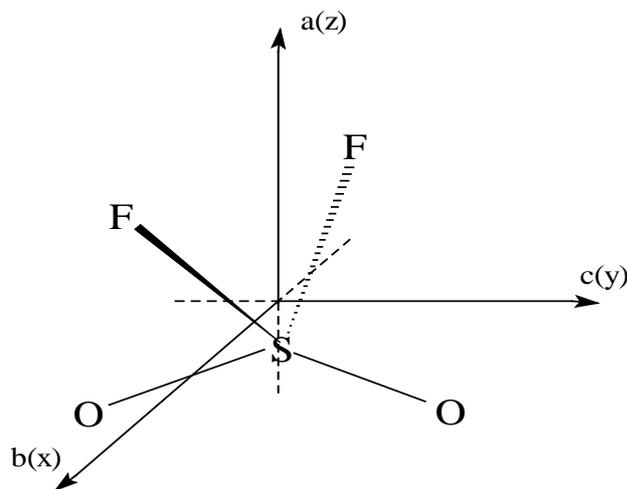


Abb. 7-1: Molekülgeometrie von SO_2F_2 im Hauptachsensystem. Die a -Achse ist gleichzeitig die Hauptsymmetrieachse C_2 ; die O-Atome liegen in der Ebene ac ; die F-Atome in der Ebene ab .

⁹⁴Da sich keine 4 Strukturparameter aus 3 Trägheitsmomenten bestimmen lassen, wurden zur Strukturbestimmung die aufgrund der natürlichen Häufigkeit der Schwefelisotope erhaltenen Rotationskonstanten von ^{34}S mitberücksichtigt.

⁹⁵Die Koordinaten wurden von Dr. J. Demaison berechnet.

Wie man erkennen kann, gehört das asymmetrische Kreiselmolekül SO_2F_2 der Punktgruppe C_{2v} an. Der Ray'sche Asymmetrieparameter κ ⁹⁶ [179] errechnet sich nach der Formel:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{Gl. 7-1})$$

Mit den Rotationskonstanten aus [163] erhält man einen Wert von $\kappa = -0.586$. Hiernach ist das Molekül ein verlängerter asymmetrischer Kreisel, für den zur Bestimmung der Molekülparameter des Grundzustandes und des $v_8 = 1$ Zustandes die I' -Repräsentation nach King, Hainer und Cross [180] verwendet wurde:

$$a, b, c \longrightarrow z, x, y \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Nach $3N - 6$ erhält man für SO_2F_2 ($N = 5$) 9 Schwingungsfreiheitsgrade. Da bei Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie keine entarteten Schwingungen auftreten können, entsprechen die 9 Schwingungsfreiheitsgrade der Anzahl der Grundschwingungen (Normalschwingungen). Aus der Normalkoordinatenanalyse erhält man für diese die folgenden Symmetrien:

$$\Gamma(q_1-q_9) = 4a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 \quad (\text{Gl. 7-3})$$

Aus der Charaktertafel für C_{2v} -Moleküle geht hervor, daß mit Ausnahme der Schwingung mit a_2 -Symmetrie alle anderen Schwingungen IR-aktiv sind. Bei den Schwingungen der Rasse a_1 ändert sich das Dipolmoment in Richtung der a -Achse und somit parallel zur Hauptträgheitsachse, folglich erhält man reine a -Typ Parallelbanden. Bei den b_1 -Schwingungen ändert sich das Dipolmoment entlang der b -Achse und es resultieren Senkrechtbanden vom b -Typ. Schließlich ändert sich das Dipolmoment bei den b_2 -Schwingungen entlang der c -Achse und man erhält c -Typ Banden (Senkrechtbanden).

Die Zuordnung der beobachteten Schwingungen ist jedoch nicht so leicht möglich, da die Werte der Trägheitsmomente so nahe beieinander liegen, daß nicht a priori bestimmt werden kann, wie sich das Dipolmoment ändert. Zudem kann es durch eine Schwingungsanregung (besonders bei Deformationsschwingungen) zu einer starken Verzerrung des Moleküles und, damit verbunden, zu einem Tausch der Hauptachsen (Abb. 7-1) („axes switching“) kommen⁹⁷.

⁹⁶ κ ist ein Maß für die Asymmetrie von asymmetrischen Kreiseln und kann die Werte $\kappa = -1$ ($B = C$) für „prolate“ symmetrische Kreisel bis $\kappa = 1$ ($A = B$) für „oblate“ symmetrische Kreisel annehmen.

⁹⁷In einem solchen Fall wäre die gewählte Repräsentation nur für den Grundzustand, nicht aber für den angeregten Zustand gültig.

Somit ist letztlich die eindeutige Zuordnung der Schwingungen erst durch eine hochaufgelöste IR-Studie und die Bestimmung der Bandentypen aus den Auswahlregeln möglich. In der Tabelle 7-2 sind die gemessenen und berechneten Schwingungswellenzahlen mit einer möglichen Zuordnung aufgeführt. Lediglich die Zuordnung der Streckschwingungen ν_1 , ν_2 , ν_6 und ν_8 ist dabei als zweifelsfrei anzusehen.

Symmetrie	Schwingung	[165]	[176] ^b	
a ₁	ν_1	ν_s (SO ₂)	1269	1265
	ν_2	ν_s (SF ₂)	848	816
	ν_3	δ (SO ₂)	553	526
	ν_4	δ (SF ₂)	384	368
a ₂	ν_5	τ	392 ^a	370
b ₁	ν_6	ν_{as} (SO ₂)	1502	1499
	ν_7	ρ	539	535
b ₂	ν_8	ν_{as} (SF ₂)	885	847
	ν_9	ρ	539	525

^aRamanuntersuchung [173]. ^bB3LYP/6-311+G(3df).

Tabelle 7-2: Beobachtete Grundschiwingungswellenzahlen und berechnete Wellenzahlen von SO₂F₂ [cm⁻¹]

7.1.3.1 Übersichtsspektren der IR-aktiven Grundschiwingungen von SO₂F₂ im Bereich zwischen 325 und 1400cm⁻¹

Wie man im folgenden erkennen wird, ist eine Zuordnung der Schwingungen aus den Übersichtsspektren nicht so leicht möglich, da das Aussehen der Parallelbanden dem der Senkrechtbanden ähnelt. Grund dafür sind die nahezu gleichen Rotationskonstanten, wodurch Senkrechtbanden genau wie Parallelbanden einen scharfen Q-Zweig im Bandenzentrum besitzen und eine den Parallelbanden ähnliche Struktur haben. Der Ausdruck $2A - B - C$, der den Abstand zweier Q-Zweige einer Senkrechtbande bestimmt, beträgt ~ 0.005 cm⁻¹ und führt somit zu einer Anhäufung von Q-Zweigen einzelner Subbanden im Zentrum der Senkrechtbanden.

Die tiefstliegende beobachtete Bande von SO₂F₂ besitzt einen scharfen Q-Zweig bei 384.0 cm⁻¹ (Abb. 7-2). Man erkennt, daß der R-Zweig wesentlich kompakter und intensiver erscheint als der breiter auftretende P-Zweig. Drei weitere Banden mit den Q-Zweigen bei 539.2 cm⁻¹, 544.1 cm⁻¹ und 551.6 cm⁻¹ sind in Abbildung 7-3 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Q-Zweige der ersten

beiden Banden zu niedrigeren Wellenzahlen laufen, während der Q-Zweig der Bande um 551.6 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen läuft.

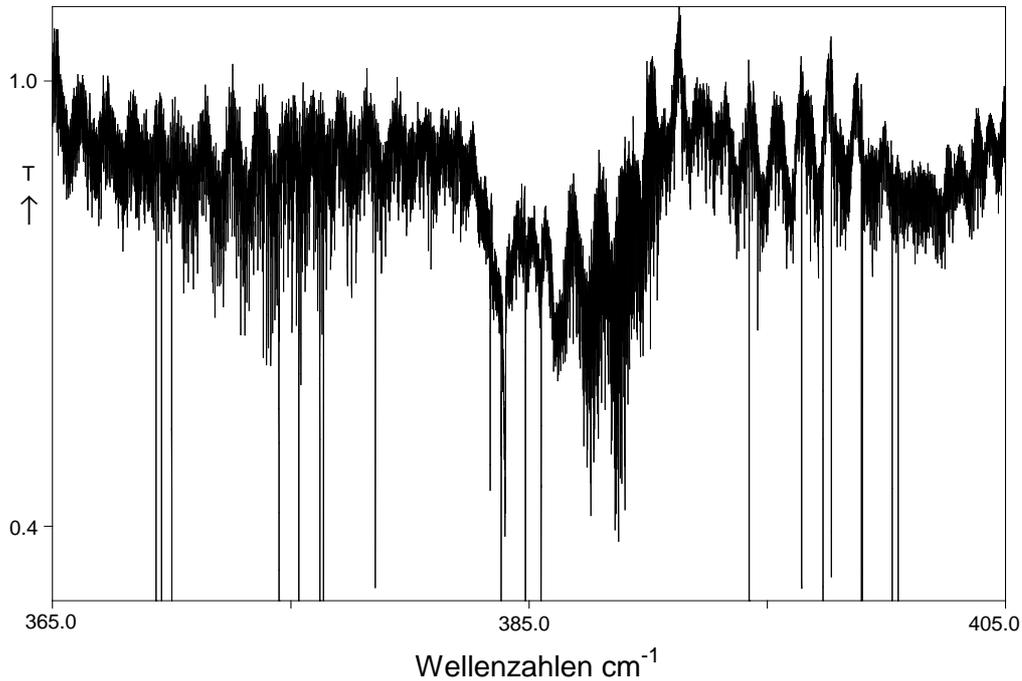


Abb. 7-2: Bande um 384 cm^{-1} von SO_2F_2 . Experimentelle Daten sind in Tabelle 7-1, Bereich ①, angegeben. Die starken Linien sind Wasserlinien.

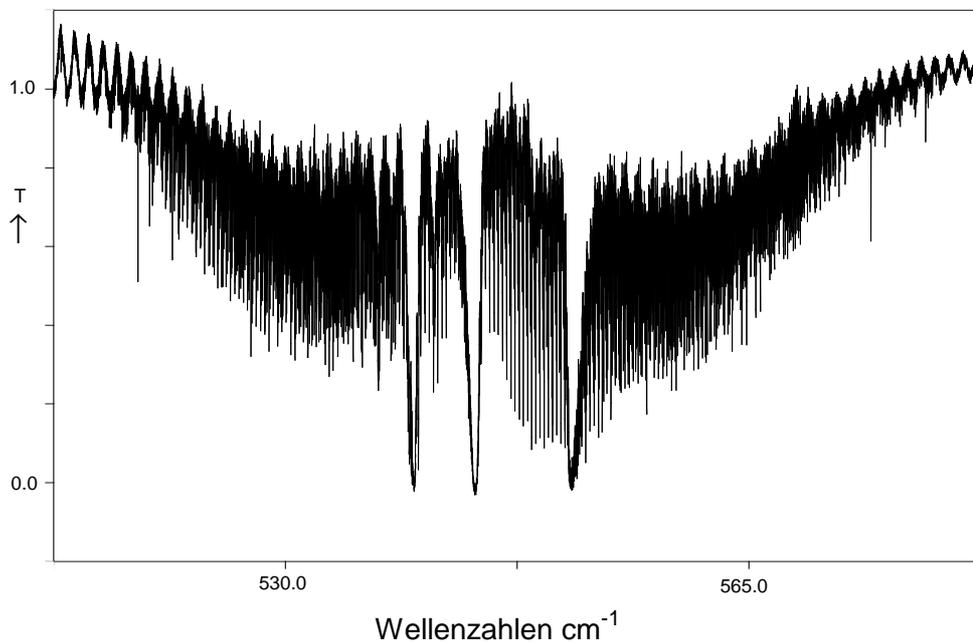


Abb. 7-3: Abbildung des Bandensystems um 550 cm^{-1} von SO_2F_2 . Siehe Tabelle 7-1, Bereich ②, für die Bedingungen der Spektrenaufnahme.

Zwei weitere Banden erkennt man an ihren scharfen Q-Zweigen bei 849.5 cm^{-1} und 887.2 cm^{-1} (Abbildung 7-4). Die Zentren beider Banden weisen neben den Q-Zweigen der kalten Banden weitere Q-Zweige von heißen Banden auf. Die

Analyse der Bande um 887.2 cm^{-1} , die im folgenden vorgestellt wird, ergab, daß es sich wie angenommen um eine c -Typ Bande handelt. Da die Normalkoordinatenanalyse mit der in Abbildung 7-1 gewählten Notation konsistent ist, ist die in Tabelle 7-2 und Lit. [175] gemachte Zuordnung dieser Bande als ν_8 korrekt.

Ein genauerer Blick auf das Spektrum der Bande bei 849.5 cm^{-1} zeigt, daß es sich um eine Parallelbande handelt. Im Abstand von $(B + C)$ treten Cluster auf, womit die Zuordnung dieser Bande zu ν_2 bestätigt wird. Die Zuordnung der ν_1 Bande bei 1271.2 cm^{-1} (Abb. 7-5) bedarf keiner weiteren Diskussion.

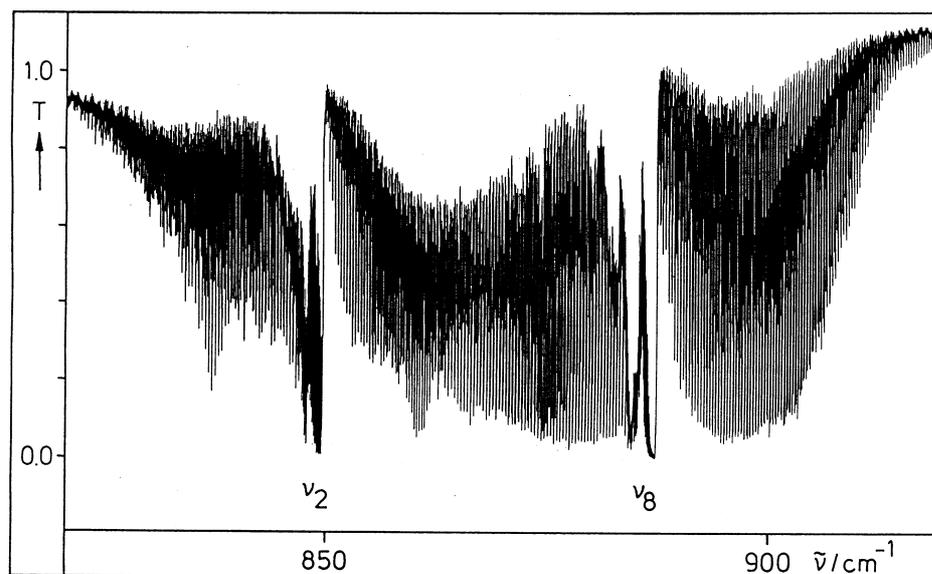


Abb. 7-4: Übersichtsspektren der ν_2 und ν_8 Banden von SO_2F_2 mit gekennzeichneten Bandenzentren (Experimentelle Daten: Siehe Tabelle 7-1, Bereich ③).

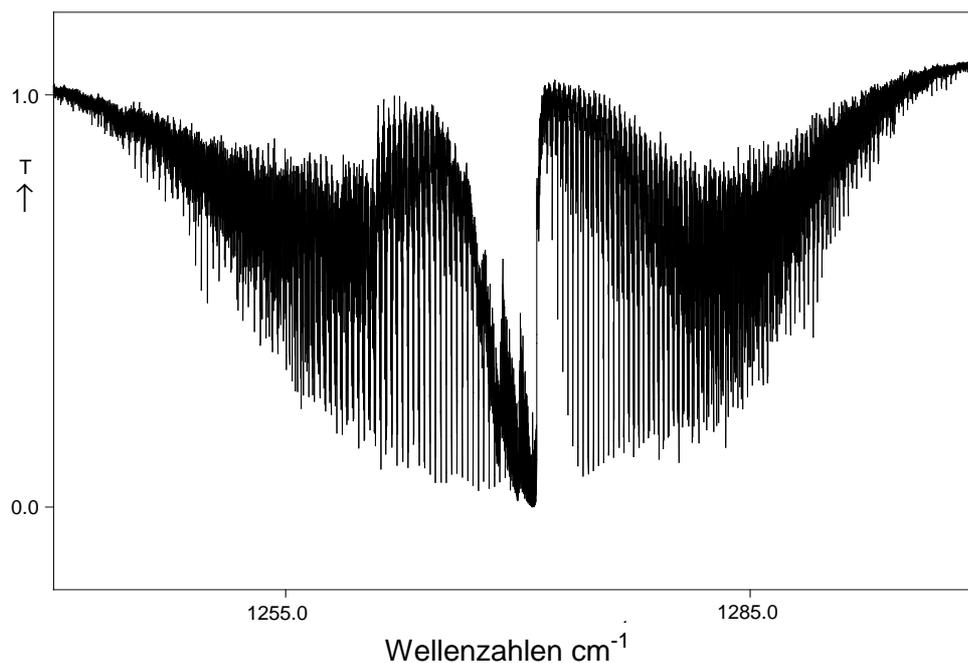


Abb. 7-5: Übersichtsspektrum der ν_1 Bande von SO_2F_2 .

7.1.4 Theoretische Aspekte zur Rotationsanalyse der Schwingungsspektren von SO_2F_2

7.1.4.1 Bezeichnung und Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus

Während die Rotationsniveaus von symmetrischen Kreiselmolekülen, wie bereits beschrieben, durch die Quantenzahlen J und $K = |k|$ beschrieben werden, ist K für asymmetrische Kreisel keine gute Quantenzahl mehr, da keine interne Komponente des Drehimpulsoperators in Richtung der z -Achse existiert. Die Rotationsniveaus asymmetrischer Kreisel werden statt dessen durch drei Quantenzahlen J , K_a und K_c beschrieben:

$$J_{K_a K_c} \quad \text{mit} \quad K_a, K_c \leq J \quad (\text{Gl. 7-4})$$

$$\text{Es gilt:} \quad K_a + K_c = J \quad \text{und} \quad K_a + K_c = J + 1 \quad (\text{Gl. 7-5})$$

Dabei beschreibt K_a den K -Wert des limitierenden verlängerten symmetrischen Kreisels und K_c den des limitierenden abgeplatteten symmetrischen Kreisels. Die Energie der Rotationsniveaus nimmt mit zunehmendem K_a und abnehmendem K_c zu. Im Vergleich zum symmetrischen Kreisel wird die zweifache Entartung für K , k und $-k$, bei asymmetrischen Kreiseln aufgehoben und die Rotationsniveaus mit $K_a \neq 0$ spalten auf. Diese Aufspaltung wird im allgemeinen als Asymmetrieaufspaltung bezeichnet, ist für kleine K_a -Werte am größten und wächst mit J .

Die Rotationsniveaus asymmetrischer Kreiselmoleküle der Punktgruppe C_{2v} besitzen die Symmetrieeigenschaften der Punktgruppe D_2 . Untersucht man das Verhalten der Rotationseigenfunktionen ψ_{rot} bei einer Drehung um 180° um eine der drei Hauptträgheitsachsen a , b , c (C_2^a -, C_2^b - und C_2^c -Operation), so erhält man für die Rotation in Bezug auf die b -Achse nach in Folge ausgeführter C_2^a - und C_2^c -Symmetrieoperation vier mögliche Symmetrien der Rotationsniveaus. Diese werden nach [180] mit $K_a K_c = ee, eo, oe$ und oo bezeichnet, wobei e für gerade (even, symmetrisch) und o für ungerade (odd, asymmetrisch) steht:

$K_a K_c$	Γ_{D_2}	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c
ee	A	1	1	1	1
eo	B_a	1	1	-1	-1
oo	B_b	1	-1	1	-1
oe	B_c	1	-1	-1	1

Tabelle 7-3: Irreduzible Darstellung und Bezeichnung der Rotationsniveaus in der Punktgruppe D_2

7.1.4.2 Kernspinstatistik von SO₂F₂

Das SO₂F₂ Molekül hat zwei Paare von austauschbaren Kernen, die nicht auf der höchstzähligen Drehachse liegen, nämlich zwei Fluorkerne mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und zwei Sauerstoffkerne mit einem Kernspin von $I = 0$. Als Folge beobachtet man das Auftreten einer Kernspinstatistik in den Spektren.

SO₂F₂ mit den beiden Fluorkernen ist ein *Fermion* (siehe Kap. 2.6.2.1). Daraus folgt, daß für Gl. 2-49 das Produkt aus Rotationseigenfunktionen ψ_{rot} und Kernspinfunktionen ψ_{spin} asymmetrisch sein muß. Es gilt⁹⁸:

$$\psi_{ges} \sim \psi_{rot}(A) \psi_{spin}(B) \text{ und } \psi_{ges} \sim \psi_{rot}(B) \psi_{spin}(A) \text{ Fermionen (Gl. 7-6)}$$

Die Symmetrien der Rotationseigenfunktionen erhält man bei einem verlängerten asymmetrischen Kreisel der Punktgruppe C_{2v} durch Betrachtung der Permutation der beiden Paare von identischen Kernen um die C₂^a-Achse in der Punktgruppe D₂ (Tabelle 7-4).

$K_a K_c$	Γ_{D_2}	C_2^a	ψ_{rot}
ee	A	1	A
eo	B _a	1	A
oo	B _b	-1	B
oe	B _c	-1	B

Tabelle 7-4: Symmetrie der Rotationseigenfunktionen bei Permutation um die C₂^a-Achse unter Verwendung der Punktgruppe D₂

Die Anzahl symmetrischer und asymmetrischer Kernspinfaktoren, N_{ss} und N_{as}, läßt sich für SO₂F₂ wie folgt berechnen:

$$N_{ss} = \frac{1}{2} [(2I_1 + 1)^2 (2I_2 + 1)^2 + (2I_1 + 1) (2I_2 + 1)] \quad (\text{Gl. 7-7})$$

$$N_{as} = \frac{1}{2} [(2I_1 + 1)^2 (2I_2 + 1)^2 - (2I_1 + 1) (2I_2 + 1)] \quad (\text{Gl. 7-8})$$

Mit $I_1 = I_F = \frac{1}{2}$ und $I_2 = I_O = 0$ erhält man drei symmetrische Kernspinfunktionen mit der Symmetrie A (N_{ss} = 3) und eine asymmetrische mit der Symmetrie B (N_{as} = 1). Unter Anwendung der Gleichungen 7-6 erhält man die kernspinstatistischen Gewichte (g_s) für das SO₂F₂ Molekül von:

$$K_a K_c \quad ee, eo : oo, oe = 1 : 3 \quad (\text{Gl. 7-9})$$

⁹⁸Für Bosonen gilt: $\psi_{ges} \sim \psi_{rot}(A) \psi_{spin}(A)$ und $\psi_{ges} \sim \psi_{rot}(B) \psi_{spin}(B)$

7.1.4.3 Energien der Rotationsniveaus

In Kapitel 2 wurde bereits beschrieben, daß sich der Rotations-Schwingungshamiltonoperator $\hat{H}_{rotvib}^{(0)}$ in nullter Näherung in einen Schwingungsanteil $\hat{H}_{vib}^{(0)}$ und einen Rotationsanteil $\hat{H}_{rot}^{(0)}$ separieren läßt. Der Schwingungsterm asymmetrischer Kreiselmoleküle entspricht dem in Gl. 2-20 beschriebenen Ausdruck, wobei die Terme $d_i/2$ und $d_j/2$ durch $1/2$ ersetzt werden, da bei asymmetrischen Kreiseln mit C_{2v} -Symmetrie keine entarteten Schwingungen auftreten.

Setzt man den von Watson [7] bis zur sechsten Potenz des Gesamtdrehimpulses abgeleiteten Rotationshamiltonoperator (Gl. 7-10) in die Schrödingergleichung (Gl. 2-9) ein, so erhält man keinen geschlossenen Ausdruck für die Rotationsenergien⁹⁹. Aus diesem Grund wird, wie es bereits für symmetrische Kreiselmoleküle beim Vorliegen von Resonanzen gezeigt wurde¹⁰⁰, eine Kontakttransformation des nachfolgend aufgeführten Rotationshamiltonoperators nach Gl. 3-2 bis Gl. 3-4 durchgeführt.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rot} = & B_{200}\mathbf{J}^2 + B_{020}J_z^2 + T_{400}(\mathbf{J}^2)^2 + T_{220}\mathbf{J}^2J_z^2 + T_{040}J_z^4 \\ & + \Phi_{600}(\mathbf{J}^2)^3 + \Phi_{420}(\mathbf{J}^2)^2J_z^2 + \Phi_{240}\mathbf{J}^2J_z^4 + \Phi_{060}J_z^6 \\ & + \frac{1}{2}\left[B_{002} + T_{202}\mathbf{J}^2 + T_{022}J_z^2 + \Phi_{402}(\mathbf{J}^2)^2 + \Phi_{222}\mathbf{J}^2J_z^2 \right. \\ & \quad \left. + \Phi_{042}J_z^4, J_+^2 + J_-^2 \right]_+ \\ & + \frac{1}{2}\left[T_{004} + \Phi_{204}\mathbf{J}^2 + \Phi_{024}J_z^2, J_+^4 + J_-^4 \right]_+ + \Phi_{006}(J_+^6 + J_-^6) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7-10})$$

$$\text{mit: } J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (\text{Gl. 7-11})$$

Durch die Kontakttransformation bleibt die Form des Hamiltonoperators erhalten, jedoch ändern sich die Koeffizienten der Terme (Gl. 7-12 bis 7-17). Die sextischen Terme sind bei Gordy und Cook [80] (Gl. 8.93) oder auch bei Watson [7] (Seite 33, Tabelle 2) aufgeführt. Von Watson [7, 109] wurde auch gezeigt, daß von den sechs quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten T nur fünf aus den Spektren bestimmt werden können¹⁰¹. Von den sextischen Zentrifugaldehnungs-

⁹⁹Während für symmetrische und lineare Moleküle geschlossenen Ausdrücke für die Energie erhalten werden, aus denen sich die Rotationseigenwerte bestimmen lassen, treten in der Hamiltonmatrix der Rotation asymmetrischer Kreiselmoleküle Nebendiagonalelemente bezüglich der Quantenzahl k auf.

¹⁰⁰In der Hamiltonmatrix treten ebenfalls Nebendiagonalterme auf, die nicht diagonalisiert werden können.

¹⁰¹Dabei können aus den sechs quartischen Konstanten beliebige Kombinationen aus fünf Zentrifugaldehnungskonstanten gebildet werden.

konstanten können Kombinationen aus sieben von den zehn Konstanten erhalten werden.

Da durch die Einheitstransformation die Eigenwerte des Hamiltonoperators unverändert bleiben, existiert eine unendliche Anzahl von Kombinationen der sechs Zentrifugaldehnungskonstanten \tilde{T} , die für jeden Wert des Transformationsparameters s_{111} gleiche Energiewerte erzeugen.

$$\tilde{T}_{400} = -\tilde{D}_J = \hat{T}_{400} - \frac{1}{2}s_{111}(B_x - B_y) \quad (\text{Gl. 7-12})$$

$$\tilde{T}_{220} = -\tilde{D}_{JK} = \hat{T}_{220} + 3s_{111}(B_x - B_y) \quad (\text{Gl. 7-13})$$

$$\tilde{T}_{040} = -\tilde{D}_K = \hat{T}_{040} - \frac{5}{2}s_{111}(B_x - B_y) \quad (\text{Gl. 7-14})$$

$$\tilde{T}_{022} = 2\tilde{R}_5 = \hat{T}_{022} - s_{111}(2B_z - B_x - B_y) \quad (\text{Gl. 7-15})$$

$$\tilde{T}_{004} = \tilde{R}_6 = \hat{T}_{004} + \frac{1}{4}s_{111}(B_x - B_y) \quad (\text{Gl. 7-16})$$

$$\tilde{T}_{202} = -\tilde{\delta}_J = \hat{T}_{202} \quad (\text{Gl. 7-17})$$

Dieses Problem kann gelöst werden, indem eine der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten mit Ausnahme von \tilde{T}_{202} auf den Wert null gesetzt wird, wodurch der Transformationsparameter s_{111} einen definierten Wert erhält. In der Praxis wird die von Watson abgeleitete *A-Reduktion* (Asymmetrische Kreiselreduktion) am häufigsten verwendet [7, 109]:

$$\tilde{T}_{004} = 0 \quad (\text{Gl. 7-18})$$

Für den Fall, daß zwei Rotationskonstanten annähernd den gleichen Wert haben, wie es bei dem SO_2F_2 Molekül der Fall ist, versagt diese Reduktion. Für asymmetrische Kreisel, die mit ihren Rotationskonstanten zufällig nahe denen eines symmetrischen Kreisels liegen, muß eine andere Reduktion angewendet werden, die als *S-Reduktion* (Symmetrische Kreiselreduktion) bezeichnet wird [7,80, 181]¹⁰²:

$$\tilde{T}_{022} = 0 \quad (\text{Gl. 7-19})$$

¹⁰²Gleiches konnte bereits für symmetrische Kreisel-moleküle gezeigt werden. Wenn die zwei verschiedenen Rotationskonstanten sehr nahe beieinander liegen und das Molekül somit einen nahezu Kugelmolekül darstellt, kann die *A-Reduktion* nicht mehr angewendet werden, sondern es wird eine alternative *B-Reduktion* zur Beschreibung der Zustände angewendet (siehe Kapitel 4.3).

Die *S-Reduktion* wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Parameter des Grundzustandes und des $\nu_8 = 1$ Zustandes verwendet. Die abgeleiteten Matrixelemente zur Berechnung der Rotationsenergien lauten:

$$\begin{aligned} & \langle J, K | H_{rot} / hc | J, K \rangle \\ &= \frac{1}{2} (B_x + B_y) J(J+1) + \left[B_z - 1/2 (B_x + B_y) K^2 \right] \\ & \quad - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \\ & \quad + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ} J(J+1) K^4 + H_K K^6 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7-20})$$

$$\begin{aligned} & \langle J, K \pm 2 | H_{rot} / hc | J, K \rangle \\ &= \left[1/4 (B_x + B_y) - d_1 J(J+1) + h_1 J^2 (J+1)^2 \right] \\ & \quad \times F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7-21})$$

$$\begin{aligned} & \langle J, K \pm 4 | H_{rot} / hc | J, K \rangle \\ &= \left[d_2 + h_2 J(J+1) \right] F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7-22})$$

$$\begin{aligned} & \langle J, K \pm 6 | H_{rot} / hc | J, K \rangle \\ &= h_3 F^\pm(J, k) F^\pm(J, k \pm 1) F^\pm(J, k \pm 2) F^\pm(J, k \pm 3) \\ & \quad \times F^\pm(J, k \pm 4) F^\pm(J, k \pm 5) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 7-23})$$

In [176] konnte gezeigt werden, daß beim Fit des Grundzustandes von SO_2F_2 mit der *S-Reduktion* Abweichungen von Millimeterwellenübergängen bei hohen J -Werten erhalten wurden. Aus diesem Grund wurde eine weitere Reduktion angewendet, mit der erstmals alle sechs quartischen Zentrifugaldehnungsterme aus experimentellen Daten bestimmt werden konnten, da es sich bei dem Molekül um einen asymmetrischen, nahezu sphärischen Kreisel handelt mit:

$$B_x \cong B_y \cong B_z \quad (\text{Gl. 7-24})$$

Die dort angewendete Reduktion wird als Sechs-Parameter-Reduktion (*6-Reduktion*) bezeichnet.

7.1.4.4 Auswahlregeln bei asymmetrischen Kreiseln

Für asymmetrische Kreisel-moleküle gilt analog zu symmetrischen Kreiseln oder linearen Molekülen, daß ein Rotations-Schwingungsübergang dann beobachtet wird, wenn das Übergangsmoment R_i von null verschieden ist. Für den

Schwingungsanteil ist diese Bedingung dann erfüllt, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen des oberen und des unteren Schwingungszustandes mindestens eine Repräsentation des Dipolmomentvektors ist. Es gilt:

$$\Gamma(\nu'') \times \Gamma(\nu') \ni \Gamma(\mu_\alpha) \quad \text{mit } \alpha = a, b, c \quad (\text{Gl. 7-25})$$

Da bei Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie die Änderung des Übergangsmomentes bei einer Schwingungsanregung nur in Richtung einer der drei Hauptträgheitsachsen a , b und c stattfinden kann, werden reine a -, b - oder c -Typ Banden beobachtet. Diese werden bei verlängerten symmetrischen Kreiseln ($\kappa < 0$) als Parallelbanden (= a -Typ Banden) und Senkrechtbanden (= b - oder c -Typ Banden) bezeichnet.

Bezüglich der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J gilt:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ für } K_a, K_c \neq 0 \quad \text{und} \quad \Delta J = \pm 1 \text{ für } K_a, K_c = 0 \quad (\text{Gl. 7-26})$$

Analog der Beschreibung bei symmetrischen Kreiseln wird durch ΔJ angegeben, um welchen Zweig es sich handelt (P-, Q- und R-Zweig). Die Auswahlregeln für die Änderung von K_a und K_c , sowie der Symmetrie der Rotationsniveaus, zwischen denen ein Übergang erlaubt ist, sind abhängig vom Bandentyp und in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Bandentyp	ΔK_a	ΔK_c	Symmetrie $K_a K_c \leftrightarrow K_a K_c$
a	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow eo$ $oe \leftrightarrow oo$
b	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow oo$ $oe \leftrightarrow eo$
c	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$	$ee \leftrightarrow oe$ $oo \leftrightarrow eo$

Tabelle 7-5: Auswahlregeln für die Rotationsübergänge eines asymmetrischen Kreiselmoleküles.

Konventionsgemäß werden die Rotations-Schwingungsübergänge mit der in Kapitel 2.6.2 beschriebenen Notation für symmetrische Kreisel wiedergegeben, wobei ΔK durch ΔK_a ersetzt werden muß. Es gilt:

$$\Delta K_a = -1 \rightarrow p, \quad \Delta K_a = 0 \rightarrow q \quad \text{und} \quad \Delta K_a = +1 \rightarrow r \quad (\text{Gl. 7-27})$$

7.1.5 Rotationsanalyse der ν_8 Bande von SO_2F_2

Nach der Berechnung von Demaison [176] (Tabelle 7-2, Spalte 2) und Zuordnungen aus früheren Arbeiten [166, 167, 173, 175] handelt es sich bei der Bande nahe 887 cm^{-1} im Spektrum von SO_2F_2 um die asymmetrische SF_2 -Streckschwingung ν_8 . Den eindeutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung soll die nachfolgend beschriebene IR-Studie der hochaufgelösten Bande liefern. Zur Analyse der Bande wurde das Spektrum zwischen 750 und 1400 cm^{-1} verwendet. Die Experimentellen Daten sind in Tabelle 7-1, Spalte 3, aufgelistet. Geeicht wurde das Spektrum mit Wasserlinien [66] im Bereich zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} . Die Wellenzahlgenauigkeit nicht überlagerter Übergänge mit mittlerer Intensität liegt bei $1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

7.1.5.1 Beschreibung des Spektrums und Zuordnung der Schwingung

Aus der Abbildung 7-4 erkennt man, daß sich die Bande von 865 bis 915 cm^{-1} erstreckt und einen scharfen Q-Zweig im Zentrum aufweist. Dieser wird von drei weiteren schwächeren, jedoch immer noch intensitätsstarken Q-Zweigen begleitet, die von heißen Banden stammen und bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. Wie bereits erwähnt, läßt sich aufgrund des Aussehens des Q-Zweiges noch keine eindeutige Aussage über den Bandentyp (*a*-, *b*- oder *c*-Typ) machen.

Im P- und R-Zweig der Bande treten im Abstand von $(B + C) \approx 0.34\text{ cm}^{-1}$ *J*-Cluster auf (Abb. 7-6), die aus einzelnen *K*-Komponenten zusammengesetzt sind. Über die Cluster mit $J' \leq 15$ gelang der Einstieg in die Analyse der Bande. Aus Abbildung 7-6 ist zu erkennen, daß, bevor die Asymmetrieaufspaltung einsetzt, eindeutig die erwartete 3 : 1 Kernspinstatistik von stark, schwach, stark, ... für $K_a K_c = 0, e$ und $0, 0$ zu $K_a K_c = e, 0$ und e, e auftritt und die Cluster mit kleinen *J*-Werten ein sehr regelmäßiges Erscheinungsbild haben. Die genauere Betrachtung mehrerer aufeinanderfolgender *J*-Cluster im R-Zweig verdeutlicht, daß diese mit steigendem *J*-Wert eine zusätzliche Linie enthalten, die alternierend stark und schwach ist und in den Clustern bei höheren Wellenzahlen liegt. Im P-Zweig beobachtet man gleiches, jedoch liegt der neu hinzukommende Übergang jeweils bei tieferen Wellenzahlen (Abb. 7-7). Folglich ist auszuschließen, daß es sich um eine Parallelbande mit $\Delta K_a = 0$ handelt, da

- ◆ die bei jedem *J*-Wert neu hinzukommenden intensitätsstärksten Übergänge solche sind, für die $K_a'' = J''$ ist¹⁰³, diese aber für eine Parallelbande intensitätsschwach sein sollten,

¹⁰³Unter Zuhilfenahme von Gscd's, gebildet aus den Konstanten aus [163], wurde die Richtigkeit dieser Zuordnung geprüft.

- ◆ und die J -Cluster im R- und P-Zweig in unterschiedliche Richtungen laufen, ohne daß dies auf Grundzustandseffekte ($D_{JK,0}$) zurückgehen kann.

Zur Differenzierung zwischen einer b - und c -Typ Bande wurden etwa 30 Übergänge (${}^{\text{P}}\text{P}$ und ${}^{\text{R}}$), bei denen noch keine Asymmetrieaufspaltung zu erkennen war, zugeordnet. Diese Linien, mit $K_a'' > J'' - 5$, wurden dann in zwei verschiedenen Fitroutinen unter Verwendung des Programms *Siris 3.1* [182] jeweils als b - und c -Typ Übergänge eingegeben und gefittet. Dabei wurden zwei identische Sätze von Parametern für den angeregten Zustand erhalten, mit denen das experimentelle Spektrum im Anschluß simuliert wurde. Wie Abbildung 7-8 zeigt, stimmen bei der Simulation als c -Typ Bande sowohl die Intensitäten als auch die Linienpositionen aller K -Komponenten der $J'' = 14, 15$ Cluster im P-Zweig mit dem experimentellen Spektrum überein. Dahingegen ergab die Simulation als b -Typ Bande, daß die ${}^{\text{R}}$ -Übergänge mit hohen K_a -Werten richtig vorhergesagt wurden, aber für niedrige K_a -Werte die Intensitäten der simulierten $\Delta J = -1$ Übergänge nicht mehr stimmten. Schlußfolgernd handelt sich um eine c -Typ Bande mit den Auswahlregeln $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ und $\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$, wie sie für die ν_8 Schwingung erwartet wird.

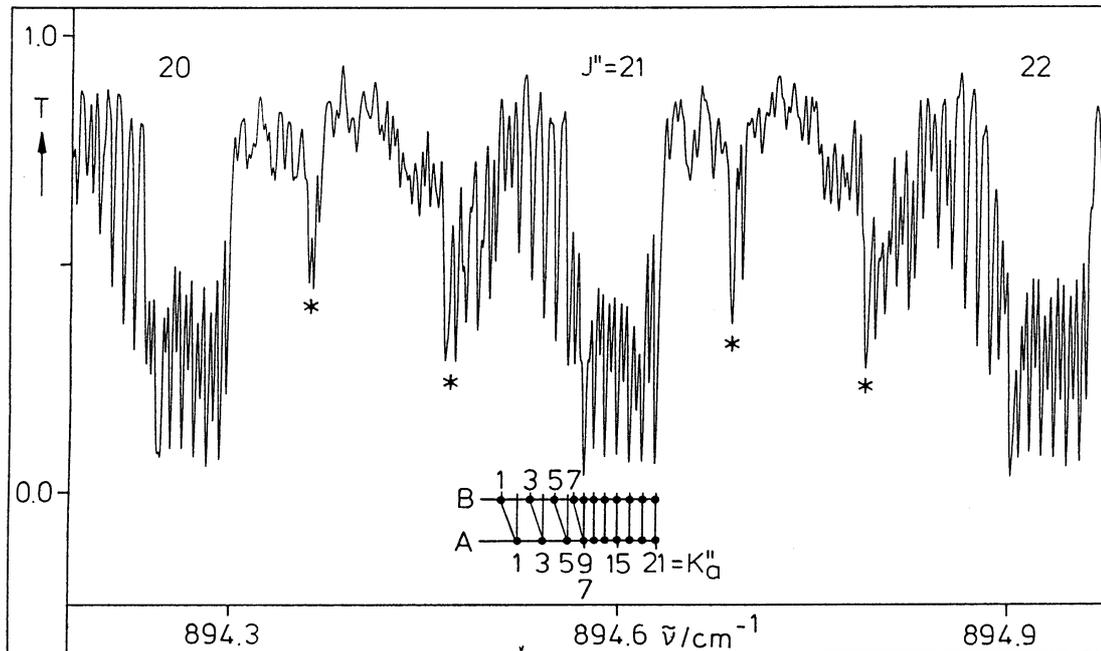


Abb. 7-6: Ausschnitt aus dem Spektrum der ν_8 Bande von SO_2F_2 . Gezeigt werden die $J'' = 20 - 22$ Cluster aus dem R-Zweig ($\Delta J = +1$). Die K -Komponenten, mit ungeradem K_a , des $J'' = 21$ Clusters, für die $\Delta K_a = +1$ und $\Delta K_c = 0$ gilt, sind zugeordnet. Für die Übergänge, die mit A gekennzeichnet sind, gilt: $K_a + K_c = J$. Für B gilt: $K_a + K_c = J + 1$. Übergänge mit $K_a'' \leq 9$ sind asymmetrieaufgespalten. Übergänge/Cluster, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, stammen von heißen Banden.

Im R-Zweig wurden die J -Cluster, die von $\Delta K_a = +1$, $\Delta K_c = 0$ Übergängen gebildet werden, bis $K_a'_{(\max)} = J''_{(\max)} = 86$ beobachtet. Dabei nimmt der Abstand von zwei aufeinander folgenden Clustern mit ansteigendem J -Wert ab, so daß die Übergänge eines J -Clusters mit kleinen K_a -Werten in das $(J - 1)$ -Cluster laufen. Wie man aus Abbildung 7-6 erkennen kann, wird in den Clustern die Asymmetrieaufspaltung der $K_a + K_c = J$ und $K_a + K_c = J + 1$ Dubletts bei kleinen K_a -Werten beobachtet, die mit anwachsendem J -Wert bei immer höheren K_a -Werten einsetzt (Tabelle 7-6). Als Folge der Asymmetrieaufspaltung werden die Übergänge mit $K_a K_c = ee$ bzw. eo von den intensiveren Übergängen mit oo - bzw. oe -Symmetrie überlagert.

J''	$K_a'' =$	J''	$K_a'' =$
10	$J'' - 7$	50	$J'' - 25$
20	$J'' - 12$	60	$J'' - 29$
30	$J'' - 17$	70	$J'' - 33$
40	$J'' - 21$	80	$J'' - 37$

Tabelle 7-6: Einsetzen der Asymmetrieaufspaltung in $K_a + K_c = J$ und $K_a + K_c = J + 1$ Dubletts im R-Zweig

Neben den Übergängen mit $\Delta K_a = +1$ und $\Delta K_c = 0$ wurden im R-Zweig bei hohen J -Werten zusätzlich einige wenige Übergänge mit $\Delta K_a = +3$ und $\Delta K_c = -2$ gefunden, für $K_a'' = 15 - 31$. Diese Übergänge sind schwach und liegen zwischen den Clustern. Sie sind erst bei sehr hohen J -Werten beobachtbar, da die heißen Banden, deren Zentren gegen ν_8 rotverschoben sind, dort nahezu keine Intensität mehr besitzen.

Die J -Cluster im P-Zweig, die von Übergängen mit $\Delta K_a = -1$ und $\Delta K_c = 0$ gebildet werden (Abb. 7-7), wurden nur bis $K_a'_{(\max)} = J'_{(\max)} = 70$ beobachtet, da die $\Delta J = -1$ Übergänge mit der ν_2 Bande bei 849.5 cm^{-1} überlagern. Verglichen mit den Clustern im R-Zweig ist der Abstand zwischen zwei Clustern im P-Zweig größer. Die Cluster sind auch nicht so weit gespreizt wie jene im R-Zweig, so daß nicht asymmetrieaufgespaltene Übergänge mit ungeraden K_a -Werten ab $J'' > 45$ jene mit geraden überlagern. In den Clustern tritt die Asymmetrieaufspaltung bei höheren K_a'' -Werten (+2) als im R-Zweig ein und die Cluster besitzen einen Bandenkopf. Außer den ${}^{\text{P}}\text{P}$ -Übergängen wurden im P-Zweig noch Übergänge mit $\Delta K_a = +1$ und $\Delta K_c = -2$ gefunden. Diese bilden ebenfalls Cluster, deren Aussehen den Clustern im R-Zweig ähnelt (Abb. 7-7). Die $\Delta K_c = -2$ ${}^{\text{P}}\text{P}$ -Cluster sind, verglichen mit den ${}^{\text{P}}\text{P}$ -Clustern, zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und

laufen ab $J'' = 56$ in die angrenzenden ${}^{\text{P}}\text{P}$ -Cluster mit $J'' - 1$ hinein. Die $\Delta K_a = +1$, $\Delta K_c = -2$ Übergänge wurden bis $K_a' = 36$ und $J' = 70$ beobachtet.

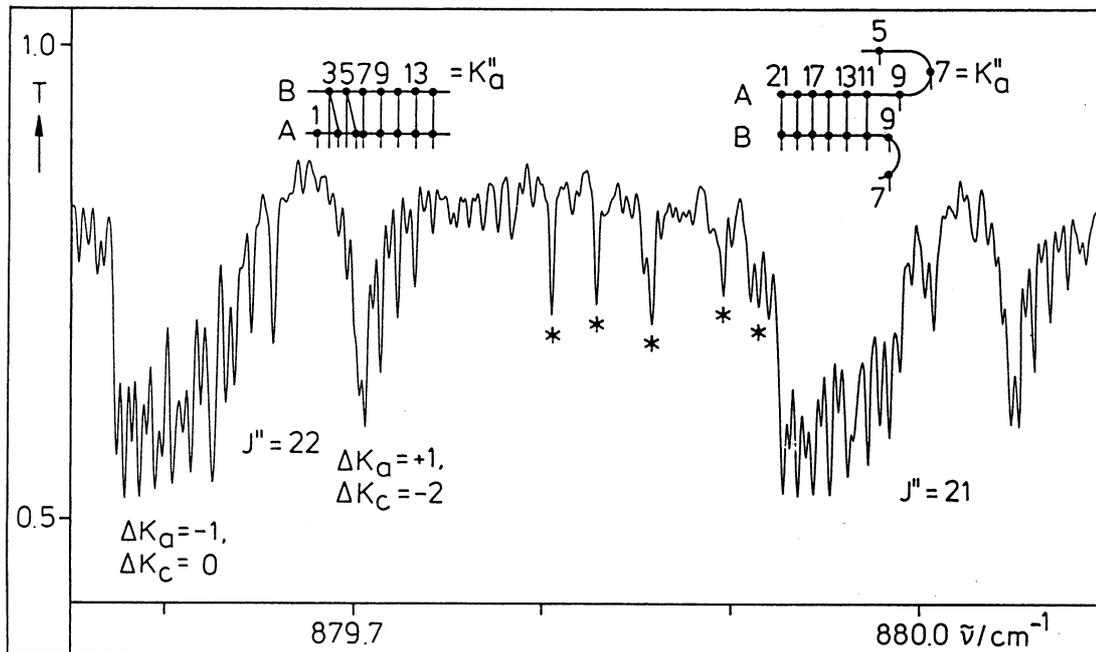


Abb. 7-7: Ausschnitt aus dem P-Zweig ($\Delta J = -1$) von SO_2F_2 . Man erkennt die $J'' = 21$ und 22 Cluster, die aus den Übergängen mit $\Delta K_a = -1$, $\Delta K_c = 0$ (${}^{\text{P}}\text{P}$) bzw. $\Delta K_a = +1$, $\Delta K_c = -2$ (${}^{\text{P}}\text{P}$) gebildet werden. Die Zuordnung der mit A und B gekennzeichneten Serien ist wie in Abb. 7-6. Die durch einen Stern markierten Übergänge stammen von heißen Banden.

Schließlich konnten im Bandenzentrum durch Vorherrechnungen noch einige ${}^{\text{r},\text{P}}\text{Q}$ -Übergänge zugeordnet werden. Da der Q-Zweig mit ansteigendem J -Wert zu tieferen Wellenzahlen läuft und die Bande im Zentrum übersättigt ist, findet man diese Übergänge erst für $J > 45$ und kleine K_a -Werte, $K_a'' \leq 11$. Die Linien im Q-Zweig wurden bis $J_{(\text{max})} = 76$ beobachtet, da der Q-Zweig dann mit einer heißen Bande überlagert und erneut gesättigt erscheint¹⁰⁴.

7.1.5.2 Bestimmung des Grundzustandes

Aus den zugeordneten Übergängen konnten insgesamt 4049 Grundzustandsdifferenzen¹⁰⁵ gebildet werden mit $K_a'_{(\text{max})} = J'_{(\text{max})} = 70$. Für J -Werte > 70 ließen sich keine Gscd's mehr bilden, da keine Daten aus dem P-Zweig zu Verfügung

¹⁰⁴Bei der Analyse der ν_8 in [175] wurden weder Linien im Q-Zweig berücksichtigt, noch konnten Übergänge mit $\Delta K_c \neq 0$ identifiziert werden.

¹⁰⁵Genau wie bei der Beschreibung von symmetrischen Kreiseln können bei asymmetrischen Kreiseln Gscd's zwischen Übergängen gebildet werden, die das gleiche obere Niveau erreichen. Da allerdings nicht nur Differenzen zwischen Übergängen mit verschiedenen J -Werten, sondern auch mit unterschiedlichen K -Werten gebildet werden können, lassen sich nun alle drei Rotationskonstanten A , B und C bestimmen.

stehen (s.o.) und im R-Zweig die Linien für kleine K_a -Werte zu schwach sind. Zur Bestimmung der Grundzustandsparameter wurden die Grundzustandskombinationsdifferenzen zusammen mit 482 Millimeter- und Mikrowellenlinien aus [176] mit $K_a'_{(\max)} = 45$ und $J'_{(\max)} = 47$ gefittet. Der Fit wurde mit *Siris 3.1* durchgeführt, wobei 15 Parameter frei iteriert wurden. Gscd's, die aus nicht überlagerten Übergängen gebildet wurden, erhielten ein Gewicht von 1, solche, an denen überlagerte Linien beteiligt sind, ein kleineres Gewicht 0.1 – 0.001. Die Millimeter- und Mikrowellenlinien wurden gemäß ihrer Genauigkeit, verglichen mit den IR-Daten ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \approx 3000 \text{ kHz}$), berücksichtigt:

$\sigma_{(\text{mw}+\text{mmw})}$ [kHz]	$F = \frac{\sigma_{(\text{mw}+\text{mmw})}}{\sigma_{(\text{IR})}}$	$W = F^2$
2	1500	2.25×10^6
30	100	10 000
50	60	3 600
100	30	900
200	15	225
500	6	~35
1000	3	~10

Tabelle 7-7: Wichtung der mw- und mmw-Daten für den Grundzustandsfit von SO_2F_2

Die nachfolgend aufgeführte Tabelle 7-8 zeigt den mit dem beschriebenen kombinierten Fit aus IR-, Mikrowellen- und Millimeterwellendaten erhaltenen Datensatz von Grundzustandsparametern für das SO_2F_2 Molekül (Spalte 1). Daneben wurde ein weiterer Fit ohne IR-Daten durchgeführt (Spalte 2). Man erkennt, daß die Standardabweichung der Millimeter- und Mikrowellenübergänge bei beiden Fits gleich groß ist, jedoch die Grundzustandsparameter durch die wesentlich ungenaueren IR-Daten im kombinierten Fit um den Faktor 2 – 3 schlechter sind¹⁰⁶. Dennoch stimmen die Parameter gut überein und sind auch mit den Ergebnissen aus dem harmonischen Kraftfeld [176], das aus *ab initio* Berechnungen erhalten wurde, in Übereinstimmung. Die berechneten Zentrifugaldehnungskonstanten haben das gleiche Vorzeichen wie die experimentell bestimmten Werte, und die Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Werten betragen weniger als 15%.

¹⁰⁶Der eigentliche Grund für diese überraschende Feststellung liegt in der unüblich hohen Güte und der erreichten Rotationsquantenzahlen der reinen Rotationslinien.

	IR + mw + mmw	mw + mmw	[176] ^a
A_0	0.171 281 099(13)	0.171 281 068(5)	
B_0	0.169 219 650(7)	0.169 219 657(2)	
C_0	0.168 685 233(8)	0.168 685 234(2)	
$D_{J,0} \times 10^8$	4.930 29(53)	4.931 20(15)	5.08 4
$D_{JK,0} \times 10^8$	-5.095 8(18)	-5.100 90(65)	-5.59 7
$D_{K,0} \times 10^8$	6.172 3(13)	6.173 28(48)	6.82 5
$d_{1,0} \times 10^8$	-0.100 39(36)	-0.100 623(99)	-0.085 1
$d_{2,0} \times 10^8$	0.457 50(17)	0.457 532(46)	0.495 7
$H_{J,0} \times 10^{14}$	0.99(16)	1.303(46)	
$H_{JK,0} \times 10^{14}$	3.16(69)	1.47(23)	
$H_{KJ,0} \times 10^{14}$	1.20(93)	1.87(27)	
$H_{K,0} \times 10^{14}$	-2.88(57)	-2.94(17)	
$h_{1,0} \times 10^{14}$	1.77(12)	1.854(33)	
$h_{2,0} \times 10^{14}$	0.368(81)	0.357(22)	
$h_{3,0} \times 10^{14}$	-2.187(13)	-2.189 2(36)	
$\sigma_{(\text{IR})} \times 10^3$	0.185	-	
$\sigma_{(\text{mw+mmw})} \times 10^6$	0.20	0.20	
$\sigma_{(\text{IR+mw+mmw})} \times 10^6$	2.17	-	

^aB3LYP/6-311+G(3df) *ab initio* Kraftfeld.

Tabelle 7-8: Grundzustandsparameter [cm^{-1}] von SO_2F_2 , *S-Reduktion*, I' -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

Obwohl die Grundzustandsparameter aus dem gemeinsamen Fit ungenauer sind als die Parameter, die ohne IR-Daten bestimmt wurden, dienen zur Bestimmung des angeregten Zustandes $v_8 = 1$ die Parameter aus Tabelle 1, Spalte 1, da mit dem größeren Datensatz noch höhere J - und K -Werte erreicht wurden.

Verglichen mit den Rotationskonstanten aus [163] $A_0 = 0.171\,260\,\text{cm}^{-1}$, $B_0 = 0.169\,218\,4\,\text{cm}^{-1}$ und $C_0 = 0.168\,684\,7\,\text{cm}^{-1}$, und [175] $A_0 = 0.171\,38\,\text{cm}^{-1}$, $B_0 = 0.169\,83\,\text{cm}^{-1}$ und $C_0 = 0.167\,62\,\text{cm}^{-1}$ weichen die neu bestimmten Konstanten ab, sind aber weitaus signifikanter bestimmt. Als Folge erhält man einen korrigierten Wert für den Asymmetrieparameter κ nach Gl. 7-1 von -0.589 .

7.1.5.3 Bestimmung des angeregten Zustandes $\nu_8 = 1$

Der angeregte Zustand $\nu_8 = 1$ wurde aus 8356 IR-Übergängen, kombiniert mit 161 Millimeter- bzw. Mikrowellenübergängen [177] bis $J' = 43$, mit dem Programm *Siris 3.1* bestimmt. Die IR-Daten erhielten ein Gewicht von 1, wobei nicht asymmetrieaufgespaltene Linien doppelt und mit gleichem Gewicht berücksichtigt wurden. Überlagerte Linien sowie Dubletts, für die eine Asymmetrieaufspaltung größer $0.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ berechnet wurde, erhielten ein kleineres Gewicht 0.1 – 0.001. Die Millimeter- und Mikrowellenlinien wurden analog zur Bestimmung des Grundzustandes gemäß ihrer Genauigkeit berücksichtigt und erhielten Gewichte zwischen 1×10^6 und 2 000.

	Grundzustand	ν_8	ν_8 [175]
ν^0		887.218 826 99(12)	887.218 5(3)
A	0.171 281 099	0.171 039 857 4(73)	0.171 0??(2)
B	0.169 219 650	0.169 062 691(12)	0.169 1?(3)
C	0.168 685 233	0.168 295 358 7(99)	0.168 1?(4)
$D_J \times 10^8$	4.930 29	5.026 98(34)	5.8(64)
$D_{JK} \times 10^8$	-5.095 8	-5.449 1(10)	-8.0(90)
$D_K \times 10^8$	6.172 3	6.472 57(80)	3.4(30)
$d_1 \times 10^8$	-0.100 39	-0.191 64(32)	6(10)
$d_2 \times 10^8$	0.457 50	0.409 79(24)	-24(4)
$H_J \times 10^{14}$	0.99	1.947(60)	
$H_{JK} \times 10^{14}$	3.16	6.93(25)	
$H_{KJ} \times 10^{14}$	1.20	-9.02(33)	
$H_K \times 10^{14}$	-2.88	2.54(15)	
$h_1 \times 10^{14}$	1.77	3.357(52)	
$h_2 \times 10^{14}$	0.368	1.651(57)	
$h_3 \times 10^{14}$	-2.187	-2.187 ^a	
$K_{a'(\text{max})}/J'_{(\text{max})}$		86/87 ^b	
$\sigma_{(\text{IR})} \times 10^3$		0.144	
$\sigma_{(\text{mw+mmw})} \times 10^6$		0.50	
$\sigma_{(\text{IR+mw+mmw})} \times 10^6$		3.60	

^aFestgehalten. ^bDimensionslos.

Tabelle 7-9: Rotationsparameter [cm^{-1}] des angeregten Zustandes $\nu_8 = 1$ von SO_2F_2 , S -Reduktion, I' -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

Da mit dem verwendeten Programm nur 15 Anregungsparameter gleichzeitig bestimmt werden können, wurde der Parameter h_3 auf dem Grundzustandswert festgehalten. Die erhaltenen Anregungsparameter sind in der Tabelle 7-9 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus [175] mit aufgenommen.

Die Rotationskonstanten A , B und C des angeregten Zustandes weichen weniger als 0.5% von den Grundzustandsparametern ab. Es kommt demnach beim Ausführen der Schwingung zu keiner so großen Verzerrung des Moleküles, daß ein Tausch der Achsen stattfindet. Die quartischen Zentrifugaldehnungsterme liegen mit Ausnahme von d_1 nicht weit ($< 5\%$) von den Grundzustandsparametern entfernt. Der fast doppelt so große Wert von d_1 im angeregten Zustand läßt darauf schließen, daß die Bande durch einen bislang nicht näher identifizierten Zustand gestört ist. Dieser Befund macht sich bei den sextischen Konstanten stärker bemerkbar. Die Parameter des angeregten Zustandes liegen zwar in der Größenordnung der Grundzustandsparameter, haben aber andere Werte und zum Teil auch andere Vorzeichen (H_{KJ} und H_K). Bei diesen Parametern handelt es sich somit um Fitparameter, denen keine physikalische Bedeutung zukommt.

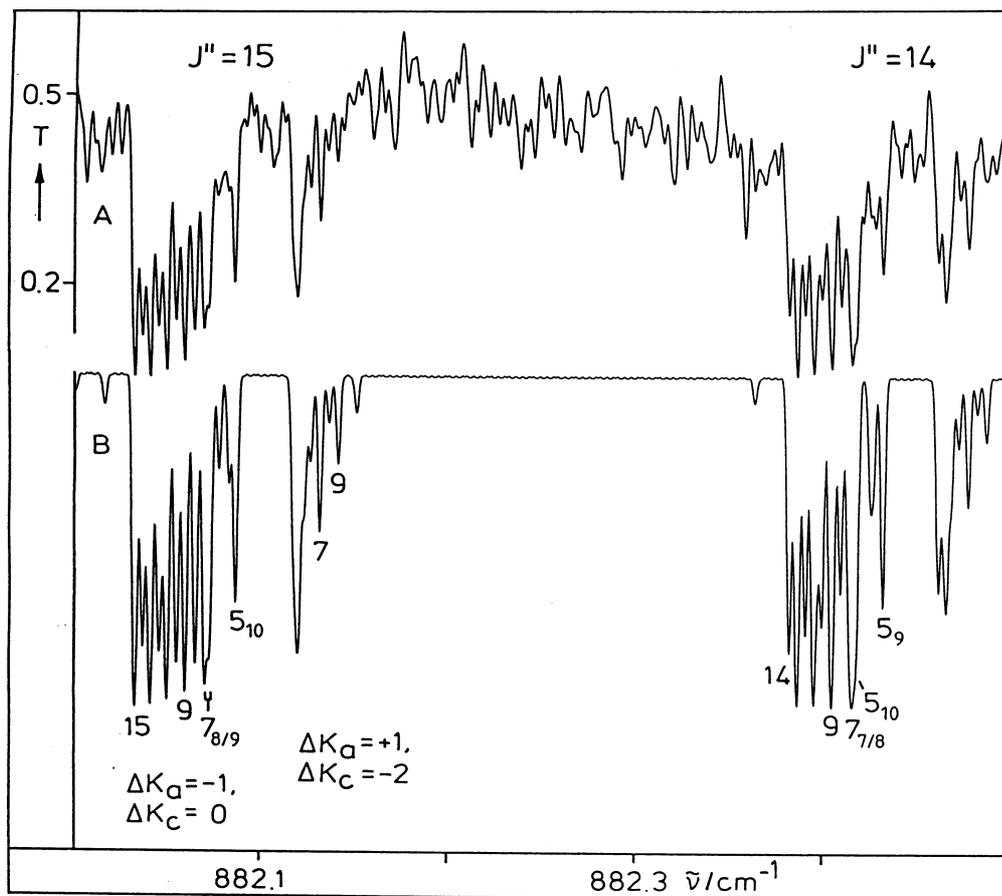


Abb. 7-8: Ausschnitt aus dem $\Delta J = -1$ Zweig von SO_2F_2 . Gezeigt werden die $J'' = 14$ und 15 Cluster. A: Experimentelles Spektrum mit Zuordnung der K -Komponenten (K_a bzw. $K_a K_c$). B: Simuliertes Spektrum.

Verglichen mit den Ergebnissen aus [175] sind die hier erhaltenen Ergebnisse erwartungsgemäß um mehrere Größenordnungen genauer und vollständiger. Speziell bei den Termen d_1 und d_2 treten starke Diskrepanzen auf, deren Herkunft vermutlich auf die unterschiedliche Qualität der aufgenommenen Spektren und die Vollständigkeit der Datensätze zurückgeht. Die in dieser Arbeit bestimmten 14 Parameter wurden mit Signifikanz erhalten¹⁰⁷ und die Standardabweichung ($\sigma_{(IR)} = 0.144 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), die mit der Güte der Daten vergleichbar ist, zeigt, daß es möglich ist, mit dem gewählten Modell den Anregungszustand zu beschreiben, ohne daß Wechselwirkungsparameter benötigt werden. Dies zeigt auch die vorangegangene Abbildung 7-8, in der die Linienpositionen und Intensitäten des experimentellen Spektrums durch die Simulation mit den Anregungsparametern aus Tabelle 7-9 hervorragend wiedergegeben werden.

7.2 Versuche zur Darstellung von HSF

7.2.1 Einleitung

Monofluorsulfan (Thiounterfluorige Säure) HSF ist ein einfaches, kleines Molekül, das bislang jedoch noch nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Dagegen sind die Darstellung, die hochaufgelösten Spektren und die Struktur der homologen Sauerstoffverbindung HOF wohl bekannt.

Unterfluorige Säure HOF wurde erstmals 1968 von Noble und Pimentel [183] durch die Photolyse eines H_2O/F_2 -Gemisches in einer Stickstoff-Matrix Infrarotspektroskopisch nachgewiesen. Größere Mengen HOF wurden später durch Überleiten von Fluor über eisüberzogene Teflon PFA Raschig-Ringe bei -40°C hergestellt [184, 185]. Hochaufgelöste Spektren wurden im Bereich der Grundschnwingungen ν_1 [186], ν_2 und ν_3 [187] (Tabelle 7-10) aufgenommen und analysiert, wobei eine Halbwertszeit von HOF in der Größenordnung von 3h festgestellt wurde. Die Struktur von HOF wurde aus Ergebnissen experimenteller Untersuchungen [188] bestimmt und durch theoretische Berechnungen [189, 190] bestätigt.

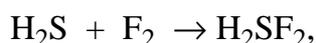
Schwingung	Lage	Ref.
ν_1 (ν OH)	3577.93	[186]
ν_2 (δ OH)	1353.40	[187]
ν_3 (ν OF)	889.08	[187]

Tabelle 7-10: Lage der Grundschnwingungen von $H^{16}OF$ (in cm^{-1})

¹⁰⁷Die hohe Güter der bestimmten Parameter wird durch die mw- und mmw-Daten hervorgerufen und die erhaltenen Fehler sind um etwa einen Faktor von 100 kleiner als die, die man aus den reinen IR-Daten erhalten würde.

Da der Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff und die damit verbundenen strukturellen Effekte, sowie die Auswirkungen auf die Stabilität und die Lebensdauer des HSF Moleküles, einen wissenschaftlich sehr interessanten Aspekt darstellen, sollten in dieser Arbeit Untersuchungen angestellt werden, um die in der relevanten Literatur zu HSF kontrovers geführten Diskussionen zu klären.

Erste Hinweise auf eine mögliche Existenz von HSF geben Machara und Ault [191]. Sie untersuchten durch Matrix-Isolations-Experimente die Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)\text{SH}$ und H_2S mit F_2 . Bei der zuletzt genannten Reaktion gingen sie davon aus, daß sich zunächst das Additionsprodukt bildet gemäß



welches im Anschluß durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe zerfällt und das gewünschte Produkt liefert:



Nach der IR-spektroskopischen Untersuchung, die mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} durchgeführt wurde, war man zwar nicht in der Lage alle bei dieser Reaktion entstehenden Produkte zu identifizieren, dennoch wurde davon ausgegangen, daß die beiden Spezies H_2SF_2 und HSF entstanden waren. Für das HSF Molekül wurden die in Tabelle 7-11 (Spalte 1) aufgeführten Grundschnwingungen zugeordnet.

Von Andrews et al. [192] wurden die Photolyseprodukte der bei der Reaktion von H_2S mit F_2 entstehenden Lewis-Säure-Base Komplexe in einer Argon-Matrix bei $\sim 12 \text{ K}$ IR-spektroskopisch untersucht¹⁰⁸. Die Autoren beschreiben die Bildung von verschiedenen kettenförmigen Anlagerungskomplexen¹⁰⁹ der Form HF-HSF, HSF-HF und HFS-HF, deren beobachtete „HSF-Schwingungen“ mit Hilfe von *ab initio* Berechnungen zugeordnet wurden und ebenfalls in Tabelle 7-11 (Spalte 2) aufgeführt sind.

In der Arbeitsgruppe um Minkwitz gelang der bislang einzige eindeutige experimentelle Nachweis von protoniertem HSF [193]. Bei der Oxidation von H_2S mit XeF^+ , das als $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ vorlag, in getrocknetem HF bei -78°C bildete sich das Salz $\text{H}_2\text{SF}^+\text{SbF}_6^-$, das durch die Aufnahme von Festkörperspektren in einer Argon-Matrix identifiziert wurde. Die Lagen der symmetrischen SH_2 -Schwingung, der HSF-Deformationsschwingung und der SF-Streckschwingung dieses Salzes, die ähnlich der Lage der Schwingungen von HSF sein sollten und mit den

¹⁰⁸Mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} .

¹⁰⁹Daneben wird auch ein cyclischer Anlagerungskomplex beschrieben.

theoretischen Berechnungen aus Lit. [194] für H_2SF^+ übereinstimmen, sind in Tabelle 7-11 (Spalte 3) aufgeführt. $\text{H}_2\text{SF}^+\text{SbF}_6^-$ ist ein blaß-gelbes Salz, das bei -60°C zerfällt. Von den Zerfallsprodukten wurde ein Argon-Matrix-IR-Spektrum aufgenommen, wobei angenommen wurde, daß eines der Zerfallsprodukte mit beobachteten Banden bei 2360 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} und 760 cm^{-1} [195] HSF ist (Tabelle 7-11, Spalte 4). Die nachfolgende Tabelle verdeutlicht, daß doch erhebliche Unterschiede bei den beobachteten Schwingungslagen zu erkennen sind und letztlich nur ein möglichst hochaufgelöstes Gasphasenspektrum anhand der Rotationskonstanten den eindeutigen Beweis für die Existenz von HSF liefern kann.

	HSF [191]	(HSF)(HF) [192]	H_2SF^+ [193]	HSF [195]
ν SH	2516	-	2500 ^d	2360
δ SH	453	1023 ^a , 1014 ^b	1020	1060
ν SF	820	788 ^a , 760 ^b , 816 ^c	853	760

^aHF--HSF. ^bHSF--HF. ^cHFS--HF. ^d $\nu_s(\text{SH}_2)$.

Tabelle 7-11: Vergleich von experimentell bestimmten „HSF-Grundschwingungen“ [cm^{-1}]

Neben diesen experimentellen Arbeiten existieren noch eine Reihe von theoretischen Berechnungen auf verschiedenen Niveaus und mit unterschiedlichen Basissätzen, die sich mit der Geometrie [194, 196, 197, 198, 199], der Lage der Grundschwingungen von HSF [194, 196] sowie den Intensitäten dieser Schwingungen [196] beschäftigen.

	[194] ^a	[196] ^b	[196] ^c
ν_1	2614.7	2574	12.8
ν_2	1011.5	994	22.1
ν_3	801.1	751	69.5

^aSkalierte Werte nach HF-Methode mit 6-31G*-Basisatz. ^bHarmonische Schwingungsfrequenzen, mit TZ2P + f Basissatz und der CCSD(T) Korrelationsmethode erhalten und mit dem Faktor von 0.97 skaliert. ^cIntensitäten nach TZ2P + f / CCSD(T).

Tabelle 7-12: Theoretisch berechnete Schwingungslagen (in cm^{-1}) und Intensitäten (in km/mol) der Grundschwingungen von HSF

7.2.2 Erwartete Spektren von HSF im Bereich der Grundschwingungen ν_2 und ν_3

Aus der in Lit. [194] theoretisch für das HSF-Molekül berechneten Struktur $r(\text{S-H}) = 1.343 \text{ \AA}$, $r(\text{S-F}) = 1.647 \text{ \AA}$ und $\angle(\text{HSF}) = 96.5^\circ$, die im Einklang mit früheren Berechnungen steht¹¹⁰, lassen sich die Rotationskonstanten für das Gleichgewicht wie folgt voraussagen:

$$A_e = 9.805 \text{ cm}^{-1}, B_e = 0.515 \text{ cm}^{-1} \text{ und } C_e = 0.489 \text{ cm}^{-1}$$

Nach Gl. 7-1 stellt das Molekül einen leicht asymmetrischen, verlängerten Kreisel dar mit $\kappa = -0.994$. Verglichen mit den Gleichgewichtskonstanten von HOF [186], $A_e = 19.663 \text{ 80 cm}^{-1}$, $B_e = 0.900 \text{ 315 cm}^{-1}$ und $C_e = 0.860 \text{ 817 cm}^{-1}$, liegen die Konstanten der Schwefelverbindung erwartungsgemäß um etwa den Faktor zwei niedriger.

Zur theoretischen Berechnung der ν_2 und ν_3 Spektren von HSF wurden die obigen Gleichgewichtskonstanten als Grundzustandsparameter angenommen, da die Unsicherheit der aus den *ab initio* Berechnungen erhaltenen Gleichgewichtskonstanten größer ist als die Differenzen zwischen $(A, B, C)_e$ und $(A, B, C)_0$. Die Zentrifugaldehnungsterme wurden auf null gesetzt und, da bislang kein anharmonisches Kraftfeld von HSF vorliegt, wurden die $\alpha^{(A,B,C)}$ -Werte der Schwingungen ν_2 und ν_3 durch Vergleich mit HOF abgeschätzt. Dazu wurden die nachfolgenden Annahmen gemacht, die für H_2/D_2 [200] annähernd richtige α -Werte reproduzieren:

$$\frac{A_0(\text{HOF})}{A_0(\text{HSF})} = \frac{\alpha_i^A(\text{HOF})}{\alpha_i^A(\text{HSF})} \quad (\text{Gl. 7-28})$$

$$\frac{B_0(\text{HOF})}{B_0(\text{HSF})} = \frac{\alpha_i^B(\text{HOF})}{\alpha_i^B(\text{HSF})} \quad (\text{Gl. 7-29})$$

$$\frac{C_0(\text{HOF})}{C_0(\text{HSF})} = \frac{\alpha_i^C(\text{HOF})}{\alpha_i^C(\text{HSF})} \quad (\text{Gl. 7-30})$$

Mit den Grundzustandskonstanten für H^{16}OF aus Lit. [201] und den $\alpha_i^{A,B,C}$ -Werten ($i = 2$ und 3) aus [187] erhält man mit den Näherungen 7-28 bis 7-30 die in der Tabelle 7-13 abgeschätzten Rotationskonstanten der ν_2 und ν_3 Banden von HSF.

¹¹⁰In [199] wurde berechnet, daß neben dem HSF noch eine zweite isomere Form SFH thermodynamisch stabil sein sollte, die aber hier nicht weiter berücksichtigt wird.

$i =$	0	2	3
A_i	9.805	10.056	9.795
B_i	0.515	0.513	0.509
C_i	0.489	0.485	0.483

Tabelle 7-13: Abgeschätzte Rotationskonstanten [cm^{-1}] des Grundzustandes und der angeregten Zustände $\nu_2 = 1$ und $\nu_3 = 1$ von HSF

Die Rotationskonstanten B und C liegen zwar bei HSF näher zusammen als bei HOF, dennoch sollte es durch die Schwingungsanregung nicht zu einem Vertauschen der Achsen („axes switching“) kommen. Wie auch das HOF-Molekül ist HSF ein planares Molekül mit der C -Achse senkrecht zur Molekülebene, die von den Atomen H, S und F aufgespannt wird. Das Molekül besitzt somit C_s -Symmetrie und die Grundschnwingungen haben die Symmetrie A' , woraus a/b -Hybridbanden folgen. Zur Simulation der ν_2 - und ν_3 -Schwingungen wurde allerdings angenommen, daß der a -Typ Charakter, ähnlich wie bei HOF, den dominierenden Anteil dieser Schwingungen darstellt. Dagegen sollte ν_1 im wesentlichen eine b -Typ Bande sein.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die mit den Parametern aus Tabelle 7-13 berechneten Spektren im Bereich der Banden ν_2 und ν_3 . Zur Berechnung der Rotations-Schwingungsübergänge wurde die A-Reduktion und die I' -Repräsentation gewählt, die Bandenzentren wurden aus Tabelle 7-12 (Spalte 1) übernommen.

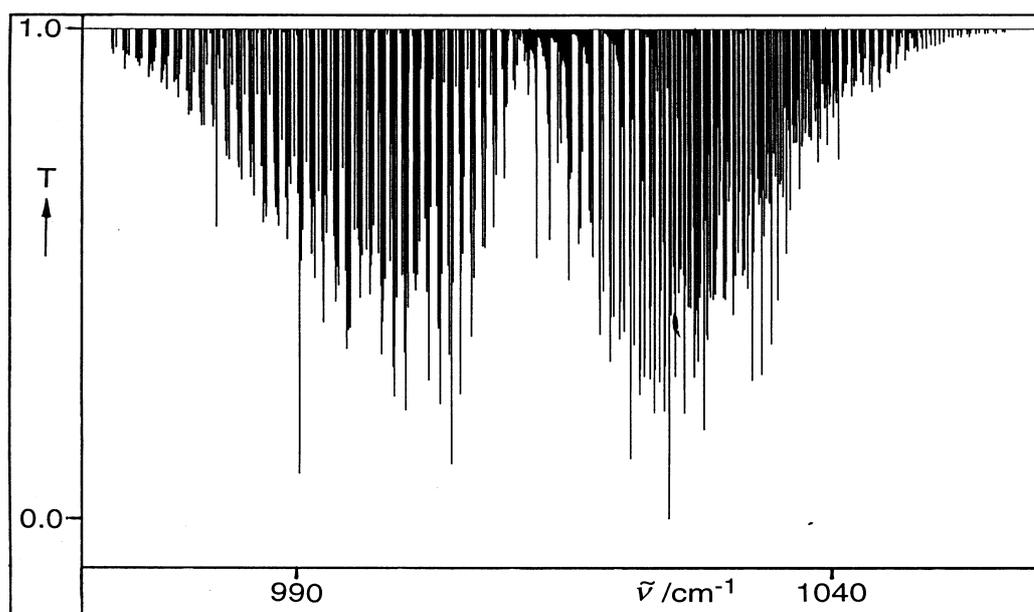


Abb. 7-9: Berechnetes Übersichtsspektrum der ν_2 Bande von HSF bei -40°C und einer Auflösung von 0.005 cm^{-1} , mit $J'_{\text{max}} = 35$ und $K_a \leq 15$.

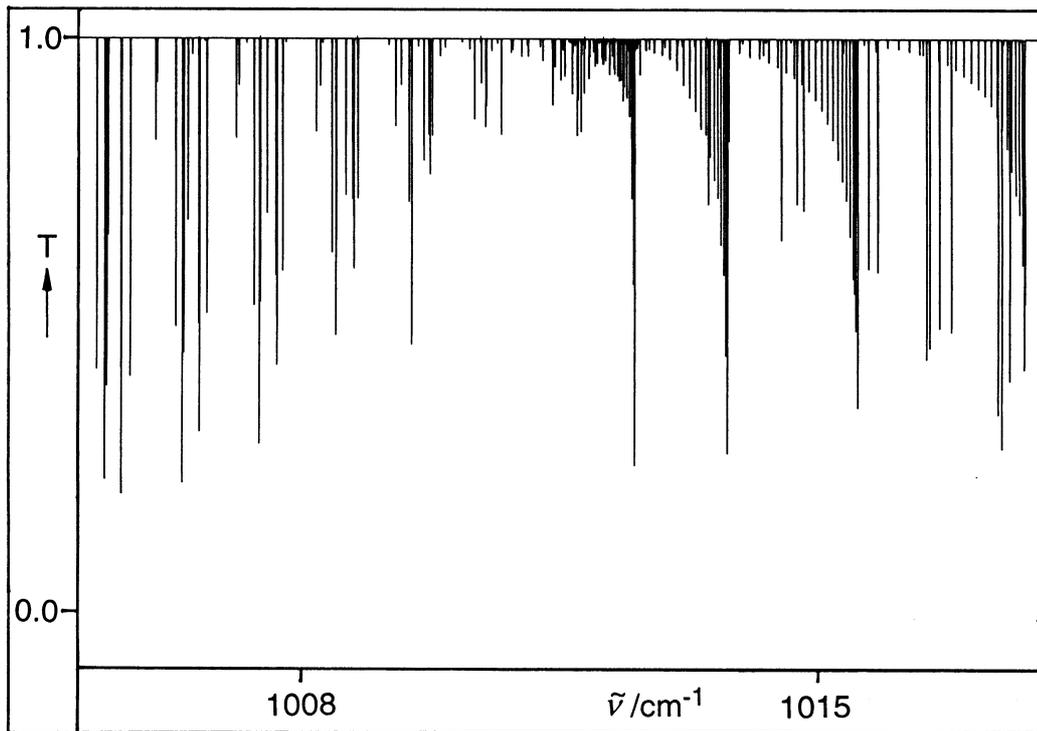


Abb. 7-10: Detail aus dem simulierten Spektrum im Bereich der ν_2 Bande von HSF. Gezeigt wird ein Ausschnitt im Zentrum der Bande.

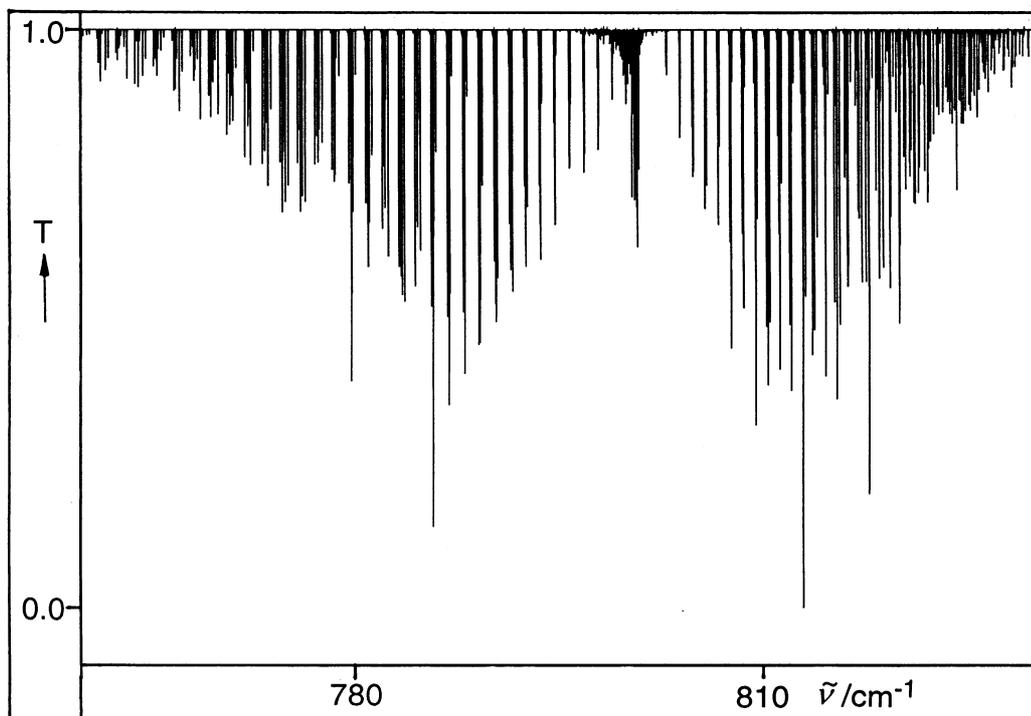


Abb. 7-11: Übersichtsspektrum der ν_3 Bande von HSF, berechnet mit den Parametern aus Tabelle 7-13 bei -40°C und einer Auflösung von 0.005 cm^{-1} , $J'_{\text{max}} = 35$, $K_a \leq 15$.

7.2.3 Untersuchung der Reaktion von H₂S mit XeF₂ in der Gasphase

Mit dem Ziel, HSF zu synthetisieren, wurde die Reaktion von H₂S mit XeF₂ in der Gasphase untersucht¹¹¹. Die Kontrolle der in einer 120 cm langen Edelstahlzelle vorgenommenen Umsetzung erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Dazu wurde an das Bruker 120 HR Interferometer eine Edelstahlzelle mit NaCl-Fenstern und einem Volumen von 4.6 l angeschlossen, an der sich ein externer MCT600 Detektor befand. Es wurde der Meßbereich 600 – 1600 cm⁻¹ gewählt¹¹², da

- das Zielmolekül hier die beiden intensivsten Schwingungen haben sollte;
- die Konzentrationen der Edukte anhand der ν_2 Bande von H₂S bei 1183 cm⁻¹ [202] und der $\nu_1 + \nu_3$ Bande von XeF₂ bei 1075 cm⁻¹ [203] verfolgt werden können;
- in diesem Bereich noch keine Kombinations- und Obertöne von entstehenden Verbindungen mit niedrig liegenden Schwingungen auftreten sollten.

Die Stahlzelle war über einen Anschluß mit einem Reaktor aus Teflon verbunden, indem sich das Xenondifluorid befand und der über einen Hahn geschlossen werden konnte. Über einen weiteren Einlaß war die Zelle mit einer Hochvakuumapparatur verbunden, über die umkondensierter Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. An die Zelle wurde zudem noch ein Manometer zur Druckkontrolle angeschlossen. Zu Beginn des Versuches wurde der komplette Aufbau evakuiert. Anschließend wurde der Hahn zur Vakuumpumpe geschlossen und der Reaktor mit XeF₂ geöffnet, wobei sich in der Zelle ein Druck von ca. 2 mbar einstellte¹¹³. Dieses wurde an der Zellenwand ausgefroren, indem eine Stelle partiell mit flüssigem Stickstoff von außen gekühlt wurde. In verschiedenen Experimenten wurden dann unterschiedliche Mengen an H₂S (1, 2 und 4 mbar) zugegeben und das Xenondifluorid auftauen gelassen. Dabei war jeweils ein Druckanstieg zu beobachten. Der Druck erreichte schließlich ein Maximum und fiel wieder langsam ab. Um die ablaufenden Reaktionen zu beobachten, wurde eine kurze Scanzeit gewählt. Dazu wurde mit einer Auflösung von 0.013 bzw. 0.007 cm⁻¹ gemessen. Als Lichtquelle diente ein Globar, und es wurde ein KBr-Strahlteiler verwendet.

Die nachfolgende Abbildung 7-12 zeigt ein zu Beginn eines der Experimente aufgenommenes Einstrahlspektrum. Man erkennt die Bande von XeF₂ und Linien

¹¹¹In Vorversuchen wurde die Reaktion von H₂S mit einem F₂/He-Gemisch (5/95) untersucht, wobei festgestellt wurde, daß die Reaktion zu schnell unter Bildung von SF₄ und SF₆ verläuft und somit ein schonenderes Fluorierungsmittel gewählt werden mußte.

¹¹²Das Signal:Rausch-Verhältnis ist mit dem MCT600 Detektor etwa um den Faktor 10 schlechter als mit dem InSb Detektor im Bereich um 2500 cm⁻¹.

¹¹³Dieser entspricht dem Dampfdruck von Xenondifluorid bei Raumtemperatur.

von H_2S . Zusätzlich ist eine Bande bei 760 cm^{-1} von bereits gebildetem Produkt zu sehen.

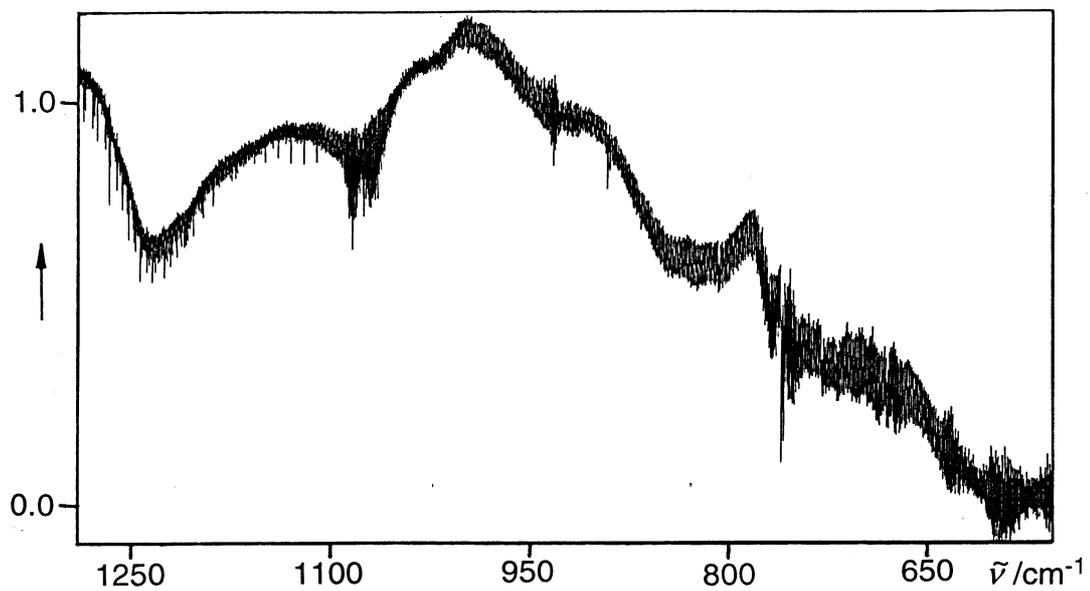


Abb. 7-12: Erhaltenes Einstrahlspektrum kurz nach dem Einsetzen der Reaktion von H_2S mit XeF_2 (Verhältnis 1:1). Die Auflösung beträgt 0.013 cm^{-1} .

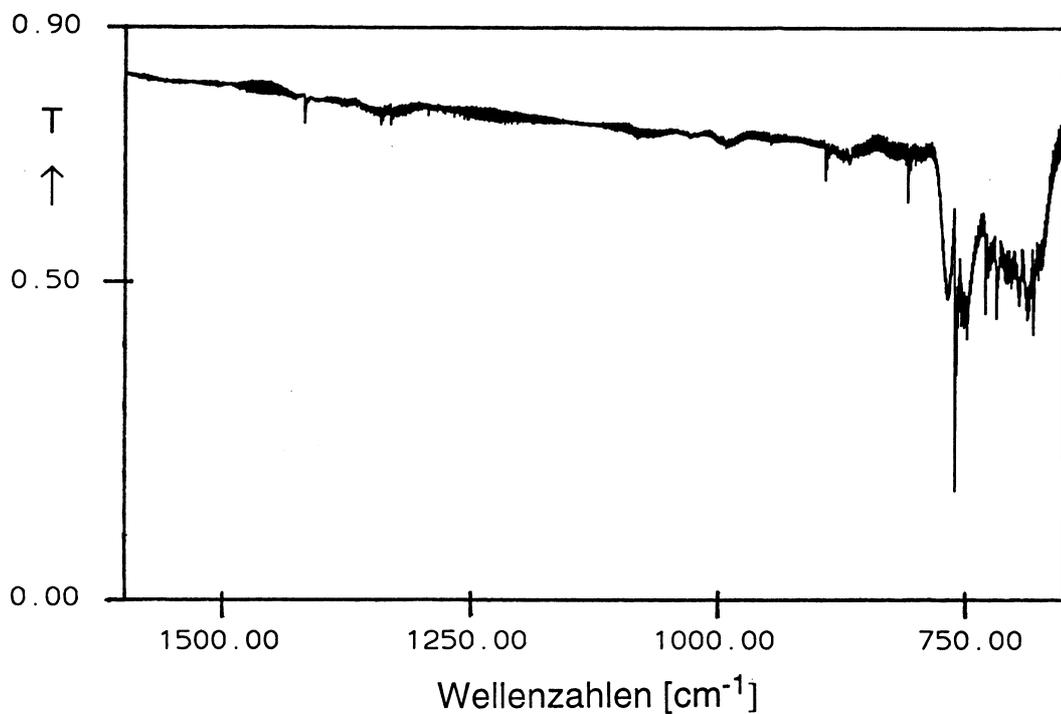


Abb. 7-13: Transmissionsspektrum der bei der Reaktion von H_2S mit XeF_2 (1:1) gebildeten Produkte.

Im Verlauf der Messungen erhöhte sich die Anzahl der beobachteten Banden, und die Banden der Ausgangsprodukte verschwanden vollständig. Allerdings wurden keine deutlichen Banden beobachtet, deren Intensitäten im Verlauf eines Experimentes wieder abnahmen, was als Nachweis einer instabilen Verbindung dienen könnte. Wie man aus Abbildung 7-13 und im Detail aus Abbildung 7-14 erkennen kann, treten zahlreiche Banden zwischen 600 und 780 cm^{-1} auf (Tabelle 7-14). Die stärkste Bande bei 760 cm^{-1} stammt von SSF_2 [204]. Bei 808 cm^{-1} findet man einen weiteren Q-Zweig, der von SOF_2 [205] stammt. Es ist anzunehmen, daß geringe Mengen Sauerstoff in die Zelle eindringen, da die Verbindungen zwischen den Teflonbauteilen und der Zelle nicht völlig abdichtbar sind. Die Q-Zweige um 890 cm^{-1} stammen von gebildetem SF_4 [206]. Bei Wellenzahlen $>1100\text{ cm}^{-1}$ wurden noch weitere schwache Banden gefunden, die von SO_2 und SOF_2 stammen.

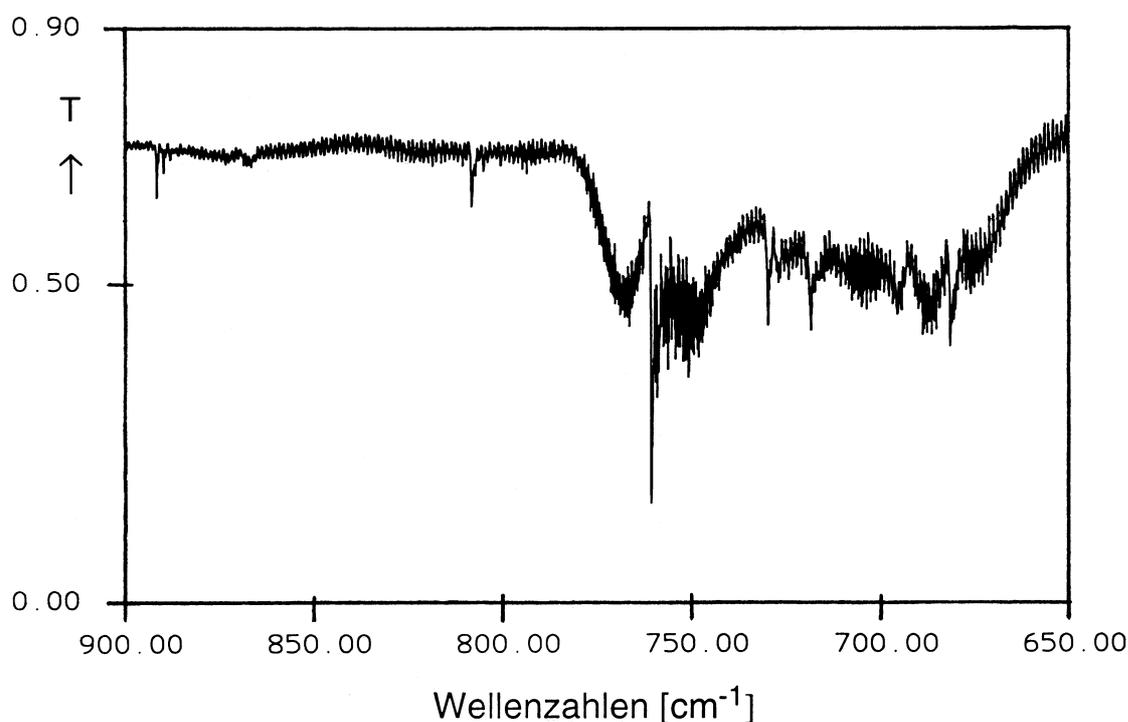


Abb. 7-14: Ausschnitt aus dem Spektrum der bei der Reaktion von H_2S mit XeF_2 (1:1) gebildeten Produkte.

Wie man aus den abgebildeten Spektren und der Zuordnung der beobachteten Banden (Tabelle 7-14) erkennen kann, gibt es bei dieser Reaktion keinen Hinweis auf die Bildung von HSF . Das bevorzugte Produkt bei allen durchgeführten Experimenten war Dischwefeldifluorid (SSF_2).

Verbindung	Bande [cm^{-1}]	Schwingung	Ref.
SSF ₂	760 ^a	ν_1 $\nu_s(\text{SF}_2)$	[204]
	718 ^a	ν_2 $\nu(\text{S-S})$	
	692 ^b	ν_5 $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2)$	
SF ₄	891 ^c	ν_1 $\nu_s(\text{SF}_4)$	[206]
	729 ^a	ν_6 $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_4)$	
SOF ₂	1331, 1341 ^d	ν_1 $\nu(\text{S-O})$	[205]
	808 ^a	ν_2 $\nu_s(\text{SF}_2)$	
	748 ^a	ν_5 $\nu_{\text{as}}(\text{SF}_2)$	
SO ₂	1362 ^b	ν_1 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	[207]
	1151 ^b	ν_2 $\nu_s(\text{SO}_2)$	

^aQ-Zweig. ^bP,R-Struktur. ^cMan findet mehrere Q-Zweige bei 891cm^{-1} , 889cm^{-1} und 887cm^{-1} , die von der kalten Bande bzw. von heißen Banden stammen. ^dMan findet zwei Q-Zweige.

Tabelle 7-14: Zuordnung beobachteter Banden der bei der Reaktion von H₂S mit XeF₂ entstehenden Produkte

8 Zusammenfassung

Die vorgelegte Dissertation behandelt Rotations-Schwingungszustände von verschiedenen Molekültypen, symmetrischen und asymmetrischen Kreisel mit Rotationskonstanten nahe dem Kugelkreisel. Das Konzept der Einheitstransformation und Reduktion des effektiven Hamiltonoperators wurde angewendet, auf

- den Grundzustand symmetrischer Kreisel (*A*- ($\tilde{\epsilon} = 0$) und *B-Reduktion* ($\tilde{h}_3 = 0$)),
- isolierte $v_t = 1$ Zustände symmetrischer Kreisel (*Q*- ($\tilde{r} = 0$ und $\tilde{\epsilon} = 0$) und *D-Reduktion* ($\tilde{d} = 0$ und $\tilde{\epsilon} = 0$)),
- *x,y*-coriolisgekoppelte $v_s = 1/v_t = 1$ Zustände symmetrischer Kreisel und
- asymmetrische Kreisel (*A*-, *S*- und *6-Parameter-Reduktion*)

Als Beispiele wurden die Moleküle AsF_3 , AsD_3 , HMD_3 (mit $M = {}^{28}\text{Si}$, ${}^{70}\text{Ge}$ und ${}^{120}\text{Sn}$) und SO_2F_2 bearbeitet. Die Kenntnis der Grundzustände sowie der niedrig liegenden Zustände ist essentiell zur Analyse höher angeregter Schwingungszustände, die am Beispiel von $\text{H}_3{}^{70}\text{GeD}$ mit dem „local mode“ Konzept untersucht wurden. Als experimentelle Methode diente die IR-Spektroskopie mit (nahezu) Doppler-begrenzter Auflösung.

1. AsF_3 wurde in den Bereichen der Grundschnwingungen $\nu_1 - \nu_4$ und ihrer heißen Banden in Kombination mit Mikrowellen- (mw) und Millimeterwellen- (mmw) Daten sowie ℓ -Typ Resonanzübergängen angeregter Zustände untersucht. Parameter angeregter Schwingungszustände ($\nu_1 = 740.570\ 76(2)\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 337.796\ 38(4)\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 702.565\ 01(1)\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_4 = 262.994\ 20(2)\ \text{cm}^{-1}$ und $2\nu_2 = 675.334\ 9(3)\ \text{cm}^{-1}$) wurden durch gewichtete Fits bestimmt. Die $\nu_2 = 1$ und 2 Zustände liegen ungestört vor. Das ν_4 Niveau ist durch starke $\Delta g = 0, 3$ und 6 Wechselwirkungen beeinträchtigt. Die Äquivalenz der *Q*- und *D-Reduktion* wurde für den isolierten $\nu_4 = 1$ Zustand bestätigt. Die *x,y*-coriolisgekoppelten ν_1/ν_3 Niveaus wurden zusammen mit zwei verschiedenen äquivalenten Modellen analysiert. Dabei wurde der Wert für C_0 aus der ν_4 Analyse verbessert und durch $D_{K,0}$ und $H_{K,0}$ ergänzt. Die Grund- und Gleichgewichtsstrukturen r_0/r_e (As-F) = $1.706\ 58/1.704\ 3\ \text{Å}$ und α_0/α_e (FAsF) = $96.055/95.88^\circ$ wurden bestimmt.

2. Im Rotationsspektrum von AsD_3 zwischen 20 und $120\ \text{cm}^{-1}$ wurden die Übergänge mit $5 \leq J \leq 29$ und $0 \leq K \leq 27$ des Grundzustandes aufgefunden. Zusammen mit Kombinationsdifferenzen aus ν_2 und ν_4 sowie mw- und mmw-Daten wurden daraus erstmals alle Grundzustandskonstanten bis zu sextischen Zentrifugaldehnungstermen sowie die $\Delta K = \pm 6$ (h_3) bzw. $\Delta K = \pm 3$ (ϵ) Wechselwirkungsparameter experimentell bestimmt. Äquivalenz der *A*- und *B-Reduktion* für den Grundzustand wurde bis $J = 22$ nachgewiesen. Für $J > 22$ ist das ϵ -Modell vorzuziehen. Die *x,y*-coriolisgekoppelten ν_2/ν_4 Banden ($\nu_2 = 654.414\ 94(2)\ \text{cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 714.339\ 87(1)\ \text{cm}^{-1}$) wurden analysiert, die Parameter der angeregten Zustände bestimmt und eine verbesserte Grundzustandsstruktur r_0 (As-D) = $1.517\ 53\ \text{Å}$ und α_0 (DAsD) = 92.000° ermittelt.

3. In den Spektren der ν_5 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ wurde erstmals im IR die A^+A^- -Aufspaltung des $K = 3$ Niveaus im Grundzustand beobachtet und durch zwei Modelle (ϵ und h_3) beschrieben. Von diesen wurde das letztere, das sich spezifisch auf das $K = 3$ Niveau auswirkt, bevorzugt, weil die HMD_3 -Moleküle nicht so nahe am Kugelkreisellimit liegen. h_3 beträgt (in 10^{-11} cm^{-1}): $M = {}^{28}\text{Si}$ 3.996(14), $M = {}^{70}\text{Ge}$ 4.058(49) und $M = {}^{120}\text{Sn}$ 3.637(33). Jeweils ca. 2000 Übergänge der ν_5 Banden von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ und $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ wurden zugeordnet und als isolierte $\nu_l = 1$ Zustände gefittet; Q - und D -Reduktion sind äquivalent. Die Grundzustandskonstanten C_0 und $D_{K,0}$ konnten erstmals erhalten werden.

Das Infrarot-Spektrum von $\text{H}^{28}\text{SiD}_3$ zwischen 600 und 775 cm^{-1} mit den Grundschwingungen ν_3 (a_1) $675.500 \text{ 8 cm}^{-1}$ und ν_6 (e) $682.686 \text{ 5 cm}^{-1}$ wurde bis $J' = 30$ rotationsanalysiert. Zahlreiche, durch $\Delta(k - \ell) = 0, \pm 3$ und ± 6 Kreuzungen bedingte „verbotene“ Übergänge wurden beobachtet; sie ermöglichten eine Verbesserung der „ K -abhängigen“ Grundzustandsparameter, $C_0 = 1.433 \text{ 426 8(12) cm}^{-1}$, $D_{K,0} = 2.851 \text{ 6(57)} \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ und $H_{K,0} = -1.728(85) \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$. Die Parameter der $\nu_3 = 1$ und $\nu_6 = 1$ Zustände wurden mit zwei Modellen bestimmt und ein positives Vorzeichen der Intensitätsstörung bei einem Verhältnis der Übergangsmomente von $|M_6 : M_3| = 0.70(5)$ ermittelt.

4. Das IR-Spektrum des ersten Obertons der Ge-H-Streckschwingung nahe 4200 cm^{-1} von monoisotopem $\text{H}_3{}^{70}\text{GeD}$ wurde untersucht. Drei Banden, nach der „local mode“ Notation ($200A_1$), 4154.139 cm^{-1} , ($200E$), 4154.366 cm^{-1} , und ($110E$), 4223.07 cm^{-1} , wurden zugeordnet. Die $\langle 200A_1/E \rangle$ Zustände mit niedrigen K -Werten wurden rotationsanalysiert, wobei signifikante z - sowie x,y -Corioliseffekte festgestellt wurden. Die nahe-„local mode“ Parameter der $\nu = 2$ und 3 Zustände wurden extrapoliert und mit deren Hilfe die ICLAS Spektren der $\nu(\text{GeH}) = 6, 7$ und 8 Obertöne von $\text{H}_3{}^{70}\text{GeD}$ analysiert. Die Obertöne zeigen ausschließlich die ($m00$) „local modes“, $m = 6$, 11649.77 cm^{-1} , $m = 7$, 13353.72 cm^{-1} , und $m = 8$, 14985.25 cm^{-1} . Sie lassen sich mit fünf Parametern fitten und erfüllen die „local mode“ Bedingungen perfekt.

5. Vom nahezu-Kugelkreisel SO_2F_2 wurden im Bereich zwischen 325 und 1400 cm^{-1} hochaufgelöste IR-Spektren registriert. Die ν_8 Bande bei 887.219 cm^{-1} wurde analysiert. Aus ca. 4000 Gscd's mit $J' \leq 79$, die gemeinsam mit mw- und mmw-Übergängen gefittet wurden, resultieren verbesserte Grundzustandskonstanten, $A_0 = 0.171 \text{ 281 1 cm}^{-1}$, $B_0 = 0.169 \text{ 219 7 cm}^{-1}$ und $C_0 = 0.168 \text{ 685 2 cm}^{-1}$. Aus IR-, mw- und mmw-Daten wurden die Anregungsparameter des $\nu_8 = 1$ Zustandes bestimmt.

6. Mit dem Ziel, HSF zu synthetisieren und zu spektroskopieren, wurde die Reaktion von XeF_2 mit H_2S in der Gasphase untersucht. Das Hauptprodukt dieser Reaktion stellt SSF_2 dar. Neben den Produkten SF_4 , SOF_2 und SO_2 gab es keinen Hinweis auf die Bildung von HSF.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 2, Molekeln I, 212-571. Springer Verlag Berlin-Göttigen-Heidelberg (1951).
- [2] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross in „Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra“, McGraw Hill Book Co., New York (1955).
- [3] M. Born und J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457-484 (1927).
- [4] G. Amat, H. H. Nielsen und G. Tarrago in „Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules“, Marcel Dekker, New York (1971).
- [5] J. H. Hougen, *J. Chem. Phys.* **37**, 1433-1441 (1962).
- [6] H. C. Allen und P. C. Cross, in „Molecular Vib - Rotors“, John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).
- [7] J. K. G. Watson, in „Vibrational Spectra and Structure“ (J. R. Durig, Ed.), Vol. 6, 1-89, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [8] M. Carlotti, G. Di Lonardo und L. Fusina, *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 310-319 (1983).
- [9] G. Tarrago und M. Dang Nhu, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 425-439 (1985).
- [10] K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 354-361 (1989).
- [11] G. Tarrago und J. Dupre-Maquaie, *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 170-174 (1982).
- [12] G. Cazzoli, G. Cotti, L. Dore und Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 467-473 (1993).
- [13] G. Cazzoli, G. Cotti, L. Dore und Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 425-432 (1995).
- [14] K. Sarka, D. Papoušek, J. Demaison, H. Mäder und H. Harder, in „Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics. Advances in Quantum Chemical and Spectroscopical Studies of Molecular Structures and Dynamics“ (D. Papoušek, Ed.), 116-238, World Scientific, Singapore (1997).
- [15] W. B. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* **43**, 190-198 (1972).
- [16] J. Demaison, L. Margulès, J. Breidung, W. Thiel und H. Bürger, *Molec. Phys.*, **97**, 1053-1067 (1999).
- [17] H. Bürger, H. Ruland und L. Fusina, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 249-257 (1997).
- [18] G. Cotti, L. Cludi, L. Dore, G. Cazzoli und P. Dréan, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 78-84 (1995).
- [19] P. Dréan, J.-M. Colmont, L. Dore und C. Degli Esposti, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 23-27 (1996).
- [20] M. Johnston und D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **48**, 868-883 (1935).

-
- [21] G. Herzberg in „Molecular Spectra and Structure. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand, New York (1945).
- [22] J. M. Hollas in „High Resolution Spectroscopy“, Butterworth, London (1982).
- [23] G. Amat, *C. R. Acad. Sci.* **250**, 1439 (1960).
- [24] J. M. Hollas in „Modern Spectroscopy“, John Wiley & Sons Ltd., England (1992).
- [25] D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **28**, 318-333 (1926).
- [26] D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280-345 (1931).
- [27] C. Di Lauro und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **21**, 389-413 (1966).
- [28] J. S. Garing, H. H. Nielsen und K. N. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 496-527 (1959).
- [29] G. J. Cartwright und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 415-439 (1971).
- [30] G. Di Lonardo, L. Fusina und J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 282-301 (1984).
- [31] L. Fusina, E. Cané, R. Escribano und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 385-394 (1997).
- [32] G. Graner, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 58-79 (1993).
- [33] H. Bürger und G. Graner in „Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics. Advances in Quantum Chemical and Spectroscopical Studies of Molecular Structures and Dynamics“ (D. Papoušek, Ed.), 244-294, World Scientific, Singapore (1997).
- [34] A. Ceausu, G. Graner, H. Bürger und P. Pracna, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 424-434 (1997).
- [35] Programm DIFFMIL, Programmbeschreibung Wuppertal.
- [36] W. E. Blass und T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.* **24**, 111-115 (1967).
- [37] Programm MILLI, Programmbeschreibung Orsay.
- [38] (a) G. L. Caldow und L. O. Halonen, *Molec. Phys.* **46**, 223-237 (1982); (b) L. Halonen, J. Kauppinen und G. L. Caldow, *J. Chem. Phys.* **81**, 2257-2269 (1984).
- [39] L. C. Hoskins und R.C. Lord, *J. Chem. Phys.* **43**, 155-158 (1965).
- [40] A. Müller, B. Krebs und C. J. Peacock, *Z. Naturforsch. A* **23**, 1024-1028 (1968).
- [41] O. Brieux De Mandirola, *J. Mol. Struct.* **1**, 203-210 (1967-68).
- [42] L. C. Hoskins, *J. Chem. Phys.* **45**, 4594-4600 (1966).
- [43] I. W. Levin und S. Abramowitz, *J. Chem. Phys.* **44**, 2562-2567 (1966).
- [44] S. Reichman und J. Overend, *Spectrochim. Acta A* **26**, 379-389 (1970).
- [45] A. M. Mirri, *J. Chem. Phys.* **47**, 2823-2828 (1967).
- [46] J. G. Smith, *Molec. Phys.* **35**, 461-475 (1978).

- [47] P. Kisliuk und S. Geschwind, *J. Chem. Phys.* **21**, 828-829 (1953).
- [48] T. Chikaraishi und E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2314-2316 (1973).
- [49] J. L. Duncan, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 225-238 (1976).
- [50] S. Konaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3107-3115 (1970).
- [51] S. Konaka und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1693-1703 (1970).
- [52] F. B. Clippard und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **9**, 805-811 (1970).
- [53] L. Pauling und L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2684-2692 (1935).
- [54] W. Schneider, W. Thiel und A. Komornicki, *J. Phys. Chem.* **94**, 2810-2814 (1990).
- [55] J. E. Breidung, Dissertation, Wuppertal (1989).
- [56] J. Breidung, W. Thiel und A. Komornicki, *Inorg. Chem.* **30**, 1067-1073 (1991).
- [57] J. Breidung und W. Thiel, *J. Comput. Chem.* **13**, 165-176 (1992).
- [58] Y. Sakai und E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.* **89**, 4452-4453 (1988).
- [59] D. A. Dixon und A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 338-341 (1987).
- [60] A. Clotet, J. Rubio und F. Illas, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **164**, 351-361 (1988).
- [61] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, T. Fischer, P. Hunt und M. Liddell, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9620-9633 (1994).
- [62] H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan, C. Gerke, L. Halonen, H. Harder, H. Mäder, J. Radtke und H. Ruland, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 85-99 (1996).
- [63] H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan und H. Ruland, *J. Mol. Struct.* **517-518**, 105-117 (2000).
- [64] E. I. Lobodenko, O. N. Sulakshina, V. I. Perevalov und V. G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 159-170 (1987).
- [65] G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie“, Bd. 2, 215, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975).
- [66] G. Guelachvili und K.N. Rao, „Handbook of Infrared Standards“, Academic Press, San Diego (1986).
- [67] H. Najib, N. Ben Sari-Zizi, H. Bürger, A. Rahner und L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 249-258 (1993).
- [68] J. Radtke, Diplomarbeit, Wuppertal (1993).
- [69] N. Ben Sari-Zizi, H. Bürger, M. Litz, H. Najib und J. Radtke, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 46-57 (1996).
- [70] I. M. Mills et al. in „Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry“, Blackwell Sci., Oxford (1988).
- [71] H. Harder, C. Gerke, H. Mäder, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, D. Papoušek und K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 24-41 (1994).

- [72] H. Harder, H. Dreizler und D. Papoušek, *Molec. Phys.* **86**, 107-124 (1995).
- [73] J. K. G. Watson, C. Gerke, H. Harder und K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 131-141 (1998).
- [74] H. Bürger, J. Cosléou, J. Demaison, C. Gerke, H. Harder, H. Mäder, M. Paplewski, D. Papoušek, K. Sarka und J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 34-49 (1997).
- [75] P. Pracna, K. Sarka, J. Demaison, J. Cosléou, F. Herlemont, M. Khelkal, H. Fichoux, D. Papoušek, M. Paplewski und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 93-105 (1997).
- [76] H. Harder, *J. Mol. Spectrosc.* **194**, 145 (1999).
- [77] L. Margulès, J. Cosléou, R. Bocquet, J. Demaison, E. B. Mkadmi, H. Bürger, U. Wötzel, H. Harder und H. Mäder, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 175-188 (1999).
- [78] D. Papoušek, Y.-C. Hsu, H. Bürger und K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 243-252 (1995).
- [79] H. Bürger, S. Bailleux, G. Graner, S. Bosc und Y. Hennequin, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, 296-318 (1999).
- [80] W. Gordy und R. L. Cook in „Microwave Molecular Spectra“, John Wiley Verlag, New York (1984).
- [81] D. Papoušek und M. R. Aliev in „Molecular Vibrational-Rotational Spectra“, Elsevier Scientific, New York (1982).
- [82] R. G. Stone, J. M. Pochan und W.H. Flygare, *Inorg. Chem.* **8**, 2647-2655 (1969).
- [83] J. Demaison, G. Wlodarczak und H. D. Rudolph in „Advances in Molecular Structure Research“ I. Hargittai, M. Hargittai Eds., Vol. 3, S. 1, JAI Press, Greenwich (1997).
- [84] J. Demaison und L. Nemes, *J. Mol. Struct.* **55**, 295-299 (1979).
- [85] M. R. Aliev und V. T. Aleksanyan, *Opt. Spectrosc.* **24**, 201 (1968).
- [86] M. R. Aliev und J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29-52 (1976).
- [87] K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 461-469 (1987).
- [88] C. Styger, I. Ozier und A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 101-116 (1992).
- [89] L. M. Lara, B. Benzard, C. A. Griffith, J. H. Lacy und T. Owen, *Icarus* **131**, 317-333 (1998).
- [90] K. S. Noll, T. R. Geballe und R. F. Knacke, *Astrophys. J.* **338**, L71-L74 (1989).
- [91] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger und P. Moritz, *J. Chem. Phys.* **95**, 7099-7107 (1991).
- [92] G. Tarrago, V. Dana, J.-Y. Mandin, S. Klee und B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **178**, 10-21 (1996).

- [93] G. Spiegl und W. A. Kreiner, *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 142-152 (1998).
- [94] W. B. Olson, A. G. Maki und R. Sams, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 252-270 (1975).
- [95] O. N. Ulenikov, A. E. Cheglov und G. A. Shevchenko, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 141-160 (1993).
- [96] Hai Lin, O. N. Ulenikov, S. Yurchinko, Xiao-Gang Wang und Qing-Shi Zhu, *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 89-96 (1998).
- [97] Ji-Xin Cheng, Xiao-Gang Wang, Hai Lin und Qing-Shi Zhu, *Spectrochim. Acta A* **54**, 1947-1960 (1992).
- [98] G. S. Blevins, A. W. Jache und W. Gordy, *Phys. Rev.* **97**, 684-686 (1955).
- [99] P. Helminger, E. L. Beeson Jr. und W. Gordy, *Phys. Rev. A* **3**, 122-126 (1971).
- [100] G. A. McRae, M. C. L. Gerry, M. Wong, I. Ozier und E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 159-170 (1987).
- [101] V. M. McConaghie und H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* [2] **75**, 633-640 (1949).
- [102] W. Jerzembeck, Dissertation, Wuppertal (1999).
- [103] E. Wiberg und K. Mödritzer, *Z. Naturforsch.* **12B**, 123-125 (1957).
- [104] L. Fusina, G. Di Lonardo und P. De Natale, *J. Chem. Phys.* **109**, 997-1003 (1998).
- [105] L. Fusina und M. Carlotti, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 371-381 (1988).
- [106] K. Sarka, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 534-535 (1992).
- [107] J. Breidung und W. Thiel, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 166-180 (1995).
- [108] L. Hedberg und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 117-142 (1993).
- [109] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935-1949 (1967).
- [110] L. Halonen und M. S. Child, *J. Chem. Phys.* **79**, 4355-4362 (1983).
- [111] L. Halonen und A. G. Robiette, *J. Chem. Phys.* **84**, 6861-6871 (1986).
- [112] T. Lukka und L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **101**, 8380-8390 (1994).
- [113] D. R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **23**, 922-926 (1955).
- [114] R. A. Bernheim, F. W. Lampe, J. F. O'Keefe und J. B. Qualey III, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 194-198 (1984).
- [115] A. Campargue, M. Chenevier und F. Stoeckel, *Chem. Phys.* **138**, 405-411 (1989).
- [116] D. Papoušek und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 468-479 (1999).
- [117] H. Bürger, P. Moritz und A. Rahner, *J. Mol. Struct.* **320**, 1-11 (1994).
- [118] J. Dupre-Maquaire, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 319-324 (1983).
- [119] K. Ohno, H. Matsuura, Y. Endo und E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 73-82 (1985).
- [120] K. Ohno, H. Matsuura, Y. Endo und E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 1-17 (1986).

- [121] J. H. Meal und M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **24**, 385-390 (1956).
- [122] K. Ohno, H. Matsuura und H. Murata, *Chem. Lett.* 27-30 (1982).
- [123] H. Bürger, W. Jerzembeck, H. Ruland und M. Wirtz, *Molec. Phys.*, im Druck.
- [124] C. Frommer, R. W. Lovejoy, R. L. Sams und W. B. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 261-267 (1981).
- [125] O. N. Ulenikov, S. Alanko, M. Koivusaari und R. Anttila, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 242-248 (1997).
- [126] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, J. Schroderus und S. Alanko, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 249-259 (1999).
- [127] D. C. McKean, A. R. Morrisson und P. W. Clark, *Spectrochim. Acta A* **41**, 1467-1470 (1985).
- [128] K. Ohno, M. Kawamura und H. Matsuura, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A* **49**, 1-20 (1985).
- [129] H. Bürger, W. Jerzembeck, H. Ruland und L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 8-15 (1998).
- [130] I. W. Levin und H. Ziffer, *J. Chem. Phys.* **43**, 4023-4029 (1965).
- [131] C. Roche, Dissertation, Université de Bourgogne, SMIL, Dijon (1992).
- [132] G. Graner und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 393-418 (1986).
- [133] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, S. Alanko, M. Koivusaari und R. Anttila, *J. Mol. Spectrosc.* **186**, 230-238 (1997).
- [134] C. Roche, J.-P. Champion und A. Valentin, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 517-523 (1993).
- [135] M. S. Child und L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1-58 (1985).
- [136] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger und P. Moritz, *J. Phys. Chem.* **96**, 4225-4231 (1992).
- [137] L. Halonen und M. S. Child, *Molec. Phys.* **46**, 239-255 (1985).
- [138] S. Q. Mao, R. Saint-Loup, A. Aboumajd, P. Lepage, H. Berger und A. G. Robiette, *J. Raman Spectrosc.* **13**, 257-261 (1982).
- [139] Q.-S. Zhu, H.-B. Quian und B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 436-440 (1991).
- [140] (a) Q.-S. Zhu, B. A. Thrush und A. G. Robiette, *Chem. Phys. Lett.* **150**, 181-183 (1988); (b) Q.-S. Zhu und B. A. Thrush *J. Chem. Phys.* **92**, 2691-2697 (1989).
- [141] (a) A. Campargue, J. Vetterhöfer und M. Chenevier, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 353-356 (1992); (b) Q.-S. Zhu, A. Campargue, J. Vetterhöfer, D. Permogorov und F. Stoeckel, *J. Phys. Chem.* **99**, 2359-2364 (1993).
- [142] R. Anttila und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 201-203 (1985).

- [143] H. Bürger, A. Rahner, G. Tarrago und J. Kauppinen, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 137-156 (1986).
- [144] H. Bürger und A. Rahner, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 310-320 (1987).
- [145] H. Bürger und L. Halonen, *Molec. Phys.* **87**, 227-237 (1996).
- [146] X. G. Wang, J. Vetterhöfer, A. Campargue und H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 9-16 (1996).
- [147] G. Graner, O. Polanz, H. Bürger, H. Ruland und P. Pracna, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 115-127 (1998).
- [148] I. M. Mills und A. G. Robiette, *Molec. Phys.* **56**, 743-765 (1985).
- [149] R. A. Toth, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2006-2029 (1993).
- [150] L. Halonen, *J. Phys. Chem.* **93**, 3386-3392 (1989).
- [151] X. Zhan, M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger und O. Polanz, *J. Chem. Phys.* **102**, 3911-3918 (1995).
- [152] F.-G. Sun, X.-G. Wang, Q.-S. Zhu, C. Pierre und G. Pierre, *Chem. Phys. Lett.* **239**, 373-379 (1995).
- [153] H. Bürger, A. Campargue, L. Halonen und H. Ruland, *J. Mol. Spectrosc.* **183**, 99-106 (1997).
- [154] A. Campargue, F. Stoeckel und M. Chenevier, *Spectrochim. Acta Rev.* **13**, 69-88 (1990).
- [155] J. Y. Mandin, J. P. Chevillard, C. Camy-Peyret, J. M. Flaud und J. W. Brault, *J. Mol. Spectrosc.* **116**, 167-198 (1986).
- [156] (a) S. Gerstenkorn und P. Luc in „Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode (11 000-14 000 cm^{-1})“ Editions du CNRS, Paris (1982);
(b) S. Gerstenkorn und P. Luc in „Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode (14 800-20 000 cm^{-1})“ Editions du CNRS, Paris (1978).
Eine Korrektur zu diesem Atlas wird in S. Gerstenkorn und P. Luc, *Rev. Phys. Appl.*, 14791-14794 (1979) gemacht, wonach 0.0056 cm^{-1} von allen angegebenen Wellenzahlen abgezogen wird. Die absolute Genauigkeit beträgt 0.002 cm^{-1} .
- [157] C. H. Townes und A. L. Schawlow in „Microwave Spectroscopy“, Dover, New York (1975).
- [158] W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, *Chem. Ber.* **52**, 1272-1284 (1919).
- [159] K. Wiechert, *Z. Anorg. Chem.* **261**, 310-323 (1950).
- [160] M. M. Woyski, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 919-921 (1950).
- [161] C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Organ. Chem.* **25**, 2016-2019 (1960).
- [162] R. M. Friestrom, *J. Chem. Phys.* **20**, 1-5 (1952).
- [163] D. R. Lide, D. E. Mann und R. M. Friestrom, *J. Chem. Phys.* **26**, 734-739 (1957).

- [164] D. P. Stevenson und H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3264-3268 (1939).
- [165] D. R. Lide, D. E. Mann und J. J. Comeford, *Spectrochim. Acta* **21**, 497-501 (1965).
- [166] W. D. Perkin und M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **20**, 1791-1794 (1952).
- [167] G. R. Hunt und M. K. Wilson, *Spectrochim. Acta* **16**, 570-574 (1960).
- [168] P. Bender und J. M. Wood, *J. Chem. Phys.* **23**, 1316-1317 (1955).
- [169] R. J. Gillespie und E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **39**, 2171-2178 (1961).
- [170] T. Birchall und R. J. Gillespie, *Spectrochim. Acta* **22**, 681-688 (1966).
- [171] C. Nolin, J. Tremblay und R. Savoie, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 71-79 (1974).
- [172] S. Sportouch, R. J. H. Clark und R. Gaufrès, *J. Raman Spectrosc.* **2**, 153-162 (1974).
- [173] A. Kornath, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 63-67 (1998).
- [174] J. A. Barth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 257-268 (1972).
- [175] T. D. Vernon, Dissertation, Massachusetts Inst. Technol., Cambridge (1991).
- [176] K. Sarka, J. Demaison, L. Margulès, I. Merke, N. Heineking, H. Bürger und H. Ruland, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 55-64 (2000).
- [177] J. Demaison, I. Merke, L. Margulès, N. Heineking, H. Bürger, H. Ruland und K. Sarka, eingereicht.
- [178] J. Demaison, persönliche Mitteilung.
- [179] B. S. Ray, *Z. Physik*, **78**, 74-91 (1932).
- [180] G. W. King, R. M. Hainer und P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11**, 27-42 (1943).
- [181] G. Winnewisser, *J. Chem. Phys.* **56**, 2944-2954 (1972).
- [182] (a) A. Gambi, Giessen (1982); (b) P. Papelewski, persönliche Mitteilung.
- [183] P. N. Noble und G. C. Pimentel, *Spectrochim. Acta A* **24**, 797-806 (1968).
- [184] E. H. Appelman und H. Kim, *J. Chem. Phys.* **57**, 3272-3276 (1972).
- [185] E. H. Appelman und A. W. Jache, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1754-1757 (1987).
- [186] H. Bürger, G. Pawelke, A. Rahner, E. H. Appelman und L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 346-354 (1989).
- [187] H. Bürger, G. Pawelke, A. Rahner, E. H. Appelman und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 278-287 (1988).
- [188] E. F. Pearson und H. Kim, *J. Chem. Phys.* **57**, 4230-4233 (1972).
- [189] L. Halonen und T.-K. Ha, *J. Chem. Phys.* **89**, 4885-4888 (1988).
- [190] W. Thiel, G. Scuseria, H. F. Schaefer III und W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **89**, 4965-4975 (1988).
- [191] N. P. Machara und B. S. Ault, *J. Mol. Struct.* **172**, 129-138 (1988).
- [192] L. Andrews, T. C. McInnis und Y. Hannachi, *J. Chem. Phys.* **96**, 4248-4254 (1992).

- [193] R. Minkwitz, G. Nowicki, B. Back und W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **32**, 787-790 (1993).
- [194] F. Grandinetti und A. Ricci, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 189-195 (1996).
- [195] G. Nowicki, persönliche Mitteilung.
- [196] T. D. Crawford, N. A. Burton und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **96**, 2044-2047 (1992).
- [197] A. E. Reed und P. v. Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7362-7373 (1987).
- [198] (a) E. Magnusson, *Tetrahedron* **14**, 2939-2943 (1985); (b) E. Magnusson, *J. Comput. Chem.* **5**, 612-628 (1984).
- [199] P. Babinec und J. Leszczynski, *Polish J. Chem.* **72**, 1630-1634 (1998).
- [200] K. P. Huber und G. Herzberg in „Molecular Spectra and Molecular Structure of Diatomic Molecules“, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [201] H. Bürger, G. Pawelke, A. Rahner, S. Sommer, E. H. Appelman und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 197-204 (1989).
- [202] (a) H. C. Allen Jr., L. H. Blaine und E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**, 35-38 (1956); (b) J. R. Gillis und T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.* **85**, 55-73 (1981).
- [203] H. Bürger, R. Kuna, S. Ma, J. Breidung und W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **101**, 1-14 (1994).
- [204] (a) R. D. Brown und G. P. Pez, *Spectrochim. Acta A* **26**, 1375-1386 (1970); (b) A. Haas und H. Willner, *Spectrochim. Acta A* **35**, 953-959 (1979).
- [205] J. K. O'Loane und M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **23**, 1313-1315 (1955).
- [206] K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack S. J. Cyvin, J. Brunvoll und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta A* **32**, 1141-1147 (1976).
- [207] R. D. Shelton, A. H. Nielsen und W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **21**, 2178-2183 (1953).

10. Anhang

Publikationsliste

- 1) H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan, C. Gerke, L. Halonen, H. Harder, H. Mäder, J. Radtke und H. Ruland
Microwave, Submillimeter-Wave, and High-Resolution FTIR Spectra of AsF₃ in the ν_2 and ν_4 States
J. Mol. Spectrosc. **180**, 85-99 (1996).
- 2) H. Bürger, H. Ruland und L. Halonen
High Resolution FTIR Study of the First GeH Stretching Overtone Band of H₃⁷⁰GeD
J. Mol. Spectrosc. **182**, 195-204 (1997).
- 3) H. Bürger, A. Campargue, L. Halonen und H. Ruland
Rotational Analysis of the $\nu = 6, 7,$ and 8 GeH Stretching Overtone Band of H₃⁷⁰GeD
J. Mol. Spectrosc. **183**, 99-106 (1997).
- 4) H. Bürger, H. Ruland und L. Fusina
Ground state rotational and $K = 3$ splitting parameters determined from high resolution infrared spectra: H²⁸SiD₃, H⁷⁰GeD₃ and H¹²⁰SnD₃
Chem. Phys. Lett. **268**, 249-257 (1997).
- 5) G. Graner, O. Polanz, H. Bürger, H. Ruland und P. Pracna
The First Si-H Stretching Overtone of H₃SiD: Emergence of Local Mode Effects
J. Mol. Spectrosc. **188**, 115-127 (1998).
- 6) H. Bürger, W. Jerzembeck, H. Ruland und L. Halonen
High Resolution FTIR Study of the ν_5 Bands of HSiD₃ and H¹²⁰SnD₃
J. Mol. Spectrosc. **189**, 8-15 (1998).
- 7) K. Sarka, J. Demaison, L. Margulès, I. Merke, N. Heineking, H. Bürger und H. Ruland
Centrifugal Distortion Analysis of a Near Spherical Top, SO₂F₂: The First Determination of All Six Quartic Centrifugal Distortion Constants for an Asymmetric Top
J. Mol. Spectrosc. **200**, 55-64 (2000).

- 8) H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan und H. Ruland
The $\nu_1 = 1$ and $\nu_3 = 1$ states of AsF_3 studied by high resolution IR and millimeterwave spectroscopy: the equilibrium structure of AsF_3
J Mol. Struct. **517-518**, 105-117 (2000).
- 9) H. Bürger, W. Jerzembeck, H. Ruland und M. Wirtz
High Resolution FTIR Spectra of AsD_3 in the 20 – 1000 cm^{-1} Region. The Ground, $\nu_2 = 1$ and $\nu_4 = 1$ States
Molec. Phys., im Druck.
- 10) H. Bürger, H. Ruland und L. Halonen
The Near Degenerate ν_3 and ν_6 States of HSiD_3 Revealing $\Delta(k - \ell) = 0, \pm 3$ and ± 6 Interactions
J. Mol. Spectrosc., im Druck.
- 11) J. Demaison, I. Merke, L. Margulès, N. Heineking, H. Bürger, H. Ruland und K. Sarka
High Resolution Infrared, Microwave and Millimeter Wave Study of the $\nu_8 = 1$ Level of SO_2F_2
J. Mol. Spectrosc., eingereicht.