

Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal
Fachbereich 9 - Chemische Physik

Untersuchung tiefliegender Elektronenzustände der Hauptgruppe V-Halogenide
und Hydride (Deuteride) mittels Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades

von
Markus Beutel

November 1999

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 95 bis November 99 in Eigenarbeit und unter Verwendung der angegebenen Literatur erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. H. Fink für die interessante Themenstellung sowie seine Unterstützung während der Meßperioden.

Weiterhin danke ich Herrn Oleg Shestakov, dessen wissenschaftliches Hintergrundwissen insbesondere bei der Erstellung des verwendeten Simulationsprogramms eine große Hilfestellung war.

Auch alle anderen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Fink, die mir in irgendeiner Form ihre Hilfe Zuteil werden ließen, seien an dieser Stelle erwähnt, insbesondere Herr Dipl. Ing. M. Kalb, der stets darum bemüht war, computertechnische Probleme auf ein Minimum zu reduzieren.

Summary

Emission spectra of the $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_21)$ and $b^1\Sigma^+(b_0^+) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ electronic transitions of monohydrides(-deuterides) and monohalides of group Va elements in the visible and near-infrared spectral region have been studied using a high-resolution Fourier-transform spectrometer. The radicals were mostly generated and excited by chemical reactions and energy transfer processes in fast-flow systems. Emission spectra from such chemical sources are virtually free of background continua and atomic lines and thus allow observation of very weak molecular spectra. In the Hund's case (a/b) limit, the $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ and $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions are forbidden by spin and orbital momentum selection rules. For heavier species, the transitions gain intensity by spin-orbit mixing of the electronic states but the spectra still are very weak. Due to their long radiative lifetimes, molecules in the metastable $a^1\Delta$ and $b^1\Sigma^+$ states are of potential interest as energy carriers and reactants in chemical and photochemical systems.

Previously, the $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions had been observed for four of the lighter molecules only (NH, NF, NCl, NBr). In the present work, this transition has been measured for 14 other molecules of these groups (PH(PD), AsH(AsD), SbH(SbD), BiH(BiD), AsCl, AsBr, AsI, SbF, SbCl, SbBr, SbI, BiCl, BiBr, BiI). Analyses of medium-resolution spectra yielded the electronic energies and vibrational constants of the $a^1\Delta$ states. For the hydrides and deuterides, the spectra could be measured at high resolution (0.02 cm^{-1}). Rotational analyses of the bands yielded very accurate rotational constants as well as spin-spin splitting and spin-rotation interaction parameters for the ground states and the $a^1\Delta$ excited states.

For most of the 25 molecules of these groups the $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions were known from low-resolution studies. A number of these transitions could be measured at high resolution (PCl, PBr, PI, ...) and, for the first time, rotational analyses of the bands could be performed. In the case of AsI, both subsystems, $b \rightarrow X_1$ and $b \rightarrow X_2$, have been observed and the hitherto un-known spin-spin splitting of the $X^3\Sigma^-$ ground state has been determined.

Different theoretical approaches for Hund's coupling cases (b) and (c) were applied to describe the $X^3\Sigma^-$ ground states and the relative line intensities in the $b_0^+ \rightarrow X_10^+$ and $b_0^+ \rightarrow X_21$ subsystems of the $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions. A computer program was developed which allowed to simulate the band structures of all transitions. It was found that case (b) is universally applicable, whereas the case (c) formalism is only suited for very large spin-spin and spin-orbit interaction ($\lambda > 100 \text{ cm}^{-1}$).

Because of their very large rotational constants resulting in broad and clear band structures, the hydrides are very well suited to demonstrate the gradual transition from Hund's case (b) to case (c) with increasing spin-orbit coupling. Some systematic trends in the relative line intensities of the five branches of $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions have been demonstrated by systematically varying the molecular parameters and electric dipole transition moments in simulated spectra.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theorie	3
2.1	Elektronenzustände der V-VII Dimeren	3
2.2	Linienintensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten	8
2.3	Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	10
2.4	Der $a^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergang	12
3.	Experimentelle Methoden	14
3.1	Hochspannungsentladung	15
3.2	Mikrowellenentladung	17
3.3	Anregung mit $^1\Delta$ -Sauerstoff	19
4.	Die Phosphorhalogenide	22
4.1	Das Phosphorchlorid	22
4.2	Das Phosphorbromid	26
4.3	Das Phosphoriodid	32
4.4	Überblick über die Phosphorhalogenide	35
5.	Die Arsenhalogenide	36
5.1	Das Arsenchlorid	36
5.2	Das Arsenbromid	40
5.3	Das Arseniodid	46
5.4	Überblick über die Arsenhalogenide	51
6.	Die Antimonhalogenide	52
6.1	Das Antimonfluorid	52
6.2	Das Antimonchlorid	56
6.3	Das Antimonbromid	59
6.4	Das Antimoniodid	62
6.5	Überblick über die Antimonhalogenide	65
7.	Die Bismuthalogenide	67
8.	Übersicht über die V-VII - Dimeren	73
9.	Das Phosphorhydrid (-deuterid)	77
9.1	Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	78
9.2	Der $a^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergang	79

10.	Das Arsenhydrid (-deuterid)	83
10.1	Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	83
10.2	Der $a^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergang	86
11.	Das Antimonhydrid (-deuterid)	90
11.1	Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	90
11.2	Der $a^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergang	91
12.	Das Bismuthydrid (-deuterid)	95
12.1	Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	96
12.2	Der $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergang	100
12.3	Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang	103
13.	Übersicht über die V-Hydride	105
14.	Simulation virtueller Hydridspektren	109
15.	Zusammenfassung und Ausblick	114
16.	Literaturverzeichnis	115
17.	Rotationslinientabellen	125

1. Einleitung

Die Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht und stellt damit eine unentbehrliche Methode zur Aufklärung der Struktur von Energiezuständen in Atomen und Molekülen dar. Mit ihrer Hilfe wurden schon Ende des 19. Jahrhunderts die ersten Linien des Wasserstoffatomspektrums aufgenommen (Balmer-Serie), was u.a. den Grundstein zur Entwicklung der Bohrschen Atomtheorie legte. Seit dieser Zeit wurden eine Vielzahl verschiedener Moleküle spektroskopisch analysiert und anhand ihrer Spektren zugehörige Schwingungs- und Rotationskonstanten sowie diverse Wechselwirkungsparameter (Spin-Bahn bzw. Spin-Spin-Kopplungen) errechnet. Verschafft man sich einen groben Überblick über die bisher veröffentlichten Ergebnisse (vgl. Huber Herzberg [1]), so fällt auf, daß nahezu alle leichten Moleküle sehr gründlich untersucht wurden, während über ihre schwereren Homologen nur wenig bekannt zu sein scheint. Dies liegt vornehmlich daran, daß sich die Spektren dieser schweren Moleküle, bedingt durch die kleinen Schwingungs- und Rotationskonstanten, über einen viel kürzeren Spektralbereich erstrecken. Während einfache Schwingungsanalysen noch einigermaßen problemlos zu bewältigen waren, erschien die Auflösung der Rotationsstruktur außerhalb der experimentellen Möglichkeiten. Erst durch Einführung neuer, z.T. sehr rechenintensiver Methoden konnte Abhilfe geschaffen werden. In diesem Zusammenhang ist vor allem die FTIR-Spektroskopie zu nennen, mit der seit Anfang der achtziger Jahre hochaufgelöste Messungen (unterhalb von 0.01 cm^{-1}) durchführbar sind. Bis heute besteht jedoch immer noch ein ziemlicher Nachholbedarf an der Erforschung schwerer Moleküle. Dieser Umstand bildete die wesentliche Grundlage zur Erstellung der vorliegenden Arbeit.

In Anlehnung an die bereits hinreichend bekannten, tiefliegenden $^1\Sigma^+$ und $^1\Delta$ -Zustände des O_2 bzw. NF , stellte die zu diesen Molekülen isovalente V-VII-Gruppe das eigentliche Zielgebiet dar. Die Motivation bestand darin, elektronische Übergänge der besagten Zustände aufzufinden bzw. zu verifizieren. Dabei fanden aus schon erwähnten Gründen nur die schwereren Homologen Berücksichtigung, also PCl , PBr , PI , AsX , SbX und BiX mit $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br und I . Darüber hinaus wurden auch die entsprechenden Hydride und Deuteride (PH/PD , AsH/AsD , SbH/SbD und BiH/BiD) eingehend untersucht, von denen zumindest die $^1\Delta$ -Zustände bislang noch nie ausgemacht werden konnten. Das Besondere an diesen $^1\Delta$ und auch $^1\Sigma^+$ Zuständen ist einerseits ihre niedrige Anregungsenergie von weniger als 2eV , wodurch sie eine wichtige Rolle in der Chemie der betreffenden Moleküle spielen. Außerdem besitzen sie aufgrund des Übergangsverbotes in den $^3\Sigma^-$ Grundzustand eine lange Lebensdauer, was u.a. für Energieübertragungsprozesse oder Besetzungsinversionen von entscheidender Bedeutung ist. Dies gilt in erster Linie für den $^1\Delta$ - $^3\Sigma^-$ Übergang, bei dem sowohl Spinumkehr erfolgt, was nach dem Hundschen Kopplungsfall b nicht erlaubt ist, als auch gegen die Auswahlregel $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ verstoßen wird. Dadurch werden Strahlungslebensdauern im Millisekundenbereich, bei Stickstoffmonofluorid sogar im Sekundenbereich erreicht. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf den metastabilen $^1\Delta$ -Sauerstoff verwiesen, dem mit einer Lebensdauer von ca. 45 Minuten in zahlreichen biologischen und chemischen Reaktionen eine eminente Bedeutung zuteil wird (Photosynthese, Darstellung von Dioxetanen aus Alkenen etc.).

Mit der exakten und nach Möglichkeit lückenlosen Charakterisierung der unteren Zustände in der V-VII-Gruppe bietet sich nun ein übergreifender Vergleich der Moleküle an. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit Gesetzmäßigkeiten der leichten Radikale auch auf ihre schwereren Homologen anwendbar sind. Das spezielle Interesse gilt in diesem Zusammenhang den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der auftretenden Spin-

Bahn- und Rotationsdrehimpulsen untereinander bzw. mit der Molekülachse, welche sich mittels der Hundschen Kopplungsfälle a-c beschreiben lassen (s. Kapitel 2).

Von den insgesamt zwanzig Molekülen der V-VII-Gruppe waren in bislang nur acht Fällen Daten über die $^1\Delta$ -Zustände bekannt. Dabei handelte es sich um die vier Stickstoffhalogenide [1-7], wobei NI allerdings nicht in der Gasphase, sondern in einer Argonmatrix vorlag [7] sowie die übrigen Fluoride PF [8], AsF [9-11], SbF [12-16] und BiF [17]. Bei letzteren vier wurde allerdings keine $^1\Delta$ - $^3\Sigma^-$ Emission gemessen; sämtliche Informationen bezüglich der $^1\Delta$ -Niveaus stammen aus Systemen, in denen höherliegende Zustände involviert waren. Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnten nun zehn dieser sechzehn noch völlig unbekanntem $^1\Delta$ - $^3\Sigma^-$ Übergänge zum ersten Mal beobachtet und ausgewertet werden (AsCl; AsBr; AsI; SbF; SbCl; SbBr; SbI; BiCl; BiBr; BiI). Etwas anders stellt sich die Situation hinsichtlich der $^1\Sigma^+$ - $^3\Sigma^-$ Systeme dar. Hier weiß die Literatur über Spektren aller Moleküle der V-VII-Gruppe zu berichten [1], von denen eine ganze Reihe erstmalig in unserer Arbeitsgruppe gemessen wurden [18-23]. Viele dieser Spektren stammen jedoch aus den siebziger oder frühen achtziger Jahren und bieten demzufolge eine vergleichsweise bescheidene Auflösung. Es erschien daher zeitgemäß, eine Neuanalyse mit FTIR-Methoden vorzunehmen, um u.a. zu exakteren Molekülkonstanten zu kommen. Einige der im Hinblick auf die V-VII-Gruppe dazugewonnenen Ergebnisse sind inzwischen publiziert [24-26]

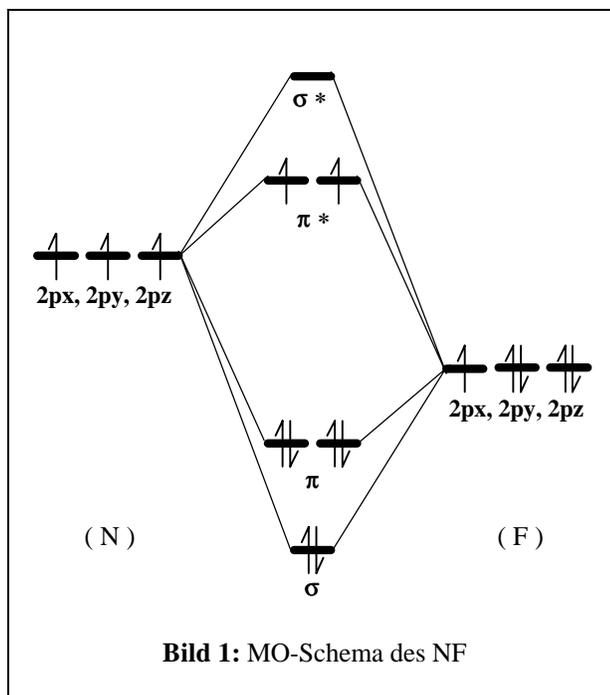
Ganz ähnlich sieht es hinsichtlich der Veröffentlichungen bei den Hydriden aus. Auch hier ist nur für die leichten Radikale etwas über die $^1\Delta$ -Zustände bekannt. So wurde NH diesbezüglich von einer ganzen Reihe Arbeitsgruppen untersucht [27-31], und auch das ($^1\Delta$)PH fand in der Literatur bereits hinreichend Beachtung [32-35]. Die $^1\Sigma^+$ - $^3\Sigma^-$ Übergänge sind dagegen von allen Hydriden mit Ausnahme des SbH publiziert [36-44]. Über die analogen Deuteride existieren in der Literatur wesentlich weniger Forschungsberichte, möglicherweise deswegen, weil sie in spektroskopischer Hinsicht lediglich Isotopieeffekte zeigen, aber nur selten grundsätzlich neue Informationen eröffnen. Bekannt sind hier von nur der $^1\Delta$ -Zustand des ND [27] sowie die $^1\Sigma^+$ Niveaus des ND [46], PD [40] und BiD [43-45]. Im Zuge dieser Arbeit gelang es nun, für alle acht untersuchten Moleküle (s.o.) hochaufgelöste Emissionsspektren der $^1\Delta$ - $^3\Sigma^-$ Systeme aufzunehmen und auszuwerten. Die daraus resultierenden Daten liegen mittlerweile schon als Veröffentlichungen vor [47-49]. Selbstverständlich wurde auch den $^1\Sigma^+$ - $^3\Sigma^-$ Übergängen entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet (s. experimenteller Teil).

Durch Vergleich und Extrapolation der errechneten Rotations- bzw. Wechselwirkungskonstanten aller beteiligten Zustände gelang es auch, Spektren von nicht wirklich existierenden Hydriden graphisch zu erstellen. Die Spektren dieser nur theoretisch vorhandenen „Zwischenstufen“ wurden mittels eines in Eigenarbeit entstandenen Spektrensimulationsprogrammes entworfen und zeigen einen fließenden Übergang der Bandenstrukturen von PH in AsH und SbH. An Hand dieses „Morphingprozesses“ soll verdeutlicht werden, daß kaum ein Molekül nur einem einzigen Beschreibungsformalismus in Form der Hundschen Kopplungsfälle folgt, sondern daß sich die Bedeutung der jeweiligen Wechselwirkungen mit der Molekülgröße nur verschiebt.

2. Theorie

2.1 Elektronenzustände der V-VII Dimeren

Um Aussagen über die verschiedenen Elektronenzustände in zweiatomigen Molekülen treffen zu können, lässt sich in erster Linie die MO-Theorie zu Rate ziehen, ein Näherungsverfahren zur Herleitung von Molekülorbitalen. Diese ergeben sich aus Linearkombinationen verschiedener, an einer chemischen Bindung beteiligter Atomorbitale mittels Addition bzw. Subtraktion der entsprechenden Wellenfunktionen. Dabei führt die lineare Kombination einer bestimmten Anzahl von Atomorbitalen (in der Regel zwei) stets zur gleichen Anzahl von Molekülorbitalen. Es lassen sich jedoch nur dann wirkungsvolle Kombinationen erzielen, wenn eine hohe gegenseitige Durchdringung der interferierenden Atomorbitale gewährleistet ist, sie die gleiche Symmetrie bezüglich der Bindungsachse aufweisen und ihr Energiegehalt in vergleichbaren Größenordnungen liegt. Für die



V-VII Dimeren trifft dies auf die Paare $2p_x-2p_x$, $2p_y-2p_y$ und $2p_z-2p_z$ zu. Addiert man ihre Wellenfunktionen z.B. ψ_{2p_x} und ψ_{2p_x} , so erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen (ausgedrückt durch $(\psi_{2p_x} + \psi_{2p_x})^2$), wodurch das resultierende Molekülorbital σ bindenden Charakter erhält und energetisch unter die Atomorbitale absinkt. Beim Subtrahieren der ψ -Funktionen entsteht dementsprechend ein energiereicheres „antibindendes“ MO (σ^*). Die beiden $2p_x$ und $2p_y$ Orbitale sind allerdings nicht in Kernverbindungsachse ausgerichtet; ihre Überlappung ist aus diesem Grund etwas geringer und der resultierende Aufspaltungseffekt demzufolge kleiner. Sie ergeben sich zu π und π^* .

Bild 1 zeigt das MO-Schema des NF als Stellvertreter für alle Radikale der V-VII Gruppe. Wie man erkennt, beinhaltet der $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ -Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin. Daraus ergibt sich eine Spinquantenzahl von $S = 1$ bzw. eine Multiplizität von $2S + 1 = 3$. Wegen der symmetrischen Elektronenbesetzung beträgt der Bahndrehimpuls $L = 0$. Der zugehörige Molekülzustand ist also ein $^3\Sigma$ -Zustand. Bei Spinumkehr von einem der π^* -Elektronen reduziert sich der Gesamtspin auf Null; Daraus resultiert ein $^1\Sigma$ -Zustand. Schließlich können sich beide Elektronen nach erfolgter Spinumkehr auch in einem der π^* -Orbitale paaren. Durch diese „doppelt asymmetrische“ Besetzung zweier entarteter Molekülorbitale erhöht sich der Bahndrehimpuls auf $L = 2$. Der sich daraus ergebende $^1\Delta$ -Zustand liegt aber, bedingt durch die Tendenz zur Spinpaarung, energetisch unter dem $^1\Sigma$ -Zustand.

Nun können Elektronen natürlich auch in höherliegende Orbitale angeregt werden. Aus Einelektronentransfers wie $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ ergeben sich weitere Konfigurationen, aus denen wiederum neue Molekülzustände resultieren (vgl. Tabelle 1). Hierfür lassen sich übrigens auch Aussagen bezüglich des Bindungscharakters und damit der relativen Lage der Potentialkurven treffen. So bewirkt beispielsweise ein $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang eine

Übergang	Konfiguration	Molekülzustände
	$(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$	${}^3\Sigma \quad {}^1\Sigma \quad {}^1\Delta$
$\pi^* \rightarrow \sigma^*$	$(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1(\sigma^*)^1$	${}^3\Pi \quad {}^1\Pi$
$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\sigma)^2(\pi)^3(\pi^*)^3$	${}^3\Sigma \quad {}^1\Sigma \quad {}^3\Delta \quad {}^1\Delta$
$\pi \rightarrow \sigma^*$	$(\sigma)^2(\pi)^3(\pi^*)^2(\sigma^*)^1$	${}^5\Pi \quad {}^3\Pi \quad {}^1\Pi \quad {}^3\Phi \quad {}^1\Phi$
$\sigma \rightarrow \pi^*$	$(\sigma)^1(\pi)^4(\pi^*)^3$	${}^3\Pi \quad {}^1\Pi$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$(\sigma)^1(\pi)^4(\pi^*)^2(\sigma^*)^1$	${}^5\Sigma \quad {}^3\Sigma \quad {}^1\Sigma \quad {}^3\Delta \quad {}^1\Delta$
$\pi^* \rightarrow \text{Ion}$	$(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$	${}^2\Pi$

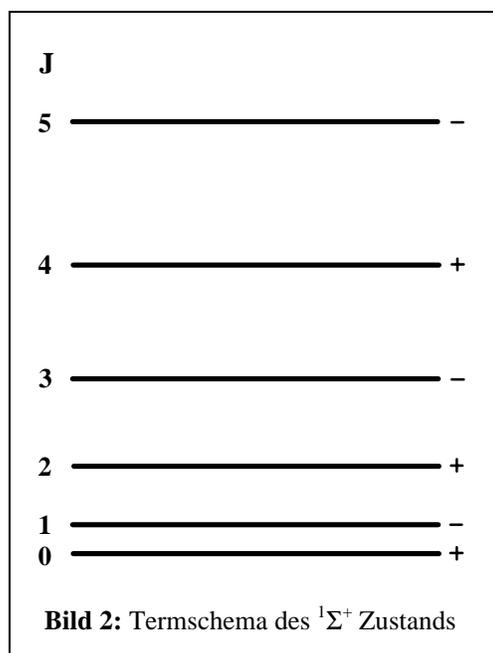
Tabelle 1: Molekülzustände im NF

Bindungsschwächung und damit eine Vergrößerung des Kernabstands; die Potentialkurve des oberen Zustandes ist deswegen nach rechts verschoben. Der umgekehrte Fall ist ebenfalls denkbar, wenngleich er sich nur durch Ionisation erreichen läßt. Rechnungen von Bettendorff [50] bestätigen dies.

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit den für die Chemie besonders interessanten tiefliegenden Molekülzuständen ${}^1\Sigma^+$ und ${}^1\Delta$, die beide aus der energieärmsten Elektronenkonfiguration $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$ herrühren. Daher werden nachfolgend auch nur diese neben dem ${}^3\Sigma^-$ Grundzustand näher beschrieben. Alle Ausführungen beziehen sich jedoch nur auf die jeweiligen Rotationsleitern, deren Kenntnis zum Verständnis der gemessenen Spektren unbedingt erforderlich ist. Die Schwingungsstruktur bzw. die Termwerte der einzelnen Schwingungsniveaus werden für jeden der betrachteten Molekülzustände durch die Gleichung des anharmonischen Oszillators wiedergegeben:

$$G_{(v)} = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (1)$$

Hinsichtlich näherer Erläuterungen hierzu sei auf Herzberg [1] verwiesen.



Der $b^1\Sigma^+$ Zustand:

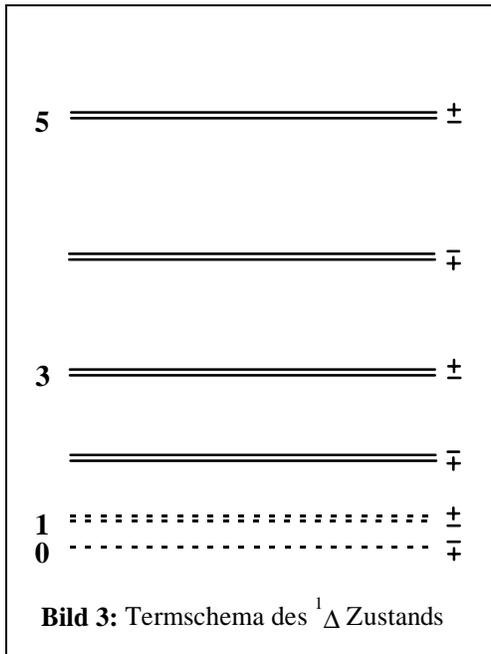
Bedingt durch Abwesenheit von Spin- und Bahndrehimpuls bleiben Kopplungserscheinungen mit der Molekülrotation aus. Die Energieniveaus erfahren daher keinerlei Aufspaltung und lassen sich mit dem Standardformalismus des nicht-starren Rotators beschreiben:

$$F_{(J)} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 + H J^3(J+1)^3 - \dots \quad (2)$$

Aufgrund der in erster Näherung quadratischen J-Abhängigkeit nimmt die Energiedifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Termwerten mit steigendem J rasch zu (vgl. Bild 2). Dabei hat das untere Rotationsniveau Plus-Parität, und die Parität alterniert mit J.

Der $a^1\Delta$ Zustand:

Molekülzustände mit $\Lambda > 0$ zeigen eine Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit der Rotation, wodurch die einzelnen Energieniveaus in eine Plus- und Minuskomponente aufgespalten werden. Dieser als „ Λ -Verdopplung“ bzw. für schwere Moleküle als „ Ω -Verdopplung“ bekannte Effekt zeigt J-Abhängigkeit und nimmt mit erhöhter Rotationsgeschwindigkeit zu. Die Gleichung des nicht-starren Rotators erweitert sich demzufolge u. a. um ein Korrekturglied:



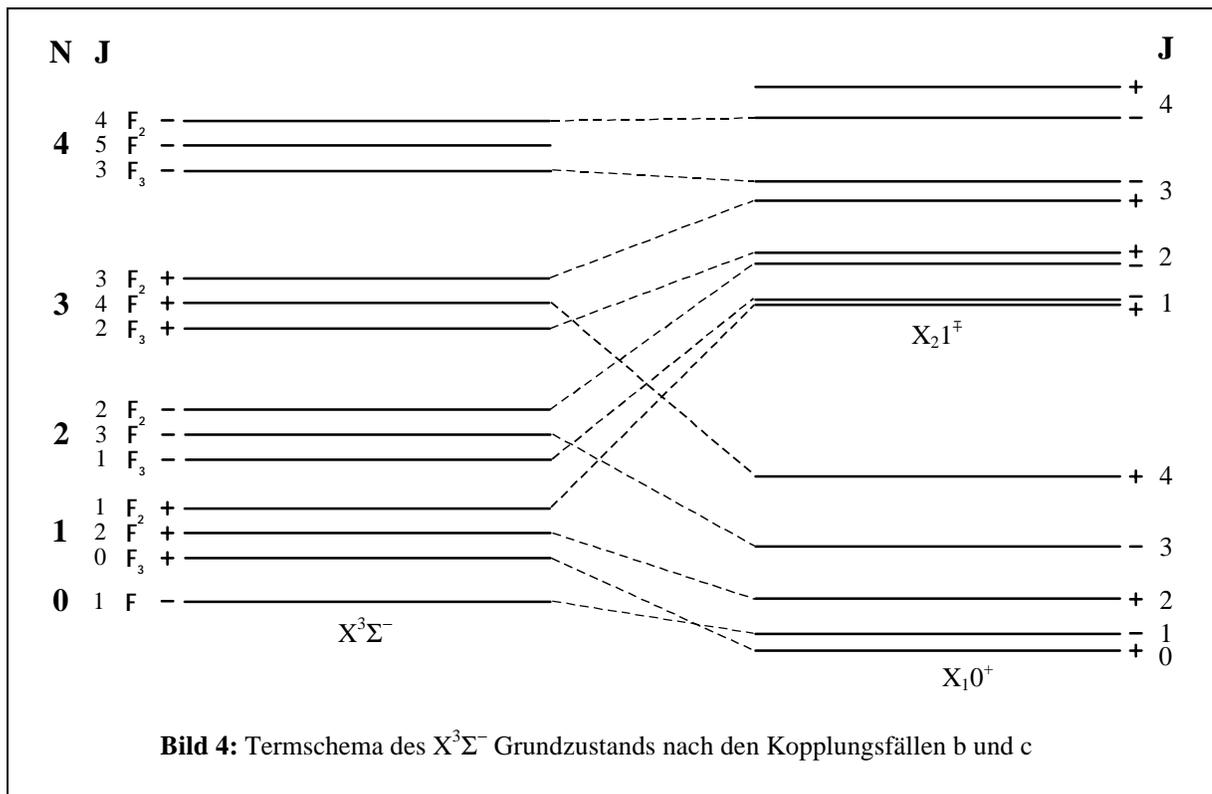
$$F_{f,e}(J) = B[J(J+1) - \Omega^2] - D [J(J+1) - \Omega^2]^2 \quad (3) \\ \pm \frac{1}{2} [q J(J+1) + q_D J^2(J+1)^2]$$

Hierbei wird das f-Niveau als das höherliegende Energieniveau angenommen; der Zusatzterm erhält hierfür ein positives Vorzeichen. Die Paritäten der e- und f-Terme sind immer verschieden und alternieren mit aufsteigenden J-Werten. Für Zustände mit $\Omega > 0$ ist zudem die Einführung von Ω^2 notwendig [1]. Beim Vergleich von Rotationskonstanten ist zu beachten, daß die konstanten Terme mit Ω^2 von manchen Autoren der elektronischen Energie zugeschlagen werden. Dadurch können sich

geringe Differenzen in den Parametern ergeben. Da der Gesamtdrehimpuls nicht kleiner als Omega sein kann, existieren die Rotationsniveaus mit $J < 2$ nur rein rechnerisch. Sie sind in Bild 3 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Normalerweise läßt sich die Λ -Verdopplung nur für Π - (bzw. Zustände mit $\Omega = 1$ nach Kollisionsfall (c)), nicht aber für Δ -Zustände beobachten. Bei Letzteren ist q so klein, daß die Aufspaltung in erster Näherung vernachlässigt werden kann. In Bild 3 ist daher die Differenz der Plus- und Minuskomponenten nur angedeutet, für die nachfolgenden Beschreibungen und Auswertungen werden sie aber als entartet angenommen.

Der $X^3\Sigma^-$ Grundzustand:

Die Struktur des $^3\Sigma^-$ Grundzustands läßt sich durch einen einzigen Beschreibungsformalismus nur unzureichend aufzeigen. Sie hängt vielmehr von den charakteristischen Wechselwirkungserscheinungen innerhalb der jeweiligen Moleküle ab und kann sich in völlig unterschiedlicher Form präsentieren. Eine anschauliche Darstellungsweise gestatten die Hundschen Kopplungsfälle. So kommt es in den Kopplungsfällen (a) und (b), die in erster Linie auf leichte Moleküle zutreffen, zunächst zu einer starken Anbindung des Bahndrehimpulses an die Molekülachse. Durch das elektrostatische Feld zwischen den Atomkernen präzessiert der zugehörige Vektor L sehr schnell um die Kernverbindungsline und induziert ein dazu paralleles Magnetfeld. Hiermit kann nun der Elektronenspin S über sein magnetisches Moment koppeln, was im Fall (a) zum Ausdruck kommt. Die Spin- und Bahndrehimpulsvektoren in Richtung der Molekülachse Σ bzw. Λ können sich additiv oder subtraktiv zu Ω zusammensetzen: $\Omega = |\Lambda + \Sigma|; |\Lambda + \Sigma - 1|; \dots; |\Lambda - \Sigma + 1|; |\Lambda - \Sigma|$. Die Aufspaltung dieser Feinstrukturkomponenten ist in der Regel groß. In Fall (b) tritt der Spin dagegen nicht mit der Kernverbindungsline in Wechselwirkung, sondern koppelt mit dem „Gesamtdrehimpuls ohne Spin“ N. Genau das trifft für $^3\Sigma$ Zustände leichter Moleküle zu, da hier ja, bedingt durch das Fehlen des Bahndrehimpulses, kein zur Mole-



külachse paralleles Magnetfeld vorliegt. Σ -Zustände sind also durch Fall (a) nicht charakterisierbar. Die in ihnen beobachteten Spin-Rotation und Spin-Spin-Kopplung ist im allgemeinen sehr klein ($\approx 1 \text{ cm}^{-1}$) und bewirkt eine geringfügige Aufspaltung der N-Niveaus in ihre Komponenten F_1 (mit $J=N+S$), F_2 ($J=N$) und F_3 ($J=N-S$). Die Energiewerte ergeben sich nach Bollmark [51] zu:

$$F_1(N) = F_2(N) + B(2N+3) - \lambda - \frac{1}{2}\gamma - [(2B - \gamma)^2(N+1)(N+2) + (\lambda - B + \frac{1}{2}\gamma)^2]^{1/2} \quad (4)$$

$$F_2(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 \quad (5)$$

$$F_3(N) = F_2(N) - B(2N-1) - \lambda - \frac{1}{2}\gamma + [(2B - \gamma)^2N(N-1) + (\lambda - B + \frac{1}{2}\gamma)^2]^{1/2} \quad (6)$$

λ beschreibt die Spin-Spin und γ die Spin-Rotations Wechselwirkung. Setzt man sie beide gleich Null, so gilt erwartungsgemäß: $F_1 = F_2 = F_3$. Nach Miller [52] erhält man bessere Ergebnisse, wenn man zusätzlich die Zentrifugaldehnung für Lambda berücksichtigt. In diesem Sinne würde λ in $\lambda_0 + \lambda_D N(N-1)$ für F_3 und $\lambda_0 + \lambda_D(N+1)(N+2)$ für F_1 übergehen.

Schwere Moleküle lassen sich besser durch den Hundschen Kopplungsfall (c) beschreiben, der eine sehr starke Spin-Bahn-Kopplung voraussetzt. Wegen der hohen Abschirmung der Atomkerne durch zahlreiche Elektronenwolken innerer Schalen, treten in Gegensatz zu Fall (a) Spin- und Bahndrehimpuls nicht zuerst mit der Molekülachse, sondern miteinander in Wechselwirkung und bilden erst danach auf selbiger die Resultierende Ω . Λ und Σ sind daher nicht mehr definiert. Obwohl im $^3\Sigma$ -Zustand der Bahndrehimpuls Null beträgt und eine direkte Spin-Bahn-Kopplung somit nicht möglich ist, können Wechselwirkungen mit anderen Molekülzuständen gleicher Ω -Werte z.B. $^3\Pi_0$ eintreten. In die Spin-Spin-Konstante fließt zusätzlich ein Spin-Bahn (Spin-Orbit)-Anteil ein:

$$\lambda = \lambda_{ss} + \lambda_{so} \quad (7)$$

Dieser ist im reinen Fall (b) zwar verschwindend gering, gewinnt mit wachsender Molekülmasse aber zusehends an Bedeutung und übertrifft λ_{ss} schließlich um einige Größenordnungen. λ_{so} ist definiert als die Summe aller Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstanten:

$$\lambda_{so} = \sum \lambda_{iso} = \frac{\langle {}^3\Sigma_0 | \hat{H}_{so} | {}^3\Pi_0 \rangle^2}{2\Delta E} + \frac{\langle {}^3\Sigma_1 | \hat{H}_{so} | {}^3\Pi_1 \rangle^2}{2\Delta E} + \dots \quad (8)$$

Die Energiedifferenz der wechselwirkenden Zustände ΔE ist für schwere Moleküle im allgemeinen kleiner, gleichzeitig wächst der Spin-Bahn-Operator H_{so} , dessen Wert u.a. von relativistischen Effekten abhängt. Durch die große Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung tritt nun eine beträchtliche Aufspaltung des Grundzustands in seine 0^+ und 1^\pm Feinstrukturkomponenten ein, die nach der Fall (c) Nomenklatur auch als $X_1 0^+$ und $X_2 1$ bezeichnet werden. Sie gelten als eigenständige elektronische Energieniveaus, die sich durch die Formeln (2) und (3) beschreiben lassen. Wie Bild 4 erkennen läßt, bilden die Rotationsterme F_2 und F_3 den $X_2 1$ -Zustand, während F_1 zu $X_1 0^+$ wird. Die einzige Ausnahme stellt $F_3(N=1)$; er ergibt sich zu $X_1 0^+$ mit $J=0$ (vgl. Kapitel 2.4).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Hundschen Kopplungsfälle zwar individuelle Betrachtungsweisen darstellen, der Übergang zwischen ihnen aber fließend verläuft. Eine eindeutige Unterscheidung der V-VII Moleküle nach Fall (a) und (c) hängt daher von subjektiven Bewertungskriterien ab und ist rein willkürlich. Dementsprechend lassen sich die ${}^3\Sigma^-$ Grundzustände der gesamten Molekülgruppe prinzipiell mit beiden Formalismen beschreiben. So sind weit auseinanderliegende $X_1 0^+$ und $X_1 1$ Zustände genauso gut als ein ${}^3\Sigma$ mit großer λ -Konstante zu deuten. Umgekehrt könnte der ${}^3\Sigma^-$ Grundzustand auch für sehr leichte Moleküle als getrennte $X_2 1$ und $X_1 0^+$ Komponenten mit sehr kleinem T_0 und großem q -Wert interpretiert werden. Alle Parameter von Fall (b) und (c) sind ineinander überführbar. So gilt z.B.:

$$T_0 \approx 2\lambda; \quad (B_0+B_1)/2 \approx B_\Sigma; \quad qN(N+1) + q_D N^2(N+1)^2 = F_3(N-1) - F_2(N) \quad (9-11)$$

In der Literatur existiert ebenfalls keine (per Definition) festgelegte Grenze. Bei Energiedifferenzen der Feinstruktur-niveaus von kleiner 100 cm^{-1} werden in aller Regel Konstanten nach Fall (b) angegeben, während oberhalb von 2000 cm^{-1} fast immer nach Fall (c) ausgewertet wird.

Nach Berechnungen von Wayne und Colbourn [53] heben sich Spin-Bahn-Kopplungen des Grundzustands mit den ${}^1\Pi$ und ${}^3\Pi$ -Niveaus größtenteils gegenseitig auf. In den von ihnen untersuchten leichten Molekülen (NF, NCl, NH, PH und PF) kommt es vornehmlich zu einer ${}^3\Sigma^- - {}^1\Sigma^+$ Wechselwirkung. Da nur Zustände mit identischen Omega miteinander wechselwirken, bleibt die ${}^3\Sigma_1$ Komponente unbeeinflusst, während sich ${}^3\Sigma_{0+}$ und ${}^1\Sigma^+$ gegenseitig abstoßen. Die Aufspaltung des Grundzustands und die damit verknüpfte Energieanhebung des in Kapitel 2.1 beschriebenen ${}^1\Sigma^+$ Niveaus sind in ihrem Betrag gleich. Um dies auch für die schweren Moleküle zu prüfen, wurden in Kapitel 8 bzw. 10 die jeweiligen T_0 -Werte für ${}^3\Sigma^-(X_2 1) {}^1\Sigma^+$ und ${}^1\Delta$ ins Verhältnis gesetzt und miteinander verglichen.

2.2 Linienintensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Intensität von Spektrallinien in Emission ist definiert als die von einer Lichtquelle abgegebene Energie pro Zeiteinheit (Sekunde) im entsprechenden Wellenlängenbereich:

$$I_{ul} = N_u h c \nu_{ul} A_{ul} \quad (12)$$

I_{ul} beschreibt die Intensität eines elektronischen Übergangs **upper** \rightarrow **lower**, wobei N_u die Teilchenzahl im angeregten Zustand **u** und das Produkt $h c \nu_{ul}$ die Energie eines emittierten Photons darstellt. Der Einsteinkoeffizient A_{ul} steht für die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. den Anteil von angeregten Molekülen, die je Sekunde in den unteren Zustand emittieren; er ist in einem 2-Zustandssystem reziprok proportional zur Lebensdauer ($A_{ul} \sim 1/\tau$). Es gilt jedoch zu bedenken, daß N_u durch ein dynamisches Gleichgewicht aus Anregungs- und Emissionsrate bestimmt wird. So kann es z.B. vorkommen, daß bei einer kleinen Anregungsrate, die ihrerseits wiederum aus experimentellen Gegebenheiten wie abs. Teilchenzahl oder Entladespannung hervorgeht, nur verhältnismäßig wenig Moleküle im oberen Zustand existieren. Nimmt man unter diesen Bedingungen einen geringeren Einsteinkoeffizienten an, so könnten sich dementsprechend größere Konzentrationen aufbauen; die Emissionsrate (abs. Zahl emittierter Lichtquanten je Sekunde) bliebe in erster Näherung gleich und die Intensität wäre damit weitgehend unabhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit. Aus diesem Grund lassen sich auch Systeme z.B. ${}^1\Delta \rightarrow {}^3\Sigma$ des Sauerstoffs von sehr hoher Lebensdauer (ca. 1 Stunde) problemlos messen. Erst wenn die Anregungsrate sich der Sättigungsgrenze nähert (fast 100% der Teilchen befinden sich im oberen Energiezustand), verhalten sich I_{ul} und A_{ul} nahezu proportional zueinander. Die Übergangswahrscheinlichkeit selbst ist definiert als:

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4 \nu_{ul}^3}{3h} |\mu|^2 \quad (13)$$

Das Übergangsmoment μ setzt sich aus einem elektrischen und vibronischen Bestandteil zusammen:

$$\mu = \mu_e \int \psi_v' \psi_v'' \, dr \quad (14)$$

Der zweite Faktor, das sogenannte Überlappungsintegral, bestimmt somit das Intensitätsverhältnis verschiedener Schwingungsbanden (Allerdings muß auch hierbei noch ein temperaturabhängiges Besetzungsverhältnis berücksichtigt werden.). μ_e , das Übergangsmoment für elektrische Dipolstrahlung, ergibt sich aus den beiden Eigenfunktionen der betrachteten Zustände, die über den Operator R miteinander verknüpft sind:

$$\mu_e = \langle \psi | R | \psi^* \rangle \quad (15)$$

Ob der elektrische Dipoloperator R und damit μ_e zu Null wird, geht aus den Auswahlregeln hervor (vgl. Tabelle 2); der Übergang gilt dann als verboten. Demnach wären allerdings die in dieser Arbeit behandelten Systeme ${}^1\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ und ${}^1\Delta \rightarrow {}^3\Sigma$ beide spinverboten (letzterer obendrein noch „bahndrehimpulsverboten“) und somit experimentell nicht charakterisierbar. Dazu ist zu sagen, daß Auswahlregeln nur dann streng eingehalten werden, wenn sie sich auf die reinen, durch die Nomenklatur festgesetzten Zustände beziehen.

Kopplungsfall (b)	Kopplungsfall (c)
$\Delta J = 0, \pm 1$ $+ \leftrightarrow -$ $\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad \Delta S = 0$ $\Delta N = 0, \pm 1$ $\Delta N = \pm 1 \text{ für } \Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $+ \leftrightarrow -$ $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ $\Delta J = \pm 1 \text{ für } \Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$

Tabelle 2: Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung

Wie schon erwähnt, treten aber insbesondere bei schweren Teilchen unterschiedliche Molekülzustände bzw. deren Wellenfunktionen miteinander in Wechselwirkung und vermischen bis zu einem gewissen Grad ihre Eigenschaften. Durch Spin-Bahn-Kopplung vom $^1\Sigma^+$ mit $^3\Sigma^-$ (s.o.) erhält der Grundzustand vom $^1\Sigma$ Zustand partiellen Singulettcharakter und verleiht ihm seinerseits Tripletteigenschaften. Demzufolge wird das Interkombinationsverbot gelockert, und der Übergang gewinnt spürbar an Intensität.

Die aus der Störungstheorie abgeleiteten Wellenfunktionen der gemischten Elektronenzustände [54] ergeben sich zu:

$$\text{Unterer Zustand: } \psi = \psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots = \psi_0 + \sum c_i\psi_i \quad (16a)$$

$$\text{Oberer Zustand: } \psi' = \psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots = \psi_0 + \sum c_k\psi_k \quad (16b)$$

ψ_0 und ψ'_0 sind die Eigenfunktionen der reinen Elektronenzustände, zwischen denen ein Übergang stattfindet. Alle Eigenfunktionen der störenden Zustände werden mit ψ_i bzw. ψ_k bezeichnet. Das Ausmaß der jeweiligen Störungen spiegelt sich in den Koeffizienten c_i und c_k wider:

$$c_i = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{sol}} | \psi_i \rangle}{\Delta E} \quad c_k = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}_{\text{sol}} | \psi_k \rangle}{\Delta E} \quad (17a-b)$$

Das Übergangsmoment für elektrische Dipolstrahlung μ_e nimmt dann folgende Form an:

$$\mu_e = \langle \psi_0 | R | \psi_0 \rangle + \sum c_i \langle \psi_i | R | \psi_0 \rangle + \sum c_k \langle \psi_0 | R | \psi_k \rangle + \sum \sum c_i c_k \langle \psi_i | R | \psi_k \rangle \quad (18)$$

Da ψ_0 aber im Regelfall immer noch den dominanten Anteil ausmacht, sind die Verbote auch weiterhin bis zu einem gewissen Grad wirksam. Dies zeigt sich gegenüber einem voll erlaubten Übergang in einer vergleichsweise kleinen Übergangswahrscheinlichkeit bzw. langen Lebensdauer. Letztere liegt für schwere Moleküle typischerweise im Mikro- bis Millisekundenbereich und steigt bei leichteren, insbesondere homonuklearen Spezies bis auf mehrere Sekunden oder Minuten.

2.3 Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

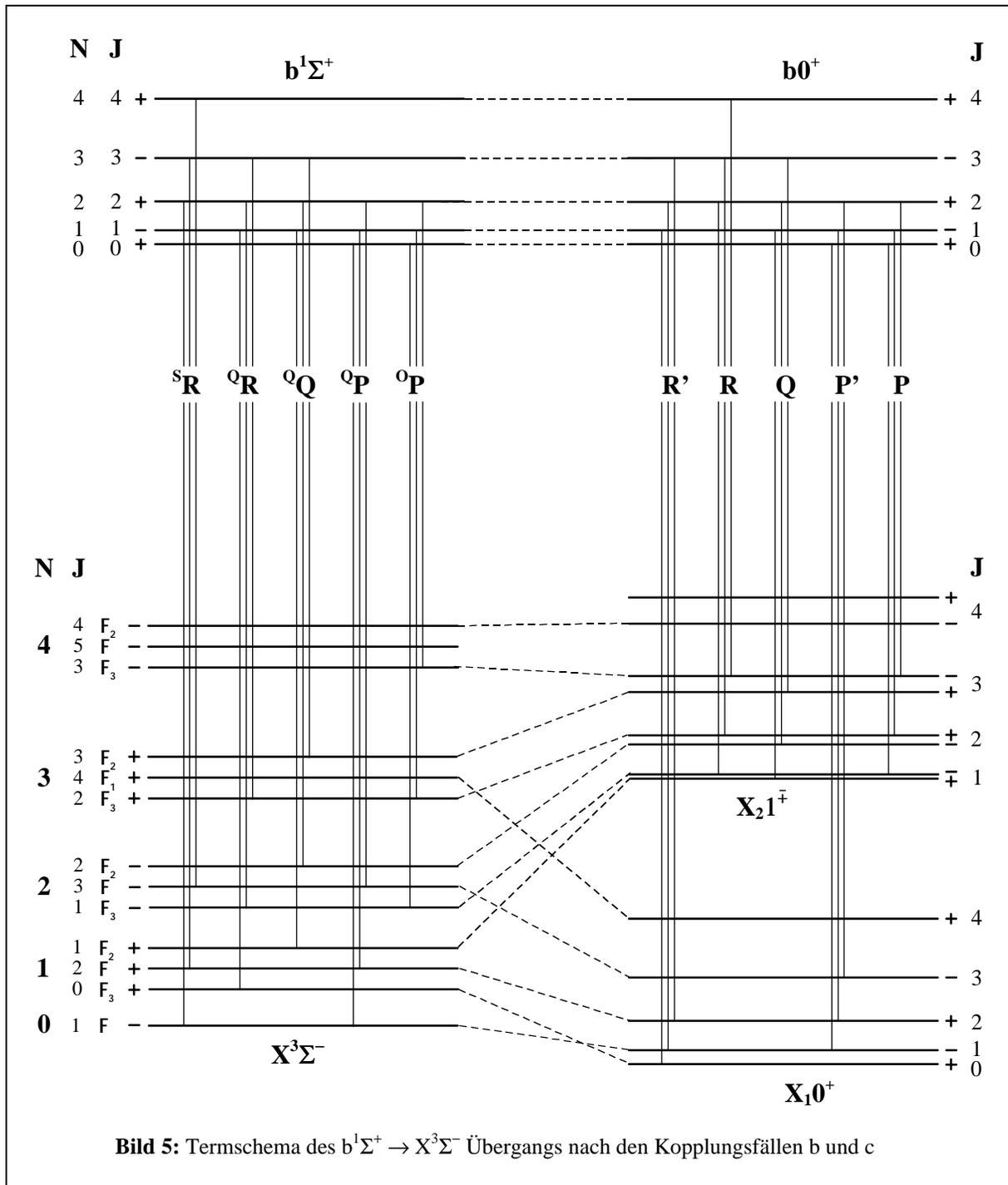


Bild 5: Termschema des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs nach den Kopplungsfällen b und c

Betrachtet man den $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergang für leichte Moleküle, so treten die Charakteristika des Kopplungsfalls (b) in den Vordergrund. Dies äußert sich im Spektrum durch fünf dicht beieinanderliegende Zweige, von denen zwei (sR und oP) stark aufgefächert sind und mit Linienabständen von $4B$ ($B \approx \frac{1}{2}B_0 + \frac{1}{2}B_0$) rasch auseinanderlaufen. Ihre Intensität fällt gegenüber den anderen drei Zweigen bei kleiner Spin-Bahn-Kopplung sehr gering aus, zumal sich die Quantenzahl N um zwei ändert und damit gegen die entsprechende Auswahlregel $\Delta N = 0, \pm 1$ verstößt. Mit wachsender λ -Konstante verliert dieses Verbot allerdings mehr und mehr seine Relevanz, wodurch ihre Intensität steigt (vgl. Kapitel 11). Im Fall (c), also bei schweren Molekülen mit großer Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands, findet man zwei separate Systeme $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_10^+$ und $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_21^+$. Die zugehörigen

gen Übergangsmomente (man spricht in diesem Zusammenhang auch vom parallelen und senkrechten Übergangsmoment) bestimmen das innerhalb der untersuchten Molekülgruppe stark wechselnde Intensitätsverhältnis beider Übergänge. Dabei entsprechen die beiden R'- und P'-Zweige des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems den $^S R$ - und $^O P$ -Zweigen. In gleicher Weise korrelieren die P-, Q- und R-Zweige der $b0^+ \rightarrow X_21$ Emission den Gegenstücken von Fall (b) $^O P$, $^O Q$ und $^O R$. Die einzige Ausnahme stellt die erste Q_R -Linie dar; sie geht in die erste Linie des R'-Zweiges über.

Die absoluten Intensitäten der einzelnen Rotationslinien erhält man durch Kombination von Gleichung (12) und (13) unter Berücksichtigung der jeweiligen Besetzungsverhältnisse:

$$I_{ul} = \frac{64\pi^4 v_{ul}^4 c N_u}{3Q_r} |\mu|^2 e^{-\frac{F(J)hc}{kT}} \quad (19)$$

Das Produkt aus Boltzmannfaktor und statistischem Gewicht (dieses ist im J-abhängigen Teil des Dipolmoments μ enthalten) gibt das Besetzungsverhältnis eines beliebigen Rotationstermes im Vergleich zum untersten Rotationsniveau ($J = 0$ für den $b0^+$) des angeregten Elektronenzustands an. Um nun aber die einzelnen relativen Besetzungszahlen auf die Gesamtheit aller Rotationsniveaus zu beziehen, muß durch die Zustandssumme Q_r geteilt werden. In Verbindung mit N_u (Gesamtzahl aller Moleküle im untersten Schwingungsniveau des $b0^+$ Zustands) ergibt sich schließlich die absolute Besetzungszahl bzw. Intensität. Letztere läßt sich alternativ zu (20) auch folgendermaßen formulieren:

$$I_{ul} = \frac{2Cv_{ul}^4}{Q_r} S_J e^{-\frac{F(J)hc}{kT}} \quad (20)$$

Der Hoelnl-London-Faktor S_J stellt nun den J-abhängigen Teil des Dipolmomentes dar; er ändert sich für die verschiedenen Zweige. Der J-unabhängige Bestandteil ist hingegen in C mitberücksichtigt. C ist allerdings nicht temperaturunabhängig, da sich mit T natürlich auch das Besetzungsverhältnis der Schwingungsniveaus und damit N_u ändert (Ansonsten müßte man N_u auf alle Schwingungsniveaus des $b0^+$ Zustands beziehen und in Q_r sämtliche zugehörigen Rotationsterme berücksichtigen).

Die Hoelnl-London-Faktoren der einzelnen Zweige des $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergangs lauten [55]:

$$^S R = [C_{(J)} (J+1)^{1/2} \mu_{par} - S_{(J)} J^{1/2} \mu_{senk}]^2 \quad (21a)$$

$$^O R = [S_{(J)} (J+1)^{1/2} \mu_{par} + C_{(J)} J^{1/2} \mu_{senk}]^2 \quad (21b)$$

$$^O Q = (2J+1) \mu_{senk}^2 \quad (21c)$$

$$^O P = [C_{(J)} J^{1/2} \mu_{par} + S_{(J)} (J+1)^{1/2} \mu_{senk}]^2 \quad (21d)$$

$$^O P = [S_{(J)} J^{1/2} \mu_{par} - C_{(J)} (J+1)^{1/2} \mu_{senk}]^2 \quad (21e)$$

$$C_{(J)} = \{[F_2(J) - F_1(J) - 4D'' J(J+1)] / [F_3(J) - F_1(J)]\}^{1/2} \quad (22a)$$

$$S_{(J)} = \{[F_3(J) - F_2(J) + 4D'' J(J+1)] / [F_3(J) - F_1(J)]\}^{1/2} \quad (22b)$$

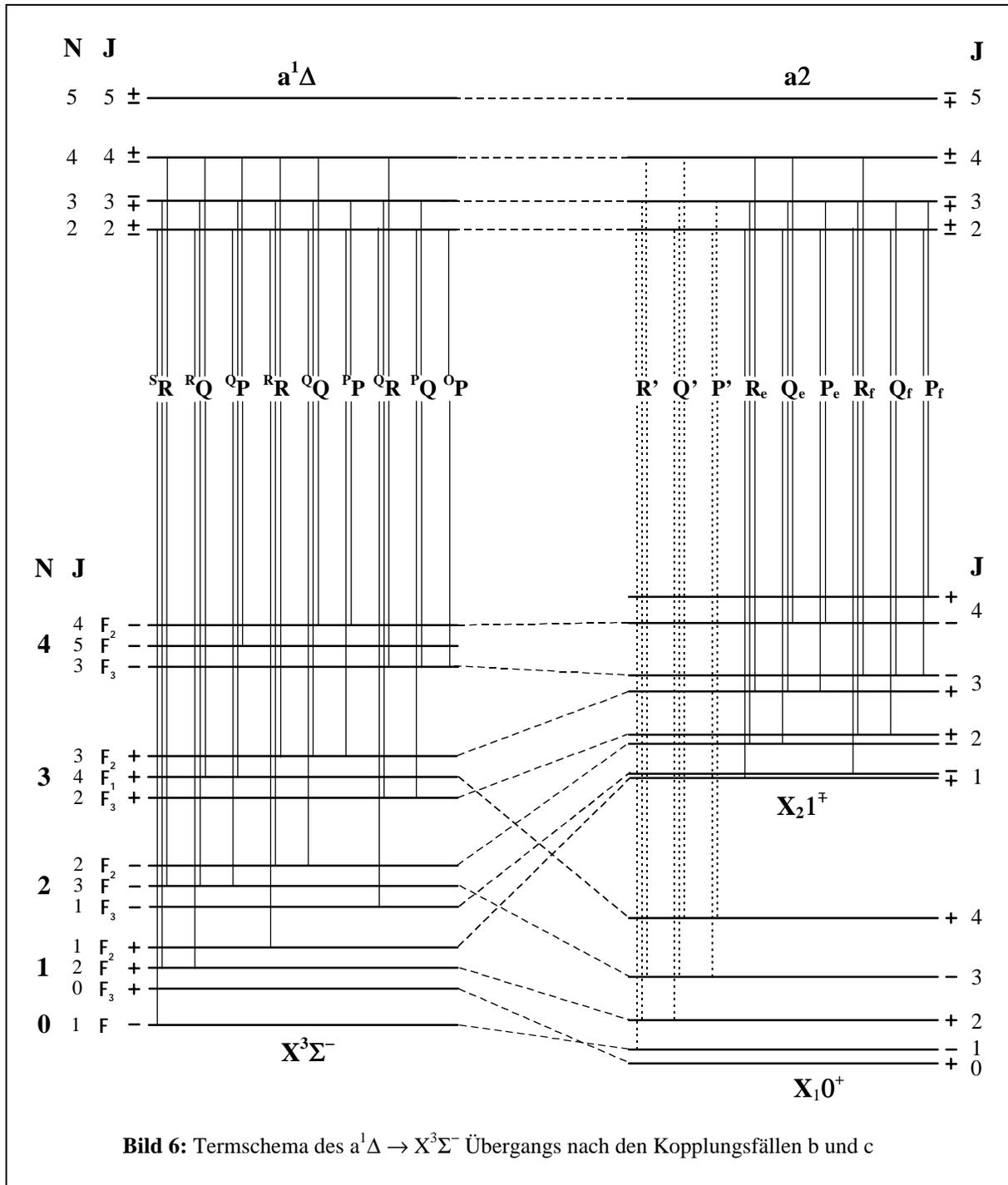
$$\text{mit } C_{(J)}^2 + S_{(J)}^2 = 1 \quad (22c)$$

Für Fall (c) lassen sich die Hoelnl-London-Faktoren folgendermaßen wiedergeben [1]:

$$R' = J; \quad P' = J+1; \quad R = \frac{1}{4} J; \quad Q = \frac{1}{4} (2J+1); \quad P = \frac{1}{4} (J+1) \quad (23a-e)$$

Es gilt allerdings zu bedenken, daß sich die fünf Zweige auf zwei Elektronenzustände mit unterschiedlichen Übergangsmomenten μ_e aufteilen. Die H.L.-Faktoren geben daher nur innerhalb des betrachteten Übergangs das richtige Intensitätsverhältnis an.

2.4 Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang



Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang setzt sich nach der Betrachtungsweise des Hundschen Kopplungsfalls (b) aus neun Zweigen zusammen. Die vier im Gegensatz zur $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Emission zusätzlich auftretenden Linienscharen (RQ , RR , PQ und PP) resultieren aus der Tatsache, daß nun jedes Rotationsniveau des oberen Zustands aus zwei nahezu entarteten Komponenten mit Plus- und Minusparität besteht. Das Paritätsverbot (vgl. Tabelle 2) verliert dadurch indirekt seine Gültigkeit. Abgesehen von den vier neuen Zweigen, deren Linienabstände in erster Näherung $2B$ betragen, sind die Spektren beider Übergänge sehr ähnlich (vgl. Kapitel 11). Dabei ist allerdings noch zu beachten, daß die erste Linie des

^QR- und ^QQ-Zweiges bzw. die ersten beiden Linien der ^QP- und ^OP-Zweige fehlen, da ja die Rotationsniveaus mit J = 0 sowie J = 1 im ¹Δ-Zustand nicht existieren.

Die Hoenl-London-Faktoren nehmen für den ¹Δ → ³Σ⁻ Übergang folgende Form an [56]:

$${}^S R = S_{(J)}^2 [(J+2)(J+3) / 2(J+1)] \{1 - \sigma(J+1) + \rho(C_{(J)} / S_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24a)$$

$${}^R Q = S_{(J)}^2 [(J-1)(J+2)(2J+1) / 2J(J+1)] \{1 + \rho(C_{(J)} / S_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24b)$$

$${}^Q P = S_{(J)}^2 [(J-2)(J-1) / 2J] \{1 + \sigma(J+1) + \rho(C_{(J)} / S_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24c)$$

$${}^R R = [(J+2)(J+3) / 2(J+1)] \{1 - \sigma(J+1)\}^2 \quad (24d)$$

$${}^Q Q = (J-1)(J+2)(2J+1) / 2J(J+1) \quad (24e)$$

$${}^P P = [(J-2)(J-1) / 2J] \{1 + \sigma J\}^2 \quad (24f)$$

$${}^Q R = C_{(J)}^2 [(J+2)(J+3) / 2(J+1)] \{1 - \sigma(J+1) - \rho(S_{(J)} / C_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24g)$$

$${}^P Q = C_{(J)}^2 [(J-1)(J+2)(2J+1) / 2J(J+1)] \{1 - \rho(S_{(J)} / C_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24h)$$

$${}^O P = C_{(J)}^2 [(J-2)(J-1) / 2J] \{1 + \sigma J - \rho(S_{(J)} / C_{(J)}) [J(J+1)]^{1/2}\}^2 \quad (24i)$$

σ und ρ stellen rovibronische Korrekturparameter dar, die sich aus ab initio Kalkulationen ergeben. Allerdings existieren in der Literatur diesbezüglich nur sehr wenige zuverlässige Berechnungen, so daß die beiden molekülspezifischen Konstanten eher als empirisch anzusehen sind. Vernachlässigt man sie in erster Näherung, dann reduzieren sich die Formeln der Rotationslinienstärken (24a-i) um den in geschweiften Klammern {...} angegebenen Term.

Mit wachsender Spin-Bahn-Aufspaltung senken sich die F₁-Niveaus in zunehmendem Maße ab, wodurch die Differenz F₃(J) – F₂(J) gegenüber F₃(J) – F₁(J) vernachlässigbar klein wird und S_(J) (vgl. 22b) gegen Null strebt. Infolgedessen schwindet die Intensität der Zweige ^SR, ^RQ und ^QP, bis sie schließlich im Spektrum nicht mehr sichtbar sind. Das diesen drei Zweigen entsprechende a₂ → X₁0⁺ System ist nach Kopplungsfall (c) verboten, da sich Omega um zwei Einheiten ändert. Es ist daher in Bild 6 auch nur als gestrichelte Linienform angedeutet. Der a₂ → X₂1 Übergang besteht dagegen aus sechs Zweigen, von denen bisweilen lediglich drei im Spektrum wiederzufinden sind. Dies liegt aber nicht etwa an stark unterschiedlichen Intensitäten, sondern hängt mit Überlagerungsercheinungen infolge geringer Ω-Verdopplung bzw. schlechter Auflösung zusammen. Die drei P-, Q- und R-Zweige trennen sich dann erst bei höheren J-Werten in ihre e- und f-Komponenten auf. Ihre H.-L.-Faktoren lauten [1]:

$$P_e = P_f = (J-2)(J-1) / 4J \quad (25a)$$

$$Q_e = Q_f = (J+2)(J-1)(2J+1) / 4[J(J+1)] \quad (25b)$$

$$R_e = R_f = (J+3)(J+2) / 4(J+1) \quad (25c)$$

Man kann leicht zeigen, daß sich diese H.-L.-Faktoren, abgesehen von einer Proportionalitätskonstante 1/2, auch aus den Gleichungen (24d-i) herleiten lassen, unter der Bedingung daß σ und ρ vernachlässigt werden und C_(J) den Wert Eins annimmt, was ja bei großer Feinstrukturaufspaltung auch zutrifft. Der Faktor 1/2 rührt von unterschiedlichen elektrischen Übergangsdipolmomenten her, hat aber keinen Einfluß auf das relative Intensitätsverhältnis der Zweige untereinander. Letzteres läßt sich also auch für extrem starke Spin-Bahn-Kopplungen nach dem Formalismus von Fall (b) korrekt wiedergeben. Umgekehrt allerdings eignet sich die Betrachtungsweise des Falles (c) kaum zur Bestimmung der Linienstärken für geringe Aufspaltungen. Die Gleichungen (25a-c) stellen wie gesagt nur Spezialfälle von (24d-i) für große λ-Werte dar; die ^SR-, ^RQ- und ^QP-Zweige bleiben darüber hinaus immer unberücksichtigt.

3. Experimentelle Methoden

Alle Fluoreszenzspektren, deren Auswertung im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz war, wurden mit einem FTIR-Interferometer IFS 120 HR der Firma Bruker bzw. der zugehörigen Computersoftware OPUS aufgenommen. Je nach beobachteten Spektralbereich kamen insgesamt vier verschiedene Detektoren zum Einsatz. Für Wellenzahlen oberhalb von 14000 cm^{-1} standen zwei Photomultiplier mit Kathoden aus Bialkali (R 4332) bzw. Multialkali (R 928) zur Verfügung, von denen ersterer ab etwa 20000 cm^{-1} geringfügig bessere Ergebnisse lieferte. Der infrarote Bereich zwischen 5900 cm^{-1} und 14000 cm^{-1} wurde durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germaniumdetektor (Applied Detector Corp., Modell 403 S) abgedeckt. Zur Registrierung der energieärmsten Strahlung, also 6000 cm^{-1} und weniger, fand ein ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlter Indiumantimoniddetektor (Cincinnati Electronics, Modell IDH-104-D3) Verwendung.

Auch die Wahl des Beamsplitters richtete sich im Wesentlichen nach dem jeweiligen Wellenzahlenbereich. Zur Disposition standen hier ein NIR-Quarz A1 (Typ T 402), ein VIS-Quarz A30 (Typ IT 501/2) bzw. ein UV-Quarz A8 (Type T 601).

Die Benutzung des Filtertyps war unterschiedlich und wurde sorgfältig auf das zu messende Spektrum abgestimmt. Generell ist hierzu zu sagen, daß stets versucht werden sollte, möglichst viel Fremdsignal vom Detektor fernzuhalten, um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. In vielen Fällen brachte daher erst eine Kombination mehrerer Filter ein zufriedenstellendes Ergebnis. So mußte z.B. für die Aufnahme des B-X Übergangs von AsI neben einem Longpassfilter zur Minimierung der He/Ne-Linie des im FTIR befindlichen Lasers bei ca. 15800 cm^{-1} noch ein Shortpassfilter (Type SWP 1260) integriert werden, um die extrem starke Jod-Atomlinie bei ca. 7500 cm^{-1} zu unterdrücken. Schließlich wurde noch ein Shortpassfilter (Typ LS 1000) beigefügt, um störende Kontinuumstrahlung unterhalb von 10000 cm^{-1} abzuschwächen.

Die Auflösung der aufgezeichneten Spektren reichte von 2 cm^{-1} bis $0,01\text{ cm}^{-1}$. Letztere kam jedoch nur in Ausnahmefällen zur Anwendung (z.B. B-X Übergang von AsBr), da bei Werten unterhalb von $0,02\text{ cm}^{-1}$ nur noch einseitige Interferogramme gemessen werden können. Dadurch treten insbesondere bei schwachen Signalen bisweilen Fehler in der Phasenkorrektur der Interferogramme auf, die sich im Spektrum als asymmetrische Linienformen widerspiegeln. Zudem macht sich bei zunehmenden Wellenzahlen die Doppler-Verbreiterung der einzelnen Linien immer stärker bemerkbar und setzt somit die Mindestgröße realisierbarer Auflösungen fest. Sie berechnet sich durch die Gleichung:

$$\Delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \nu \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (26)$$

Leichte Moleküle sind von dem Doppler-Effekt besonders stark betroffen. So beträgt z. B. die Dopplerbreite für den B-X Übergang des PH bei ca. 14350 cm^{-1} immerhin schon $0,032\text{ cm}^{-1}$ ($T = 300\text{ K}$). Bei den meisten der zeitaufwendigeren, hochauflösenden Messungen wurde unter Vakuum gearbeitet, mit der Absicht, Kalibrierungsfehler durch erhöhte Laufzeiten des Lichts im Medium zu vermeiden. Hierzu wurde der Innenraum des FTIR-Spektrometers mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Die über das Programm OPUS am Gerät einstellbare Blende richtete sich nach der Auflösung und schwankte zwischen 1 mm und 8 mm .

Zur Erzeugung und Anregung der einzelnen Radikale kamen insgesamt drei vom Prinzip her unterschiedliche Methoden zum Tragen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Kernstück dieser Methoden war jeweils ein Strömungsrohr mit nachfolgender

Pumpkombination, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Typ DUO 030 A) und einer Wälzkolbenpumpe (Typ WKP 250 SP). Bei optimal abgedichteter Apparatur ließen sich damit Drücke von $< 10^{-3}$ mbar erzeugen. Die im Strömungsrohr stattfindende Anregung geschah entweder durch Hochspannungsentladung, Mikrowellenentladung, durch chemische Reaktion oder durch Energieübertragung von metastabilen Singulett-Sauerstoffmolekülen. Alle für die Messungen benötigten Gase, also Ar, He, O₂, NF₃, H₂, D₂, F₂, Cl₂, PH₃ und AsH₃, stammten aus handelsüblichen Gasflaschen und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1 Hochspannungsentladung

Die Experimente mit einer Hochspannungsentladung wurden in einem Glasrohr (Länge: 70 cm, Durchmesser: 4 cm) durchgeführt, an dessen Enden je nach Wellenzahlenbereich entweder Quarzglas- oder Infrasilfenster befestigt worden waren. Um zu verhindern, daß sich auf ihrer Oberfläche während der Messung Ablagerungen durch verdampfendes Metall oder Stäube bildeten, wurde mit Argon oder Helium ein schwacher Gegenstrom direkt vor den Fenstern erzeugt. Die beiden innerhalb des Systems befindlichen zylindrischen Hohlelektroden (Länge: 70 cm, Durchmesser: 4 cm, Wanddicke: 5 mm) bestanden aus Aluminium und waren nach unten hin geöffnet. Andere, ebenfalls getestete Elektroden aus Stahl erwiesen sich durch ihr höheres Gewicht als unpraktischer, hatten jedoch keinen nennenswerten Einfluß auf die Signalstärke.

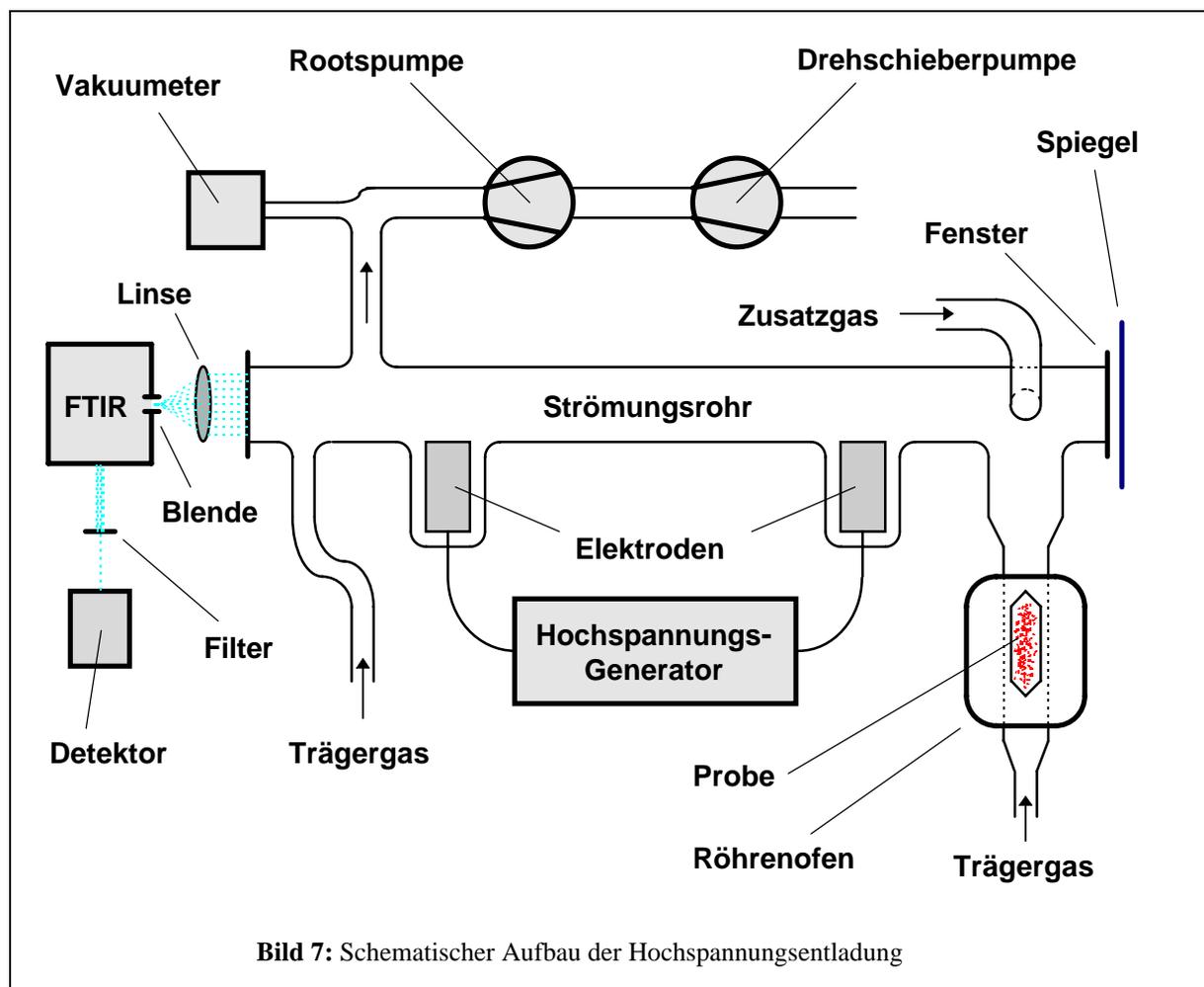


Bild 7: Schematischer Aufbau der Hochspannungsentladung

Das von den angeregten Molekülen emittierte Licht wurde über eine Linse auf die Blende des FTIR fokussiert. Dabei gelang es mit Hilfe eines verstellbaren Spiegels am gegenüberliegenden Ende des Rohres, die Strahlung um 10-30 Prozent zu verstärken.

Die Hochspannungsentladung erwies sich in erster Linie bezüglich der b-X Übergänge der Hydride als geeignetste Methode. Zur Erzeugung von PH bzw. AsH dienten die entsprechenden gasförmigen Wasserstoffverbindungen Phosphin und Arsin, die zunächst über ein T-Stück mit Helium gemischt und dann in das System eingelassen wurden (Zusatzgas in Bild 7). Der Ofen sowie das Probenröhrchen waren bei diesem Versuch nicht von Nöten; der dazugehörige Einlaß wurde mit einem Blindstopfen verschlossen. Im Inneren des Strömungsrohrs herrschte ein Gesamtdruck von 0,5 mbar (PH) bzw. 0,85 mbar (AsH), wobei die Gasmischungen immer etwa zu 90 % aus dem Trägergas He und zu ca. 10 % aus PH₃ bzw. AsH₃ bestanden. Für die Messung der a-X Systeme entpuppte sich die beschriebene Vorgehensweise als weitgehend unbrauchbar. Ebenso scheiterte bislang die entsprechende Durchführung mit SbH₃ und BiH₃, da beide Verbindungen sehr instabil und daher nicht in Gasflaschen erhältlich sind. Zumindest Stibin läßt sich aber präparativ darstellen und ist unter Stickstoffkühlung einige Zeit haltbar.

Die Anregung von Bismuthydrid vollzog sich auf anderem Wege. Elementares Bismut wurde in das Probenröhrchen gefüllt und bei einer Temperatur von 820°C unter Argonfluß verdampft. Als Zusatzgas kam diesmal eine Mischung aus Wasserstoff (Deuterium) und Argon zum Einsatz. Bemerkenswert ist, daß nicht nur der b-X sondern auch der a-X Übergang mit ausreichender Intensität auftritt. Allerdings offenbarte sich diese Methode für die leichteren Hydride und Deuteride als wenig effektiv.

Schließlich eignete sich die Hochspannungsentladung auch für die b-X Systeme der beiden Phosphorhalogenide PCl und PBr. Hierzu wurden die entsprechenden Trihalogenide, die bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegen, in einen kleinen Glasbehälter mit Young-Hahn gefüllt und über ein T-Stück von hinten in das Strömungsrohr eingelassen. Da PBr₃ und insbesondere PCl₃ schon recht hohe Dampfdrücke besitzen, konnte auf eine Erwärmung verzichtet werden. Es erwies sich sogar als zweckmäßig, mit einer Trokaneis/Methanol-Mischung zu arbeiten, die auf ca. -30°C eingestellt war, um so einen gleichmäßigeren Gasfluß zu gewährleisten. Als Misch- bzw. Trägergas fungierte an dem zweiten Eingang des T-Stücks Helium; beide Gase zusammen erreichten während der Messung einen Gesamtdruck im System von fast vier mbar. Eine zusätzliche Beigabe von Wasserstoff über die andere Öffnung des Strömungsrohrs führte nicht zu der erhofften Resultatsverbesserung und wurde deshalb wieder eingestellt. Die b-X Übergänge der schwereren Halogenide, also PI, AsX und SbX, ließen sich mit diesem Verfahren bisher nicht nachweisen. Erst für die Bismuthalogenide stellt die Hochspannungsentladung wieder die Methode der Wahl dar [57].

Zur Optimierung der Linien- bzw. Bandenintensität konnten neben optischen Einstellungen (Blende, Filter, Justierung der Linse und Detektor, Beamsplitter usw.) im wesentlichen drei Parameter verändert werden: Die Entladungsspannung, die Temperatur der Probe sowie die Stärke des Trägergasstromes. Die Entladungsspannung variierte zwischen 1,3 KV (PCI) und 7 KV (AsH), je nachdem welches System untersucht wurde. Dabei zeigte sich, daß mit steigender Spannung bzw. Strom zwar einerseits die zu messenden Signale zunehmen, andererseits aber auch verstärkt Atomlinien von z.B. Argon oder Bismuth auftreten, die sich wiederum negativ auf das Signal/Rausch-Verhältnis auswirken. Bei der Temperatureinstellung galt es zu berücksichtigen, daß einerseits genügend Teilchen pro Zeiteinheit vom Trägergas in die Reaktionszelle befördert werden konnten, andererseits die Probe aber auch über einen gewissen Zeitraum vorhielt. In

diesem Sinne resultierte eine Temperaturerhöhung des Röhrenofens um 20°C meist in einer Bandenintensivierung, die aber dann nicht von ausreichender Dauer war, um die Messung erfolgreich abzuschließen. Über die Stärke des Trägergasstromes lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen treffen; es ist zwar durchaus ratsam, sich für jedes System nach eventuell vorliegenden empirischen Partialdruckeinstellungen zu richten, jedoch ist eine Feinabstimmung unbedingt erforderlich, da niemals absolut identische Versuchsbedingungen vorherrschen.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem bei der Hochspannungsentladung stellte die allmähliche Bildung eines Metallspiegels auf der Rohrrinnenseite zwischen den Elektroden dar. Die eigentliche Entladung sprang ab einem gewissen Punkt von dem Gasmedium auf die Wand über, so daß sämtliche Anregungsprozesse und damit verbundene Leuchterscheinungen ausblieben. Zu diesem Zwecke war es unvermeidbar, von Zeit zu Zeit die Verunreinigungen mit Hilfe eines außen befestigten, spiralförmigen Heizdrahtes zu entfernen. Die dabei entstandene Wärmestrahlung äußerte sich in einem kräftigen Kontinuum, die das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren deutlich verschlechterte. In diesem Sinne wurden die Messungen während dieser ein- bis zweiminütigen „Abheizphase“ unterbrochen.

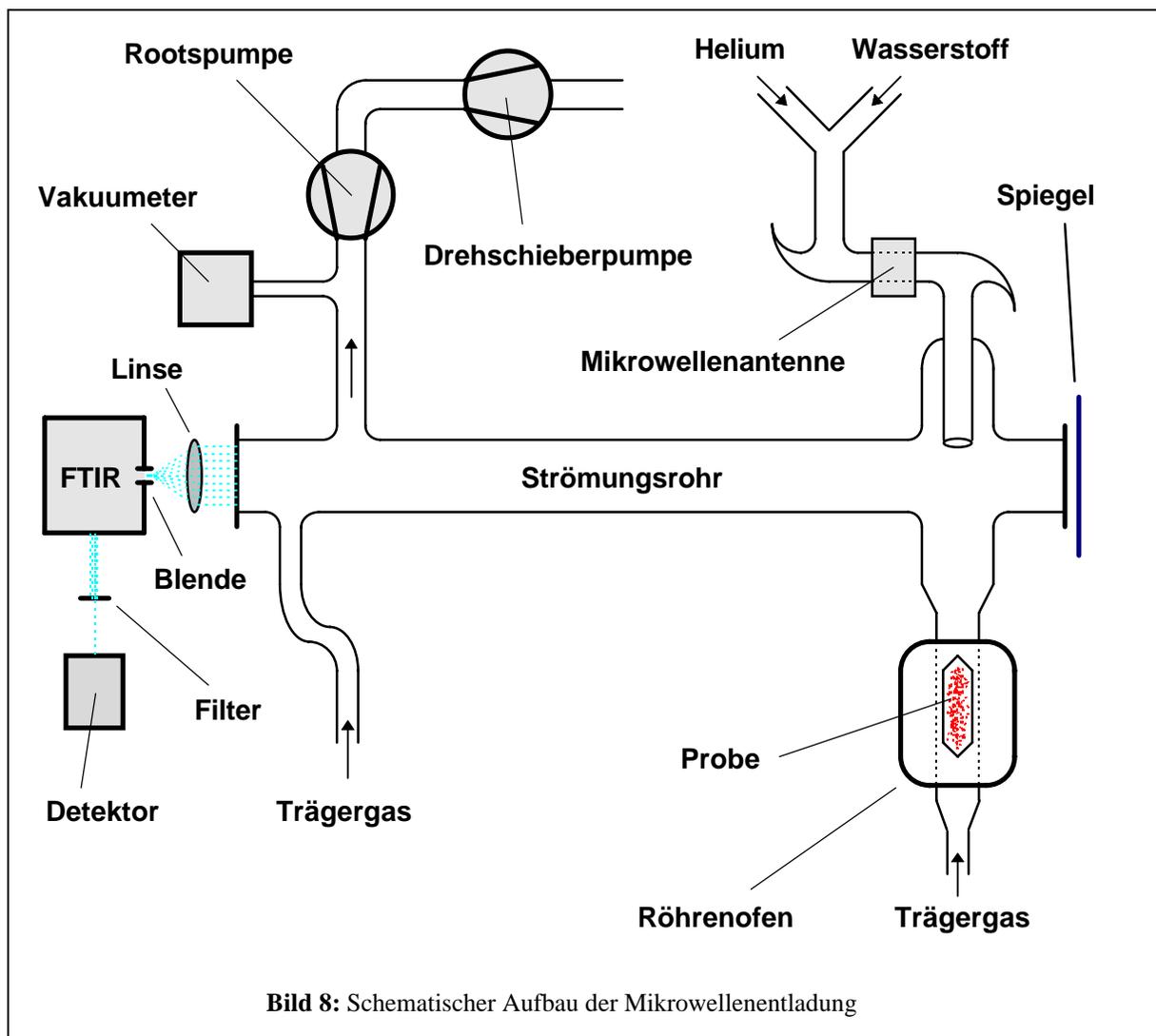
Im Laufe der Experimente kam auch noch ein dünneres Entladungsrohr mit einem Durchmesser von 2 cm bei 100 cm Gesamtlänge zum Einsatz. Dieses erwies sich für den a-X Übergang des BiH bzw. BiD als die etwas bessere Wahl.

3.2 Mikrowellenentladung

Das Strömungssystem bestand aus einem 100 cm langen und 4 cm dicken Glasrohr mit Quarzglasfenstern an beiden Enden und zwei gegenüberliegenden Einlaßstutzen, über die die zu reagierenden Substanzen dosiert werden konnten (vgl. Bild 8). In einem dieser seitlichen Gaseinlässe wurde das entsprechende chemische Element der Gruppe V langsam verdampft und mittels Argon als Trägergas in das Beobachtungsrohr hineintransportiert. Die Strömungseinheit am zweiten Einlaßstutzen bestand aus einer 1 cm dicken Glasröhre mit Woodschen Hörnern zur Minimierung von Lichtreflexionen und einer Mikrowellenantenne, mit der das Helium/Wasserstoffgemisch angeregt wurde. Um zu gewährleisten, daß möglichst wenige der dabei entstandenen Wasserstoffatome an der Wand wieder zu Molekülen rekombinieren, bevor sie den Reaktionsraum erreichen, wurde das Einlaßsystem zuvor mit konzentrierter Flußsäure gespült. Die Leistung des Mikrowellengenerators (Typ Mikrotron 200) betrug etwa 100 Watt bei einer Frequenz von 2,4 Ghz.

Während die b-X Übergänge der Hydride und Deuteride mit der beschriebenen Methode nur schwach oder überhaupt nicht registriert werden konnten, trat das a-X System mit recht hoher Intensität auf. Lediglich die Signalstärke des BiH bzw. BiD fiel gegenüber den anderen Hydriden deutlich ab und blieb auch weit hinter den Ergebnissen der Hochspannungsentladung (s. 3.1) zurück. Auf eine weitere Spektrenaufnahme dieser beiden Moleküle mit der besagten Methode wurde daher verzichtet.

Die am Röhrenofen eingestellte Temperatur betrug 400°C für Phosphor und Arsen sowie 650°C für Antimon. Der Gesamtdruck im Strömungsrohr lag zwischen 4 und 6 mBar und setzte sich in erster Linie aus den Partialdrücken der Trägergase Helium und Argon zusammen. Der Anteil an Wasserstoff mit 0,1 - 0,5 mBar und nicht genau bestimmbarer Spuren elementarer Metallverbindungen lag dagegen deutlich niedriger.

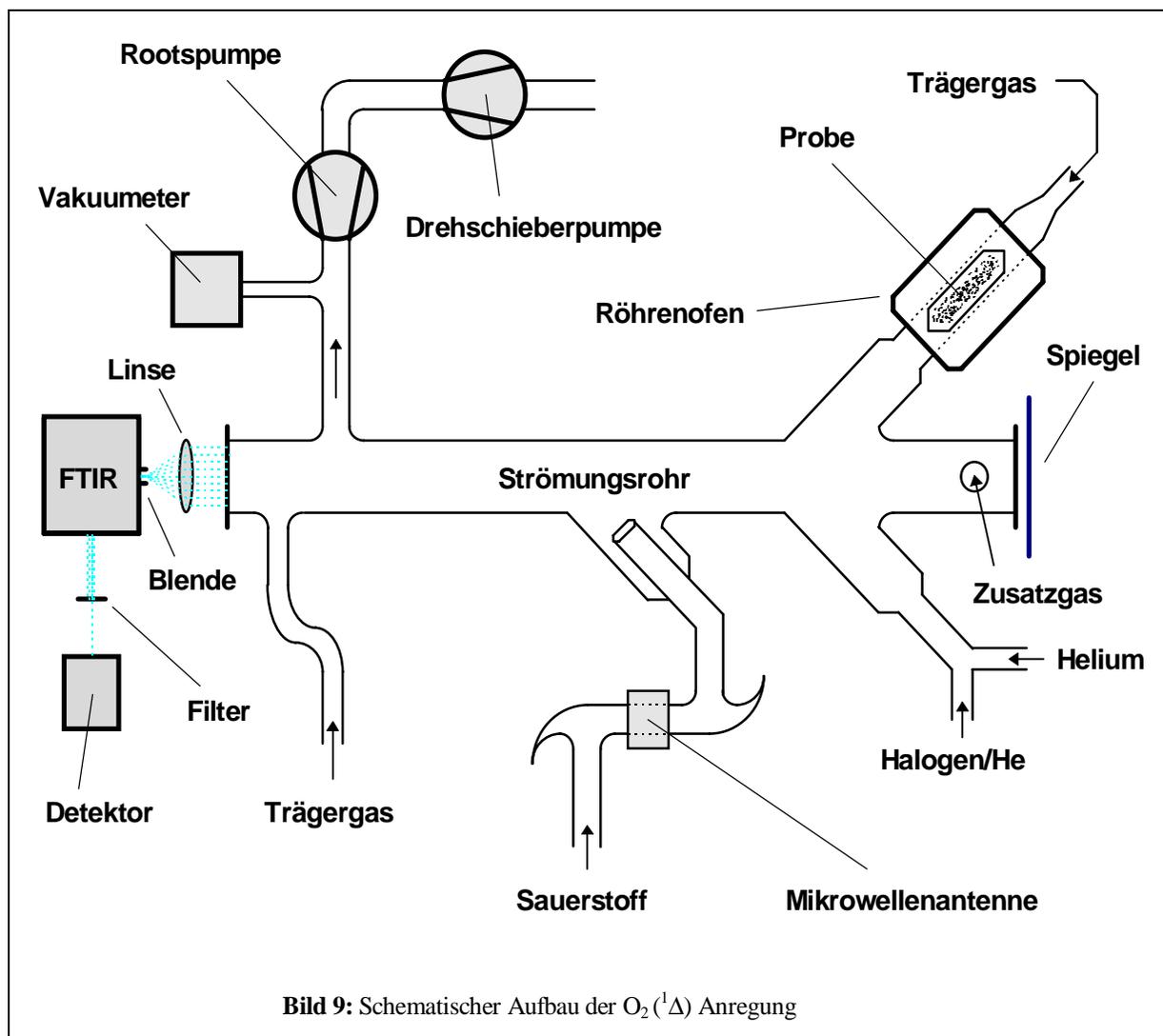


Insbesondere bei der Erzeugung von angeregtem Antimonhydrid zeigte sich, daß der vorherrschende Reaktionsweg offenbar nicht allein über die Gasphase verlief, sondern allem Anschein nach einen Wandeffekt beinhaltetete. Der während der Messung auf der Innenseite des Strömungsrohres entstandene Metallspiegel löste sich nach einiger Zeit wieder auf, und zwar vorwiegend im Bereich des Wasserstoffeinlasses. Obwohl noch genügend Ursbstanz im Porzellanschiffchen vorhanden war, nahm die Signalstärke dabei wieder ab. Aus diesem Grund wurden noch weitere Architekturen getestet, von denen sich ein Strömungsrohr mit schrägstehenden Gaseinlässen als etwas vorteilhafter erwies. Für Phosphorhydrid kam ebenfalls eine kleine Variante zum Einsatz. Hierbei waren die Einlaßsysteme im rechten Winkel zueinander angeordnet.

Erwähnenswert sei vielleicht noch die Tatsache, daß eine Beimischung von angeregtem Singulett-Sauerstoff im oberen Drittel des Strömungsrohres ohne positive Wirkung blieb. Im Fall des PH ging das Signal sogar deutlich zurück. Die erhoffte Energieübertragung auf die zu untersuchenden Moleküle blieb also im Gegensatz zu den Arsen- und Antimonhalogeniden (s. 3.3) aus. Auch mit angeregtem Stickstoffmonofluorid ließ sich keinerlei Verbesserung (zumindest für SbH) erzielen.

3.3 Anregung mit $^1\Delta$ -Sauerstoff

Für die Anregung der zweiatomigen Molekülradikale mit Singulett-Sauerstoff standen zwei vom Prinzip her ähnliche Versuchsaufbauten zur Verfügung. Die in Bild 9 gezeigte Methode fand bezüglich der a-X und b-X Übergänge der Arsen- und Antimonhalogenide (außer AsF) Verwendung. Dabei wurden die primären Reaktanden, also Metall Dampf und Halogen, zunächst mit einem Überschuß an Trägergas gemischt und dann mittels gegenüberliegender Schrägroeinlässe im Strömungsrohr (Länge: 60 cm; Durchmesser: 3,5 cm) zusammengebracht. Zu den auf derartige Weise entstandenen Halogeniden wurde anschließend über ein drittes Einlaßsystem, das sich etwa 20 cm „stromabwärts“ befand, metastabiler Singulett-Sauerstoff beigemischt. Diese durch eine Mikrowellenentladung angeregten Sauerstoffmoleküle dienten als Energieüberträger, um die meist im elektronischen Grundzustand befindlichen Arsen/Antimonhalogenide in die höhergelegenen Energieniveaus $a^1\Delta$ bzw. $b^1\Sigma$ zu versetzen. Es zeigte sich, daß die besten Ergebnisse mit einer möglichst niedrig eingestellten Leistung am Mikrowellengenerator (Typ Mikrotron 200) erzielt wurden. Bei Werten über 50 Watt stieg die absolute Signalintensität zwar im Allgemeinen noch etwas an, dafür trat aber störende Kontinuumstrahlung im Spektrum auf. Auch die Einstellung der Mikrowellenantenne selbst trug in einigen Fällen noch erheblich zur Signaloptimierung bei.



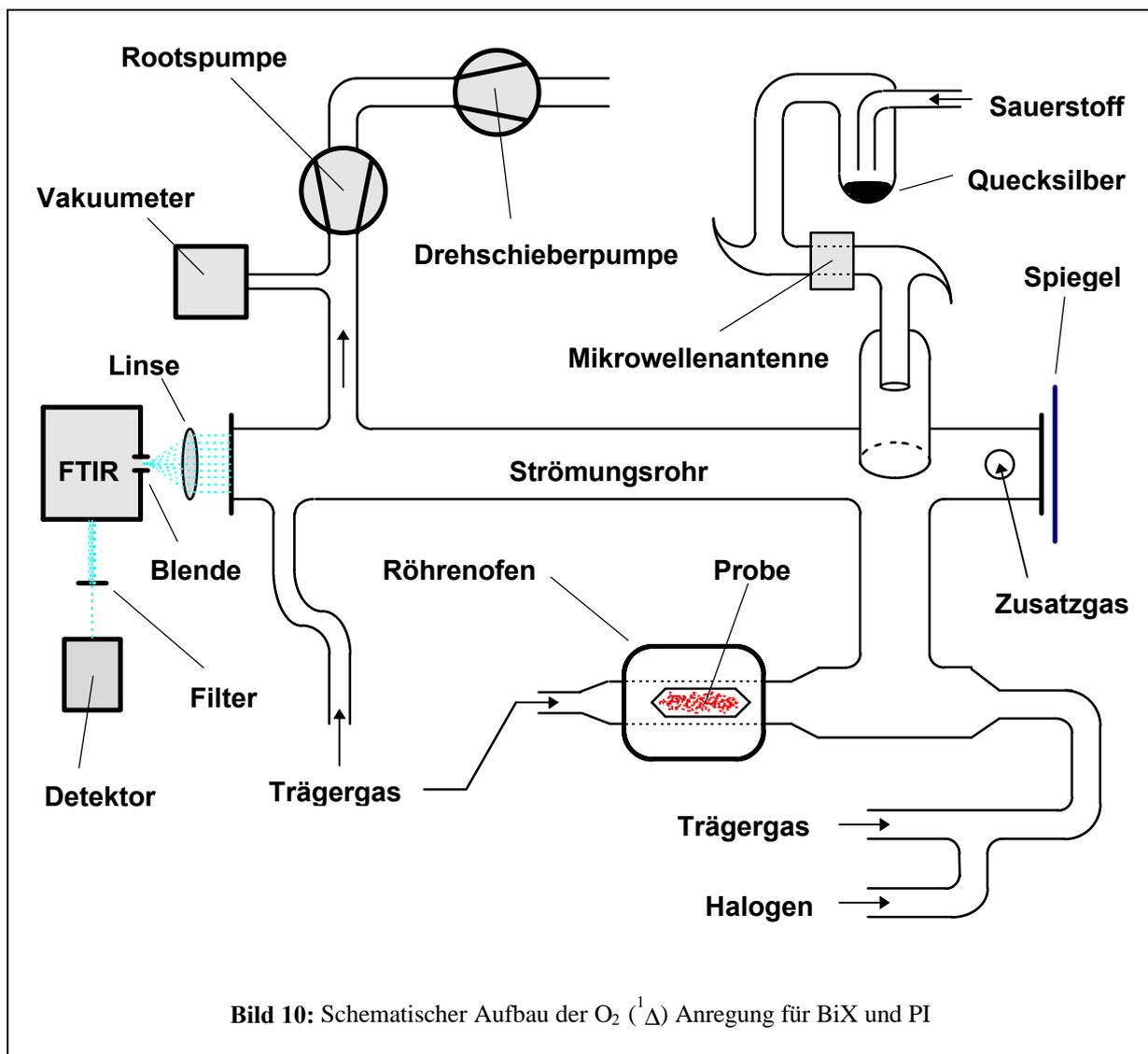
Das mit einer Heißluftpistole erwärmte Quecksilberreservoir diente zur Anreicherung des Gasstroms mit Hg-Atomen, um die ebenfalls in der Mikrowelle gebildeten Sauerstoffatome noch vor Eintritt in das Strömungsrohr abzufangen. Dieser Effekt ließ sich durch eine zusätzliche Kühlfalle (ohne Kühlung) hinter der Entladung noch verstärken; der darin gebildete dünne, rötliche Belag zeugte von HgO. Doch die für zahlreiche andere Moleküle bereits erfolgreich getestete Vorgehensweise erwies sich hinsichtlich der Arsenhalogenide als völlig unbrauchbar, weswegen sie nur bei Messungen der Antimonhalogenide zum Einsatz kam. Auf eine zusätzliche Erwärmung des Quecksilbers wurde aber auch hier verzichtet, sofern dies eine Resultatsverschlechterung zur Folge hatte, wie z.B. im Fall des SbBr, wo die Signalstärke um etwa zehn Prozent nachließ.

Um die entsprechenden Metalle in die Gasphase zu überführen, wurde wie schon in Kapitel 3.1 bzw. 3.2 beschrieben, die im Porzellanschiffchen befindliche Probe auf 400°C (Arsen) bzw. 650°C (Antimon) erhitzt. Die Architektur des gegenüberliegenden Einlaßsystems mußte jedoch dem Aggregatzustand des jeweiligen Halogens angepaßt werden. Fluor und Chlor lagen als bereits fertige, fünfprozentige Heliumgemische in Gasflaschen vor, woraus sie sich direkt entnehmen ließen. Dagegen wurde Brom in einen Glasbehälter mit Teflon-Hahn gefüllt und unter Eiskühlung zugeführt. Ähnlich wurde mit Jod verfahren; hier war zwar keine Kühlung notwendig, um eine konstante Halogenzufuhr zu gewährleisten, dafür aber ein weiterer Helium- oder Argonstrom durch das Gefäß selbst. Die Wahl des Trägergases hatte übrigens keine nennenswerten Auswirkungen auf die Ergebnisse; hier wurde meistens Argon für den Transport von Metalldampf und Helium für die Halogene verwendet. Das am hinteren Ende des Strömungsrohres eingelassene Zusatzgas bestand ursprünglich aus einer durch Mikrowellenentladung angeregten Helium/Wasserstoff-Mischung, um zu testen, inwieweit H-Atome die Bildung der entsprechenden Molekülradikale positiv beeinflussen. Diesbezüglich war zwar kein Effekt zu beobachten (bei eingeschalteter Mikrowelle wurde das Signal eher schwächer), allerdings zeigte sich bei optimaler Einstellung eine gewisse Stabilisierung des Strömungsverhaltens, was wiederum bis zu zwanzig Prozent Bandenintensität einbrachte. Die Partialdrücke des Zusatzgases (hierfür wurde schließlich nur noch reines Argon oder Helium benutzt) schwankten zwischen 1,1 mbar (SbBr) und 0,02 mbar (AsI).

In einem etwa 30 cm längeren Strömungsrohr (vgl. Bild 10) wurden die Reaktanden bereits innerhalb des ersten Einlaßsystems zusammengebracht. Der Sauerstoffeinlaß befand sich diesmal rechtwinklig dazu. Diese leicht modifizierte Vorgehensweise eignete sich etwas besser für Messungen an den a-X Übergängen der Bismuthalogenide sowie für das b-X System des Phosphoriodids. Darüber hinaus wurden auch noch einige zusätzliche Spektren der Arsenhalogenide aufgenommen; hierbei hielten sich beide Methoden hinsichtlich ihrer Effektivität die Waage. Die Erzeugung des Phosphoriodids gelang übrigens sowohl mit elementarem Phosphor als auch mit Phosphin gleichermaßen. In diesem Zusammenhang erwies sich das Erwärmen des Quecksilberreservoirs, genau wie bei den Bismuthalogeniden auch, als vorteilhaft.

Die im Strömungssystem vorherrschenden Partialdrücke variierten zwar je nach Molekül, aber es lassen sich durchaus gewisse Größenordnungen bzw. Bereiche angeben:

$p[\text{O}_2] = 0,1\text{--}0,2 \text{ mbar}$	$p[\text{X}_2] < 0,15 \text{ mbar}$
$p[\text{Ar}] = 0,3\text{--}0,7 \text{ mbar (über Metall)}$	$p[\text{Metall}] < 0,01 \text{ mbar}$
$p[\text{He}] = 0,1\text{--}0,3 \text{ mbar (mit Halogen)}$	$p[\text{He}] = 1,1\text{--}0,02 \text{ mbar}$
$p[\text{Ar}] \approx 0,15 \text{ mbar („Spülgas“ am Fenster)}$	



Zum Abschluß des experimentellen Teils sei darauf hingewiesen, daß neben den hier vorgestellten Methoden auch noch zahlreiche andere Versuchsaufbauten getestet wurden, die allerdings meist zu schlechteren Ergebnissen führten. Dabei boten sich in erster Linie zusätzliche Einlaßsysteme mit Träger- oder Fremdgas an, als auch Mikrowellenantennen um schon bestehende Gaseinlässe. Weiterhin kamen alternative Ursubstanzen zum Einsatz z.B. $SbBr_3$ statt $Sb + Br_2$. Auf eine detaillierte Zusammenstellung aller durchgeführten Experimente wird allerdings verzichtet, da sie den Rahmen dieses Kapitels sprengen würde.

4. Die Phosphorhalogenide

Das innerhalb dieser Gruppe bezüglich seiner tiefliegenden Elektronenniveaus am besten untersuchte Molekül ist das Phosphorfluorid, von dem im Gegensatz zu den anderen drei Halogeniden Schwingungs- und Rotationskonstanten des $a^1\Delta$ -Zustands bekannt sind. Diese von Douglas und Frackowiak [8] veröffentlichten Werte (s. Kapitelende) entstammen allerdings nicht dem bislang noch unbekanntem $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ System, sondern gingen aus Emissionsmessungen des $g^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ Übergangs hervor. Dagegen existieren über den $b^1\Sigma^+$ Zustand aller vier Moleküle Publikationen; die entsprechenden $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systeme wurden aber nur im Falle des PF [58] und PBr [59] mit ausreichend hoher Auflösung gemessen, so daß sich daraus auch Rotationskonstanten bestimmen ließen. Darüber hinaus liegen für PF auch exakte Daten aus $d^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma^+$ und $g^1\Pi \rightarrow b^1\Sigma^+$ Übergängen vor [8]. Angesichts dieser Tatsachen wurde bei den FTIR-Experimenten auf Messungen am Phosphorfluorid verzichtet und die Aufmerksamkeit auf die übrigen drei Halogenide beschränkt.

4.1 Das Phosphorchlorid

Während der $a^1\Delta$ -Zustand beim Phosphorchlorid noch unbekannt ist, existieren über das $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ System bereits Veröffentlichungen von Prevot [60] und Coxon et al. [61], die sich allerdings beide nur mit Schwingungsanalysen beschäftigen. Rotationskonstanten von PCl konnten bislang nur für den Grundzustand bestimmt werden; einerseits per Mikrowellenspektroskopie [62], andererseits durch Messungen mit einem Diodenlaser [63]. Weitere Arbeiten befassen sich mit höherliegenden Systemen [64-65], Lebensdauern [66], sowie ab initio Rechnungen [67].

Der bei etwa 6600 cm^{-1} erwartete $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang (vgl. [23]) wurde zwar im Zuge dieser Arbeit nicht gefunden, dafür gelang es aber mit Hilfe der Hochspannungsentladung (vgl. 3.1) das angesprochene $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ System in einer Auflösung von $0,02\text{ cm}^{-1}$ zu messen, so daß die Linien der einzelnen Zweige eindeutig getrennt erschienen und eine Rotationsanalyse erstmalig möglich war. In dem aufgenommenen Bereich von 11000 cm^{-1} bis 13000 cm^{-1} trat dabei lediglich die 0-0 Bande mit hoher Intensität auf, während sich die benachbarten Sequenzen ($\Delta v = +1; -1$) noch nicht einmal andeutungsweise abzeichneten. Auch innerhalb der $\Delta v = 0$ Sequenz waren weitere Banden praktisch nicht zu erkennen; nur in den Spektren niedrigerer Auflösung, die für die Auswertung allerdings keine Rolle spielten, zeigte sich noch die 1-1 Bande. Gegenseitige Überlagerungseffekte blieben daher vollständig aus, so daß die Zuordnung der Linien ohne größere Schwierigkeiten gelang.

Wie das Spektrum in Abbildung 11 erkennen läßt, treten von den fünf erwarteten Zweigen gerade mal drei deutlich in Erscheinung, und zwar die beiden des violetschattierten $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems also 5R und 9P sowie der 9R -Zweig, der dem R-Zweig des Feinstrukturübergangs $b0^+ \rightarrow X_10^+$ entspricht. Die 9Q und 9P -Zweige sind demgegenüber nur andeutungsweise zu erkennen und fanden hinsichtlich der Rotationsanalyse keinerlei Berücksichtigung. Ihre wenigen und sehr intensitätsschwachen Linien im Bereich von $J = 14 - 25$ zeigen aber eine genaue Übereinstimmung mit vorausberechneten Werten. Der Grund für diese abnorme Intensitätsverteilung läßt sich nicht allein mit dem Standardformalismus für Übergangswahrscheinlichkeiten (vgl. Formeln 21 und 22) finden, zumal die Simulation mit den errechneten Konstanten ein anderes Bild widerspiegelt (s.u.).

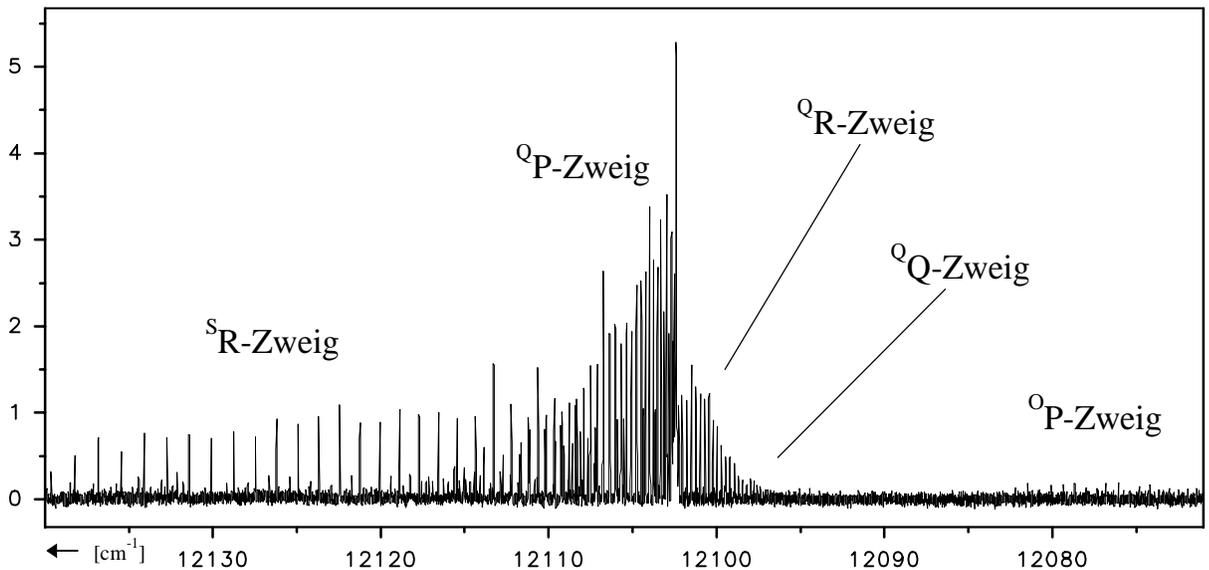


Bild 11: 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

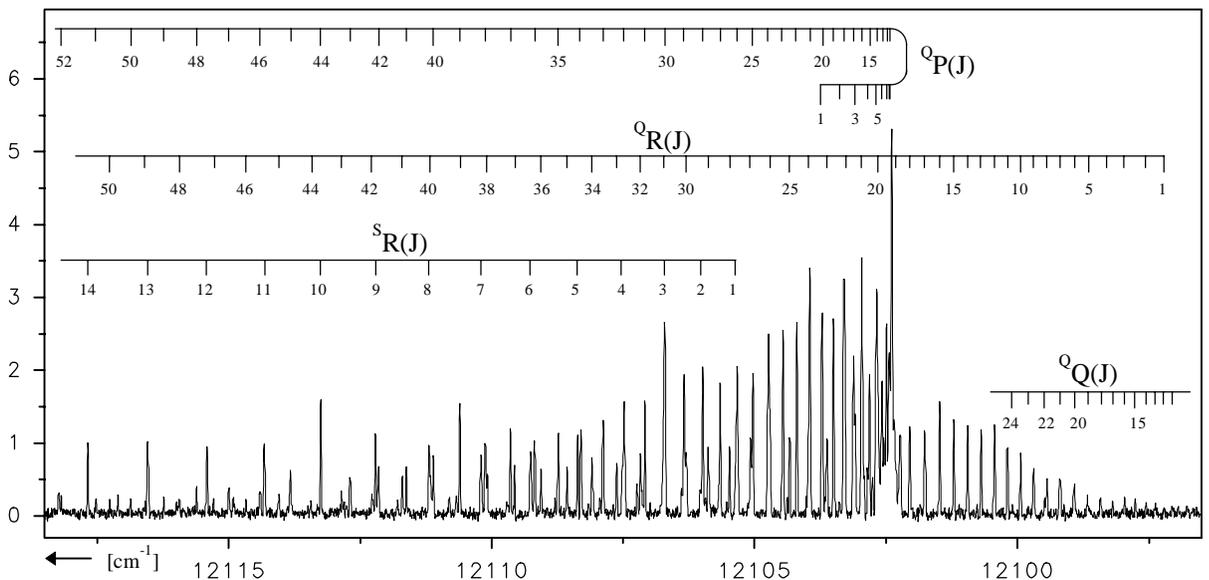


Bild 12: 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs mit Rotationslinienzuordnung

Die Auswertung nach Kopplungsfall (b) erfolgte mit insgesamt 107 Linien, wobei die Standardabweichung des Rotationsfits akzeptable $3,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ betrug. Da für den Grundzustand schon sehr genaue Daten von Minowa et al. [62] vorlagen, wurden diese als feste Größen eingesetzt und lediglich die B_0 , D_0 und T_0 Werte des $b^1\Sigma^+$ -Zustands variiert.

Der statistische Fehler wird im Folgenden stets in Klammern hinter die betreffende Konstante geschrieben und bezieht sich auf die jeweils letzte Nachkommastelle. Hinsichtlich des Phosphorchlorids gilt es allerdings noch zu bedenken, daß die Messungen nicht unter Vakuum durchgeführt wurden, was eine systematische Verschiebung des gesamten Spektrums bewirkt. Hiervon bleiben die eigentlichen Rotationskonstanten B_0 und D_0 zwar unbeeinflusst, der T_0 und T_e Wert kann hingegen durchaus bis zu einer Wellenzahl abweichen. Eine daher notwendige Kalibrierung war leider nicht möglich,

zumal nur Helium als Trägergas verwendet wurde, über dessen Atomlinien im Vakuum bislang keine exakten Daten in Veröffentlichungen vorliegen. Die entsprechende Messung mit Argon als Träger- oder Zusatzgas ist aber für die nahe Zukunft in Planung.

Konstante	Diese Arbeit	Coxon et al. [61]
B_0 [cm^{-1}]	0,258615(2)	-----
D_0 [cm^{-1}]	$2,047(8) \times 10^{-7}$	-----
T_0 [cm^{-1}]	12096,1859(8)	-----
T_e [cm^{-1}]	12080,4(10)	12084,6

Tabelle 3: Rotationskonstanten des $b^1\Sigma^+$ Zustands

Der in Tabelle 3 angegebene T_e Wert bezieht sich nicht auf das unterste Schwingungsniveau, sondern auf das Minimum der Potentialkurve des $b^1\Sigma^+$ Zustands. Er leitet sich folgendermaßen aus T_0 ab:

$$T_e = T_0 + 0,5(\omega_e'' - \omega_e') + 0,25(\omega_e x_e' - \omega_e x_e'') \quad (27)$$

Als Schwingungskonstanten wurden die Ergebnisse von Coxon et al. [61] verwendet, die mit einer Nachkommastelle angegeben sind. Hieraus läßt sich eine max. Abweichung von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Coxons Wert für T_e liegt mit $12084,6 \text{ cm}^{-1}$ zwar gut vier Wellenzahlen über dem von mir berechneten, dies ist aber nicht weiter verwunderlich, da ein Rotationsfit nach Kopplungsfall b stets das F_2 -Niveau als Bezugspunkt für den Ursprung annimmt. In diesem Zusammenhang gibt T_e in Wirklichkeit den Potentialkurvenabstand von der höherliegenden Feinstrukturkomponente X_21 und nicht von dem eigentlichen Grundzustand X_10^+ an. Eine entsprechende Umrechnung erfolgt durch Addition des $T_e(X_21)$ bzw. der doppelten Spin-Bahn-Konstante λ (vgl. Formel 9). Es gilt zwar $T_0(X_21) \approx 2\lambda$, da aber beide Feinstrukturkomponenten nur wenige Wellenzahlen auseinanderliegen, kann man praktisch gleiche Schwingungskonstanten annehmen, womit $T_0(X_21)$ und $T_e(X_21)$ einander entsprechen.

Legt man nun den Wert $\lambda = 4,254$ von Minowa et al. [62] zugrunde, so ergibt sich für $T_e(b^1\Sigma^+) = 12088,9 \text{ cm}^{-1}$. Berücksichtigt man nun noch, daß Coxon in seinem Schwingungsfit die Bandenköpfe des violettschattierten $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems verwendete, die etwa drei Wellenzahlen tiefer liegen als die jeweiligen Ursprünge (dies würde eine Korrektur von $+3 \text{ cm}^{-1}$ bedeuten), so lassen sich die Ergebnisse durchaus vergleichen.

Um zu testen, inwieweit sich die Intensität der einzelnen Zweige von den theoretischen Berechnungen unterscheidet, wurde das Spektrum mit den festen Ausgangsparametern von Minowa et al. [62] und den Ergebnissen des Rotationsfits aus Tabelle 2 simuliert. Für die Linienstärken kamen dabei die Hoehn-London-Faktoren der Formeln 21 und 22 zum Tragen, die u.a. das Verhältnis des parallelen zum senkrechten Übergangsmoment beinhalten. Dieses Verhältnis stellt die einzige variable Größe dar, mit der auf die relativen Intensitäten der fünf Zweige eingewirkt werden kann. Wird der Quotient $\mu_{\text{par}}/\mu_{\text{senk}}$ sehr groß, so verschwindet der $^{\text{Q}}\text{Q}$ -Zweig, der in dem von mir aufgenommenen Spektrum ja

auch praktisch nicht zu sehen war. Gleichzeitig nimmt aber die Intensität des ${}^0\text{P}$ -Zweiges stark zu, obwohl er eigentlich ebenfalls kaum in Erscheinung treten dürfte. Läßt man hingegen $\mu_{\text{par}}/\mu_{\text{senk}}$ gegen Null laufen, so drehen sich die Verhältnisse um. Es ist jedoch unmöglich, beide Zweige den realen Gegebenheiten anzugleichen, also vollständig in den Hintergrund treten zu lassen.

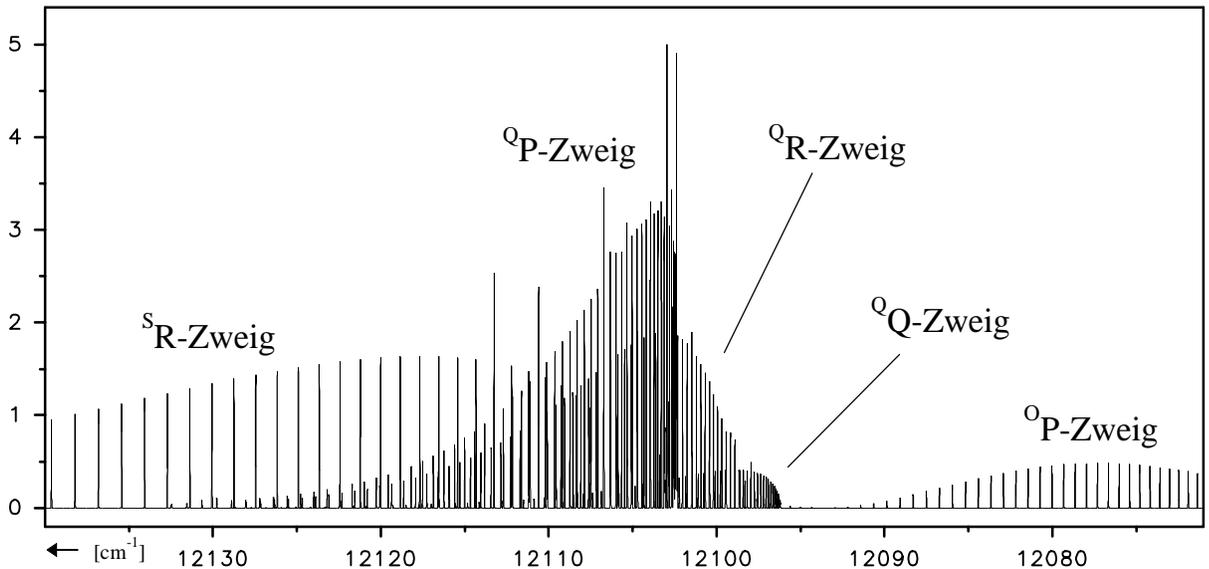


Bild 13: Simulation der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Für die in Bild 13 dargestellte Simulation der 0-0 Bande wurde der Quotient $\mu_{\text{par}}/\mu_{\text{senk}}$ auf vier gesetzt. Bei diesem Wert besitzen die angesprochenen Zweige etwa gleiche Intensität und erscheinen deutlich schwächer als die drei übrigen. Eine bessere Übereinstimmung mit dem Spektrum aus Bild 11 läßt sich durch weitere Variation der Übergangsmomente allerdings nicht mehr herbeiführen. Hinsichtlich der Temperatur (vgl. Formeln 19 und 20) ist anzumerken, daß diese in erster Linie nur die Form der einzelnen Zweige beeinflusst. Hier erweist sich die Annahme von $T = 300 \text{ K}$ als gute Näherung.

Es bleibt also festzuhalten, daß eine gewisse Intensitätsanomalie innerhalb des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von PCI auftritt, die sich nicht vollständig durch Standardformalismen erklären läßt. Denkbar wäre vielleicht, daß die F_2 Komponente des Grundzustands durch irgendeinen Effekt gestört wird, wodurch lediglich der ${}^0\text{Q}$ -Zweig betroffen wäre (In jenem Fall könnte der ${}^0\text{P}$ -Zweig durch ein etwas kleineres $\mu_{\text{par}}/\mu_{\text{senk}}$ ebenfalls abgeschwächt werden). Die Ursache für diese Störung liegt aber völlig im Dunkeln, zumal Überlagerungen durch Rotationsleitern anderer Zustände nicht möglich sind. Es wäre allenfalls eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Feinstrukturkomponenten möglich, die dann in differenzierteren Formeln berücksichtigt werden müßte.

4.2 Das Phosphorbromid

Vom Phosphorbromid ist bislang lediglich der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang bekannt, über den gerade mal zwei Publikationen existieren. Prevot [60] entdeckte dieses Elektronensystem 1974 in einer Mikrowellenentladung, konnte aber angesichts der geringen Intensität und niedrigen Auflösung nur rudimentäre Analysen durchführen. Ein wesentlich detaillierteres Spektrum erhielten fünf Jahre später Colin et al. [68], ebenfalls in einer Mikrowellenentladung. Ihnen gelang neben einer Schwingungsanalyse auch eine exakte Rotationslinienzuordnung der 0-0 und 1-1 Bande. Dabei konnten sie die beiden Isotope $P^{79}\text{Br}$ und $P^{81}\text{Br}$, die in der Natur mit fast gleicher Häufigkeit auftreten, eindeutig unterscheiden und erhielt jeweils separate Konstanten, die gegenwärtig die aktuellen Meßdaten darstellen.

Angespornt von den positiven Ergebnissen mit der Hochspannungsentladung hinsichtlich des Phosphorchlorids, wurde diese Verfahrensweise auch für das PBr getestet und erwies sich auch hier als recht erfolgreich, so daß sie für alle aufgenommenen Spektren zum Einsatz kam. Demgegenüber ließen sich mit Versuchsaufbauten, die eine Mikrowellenantenne beinhalteten, keine befriedigenden Resultate erzielen.

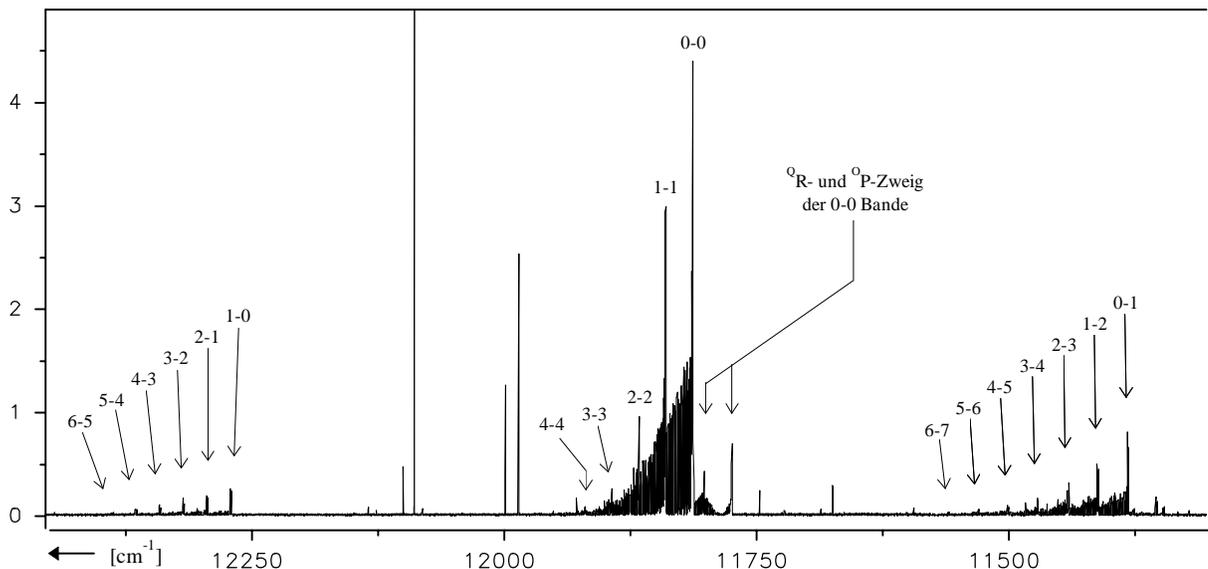


Bild 14: Übersichtsspektrum des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Das in Bild 14 dargestellte Übersichtsspektrum zeigt insgesamt 18 violetschattierte Banden des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs, von denen 17 für den nachfolgenden Schwingungsfit verwendet wurden (vgl. Tabelle 3). Die dafür ausgemessenen Bandenköpfe rühren von dem Q_P -Zweig der b_0^+ \rightarrow $X_{2,1}$ Feinstrukturkomponente her. Innerhalb der $\Delta v = 1$ und -1 Sequenzen erkennt man andeutungsweise den erwarteten Isotopenshift in Form zweier, dicht beieinanderliegender Bandenköpfe. Ihre Spitzen bzw. Flanken sind bei der vorliegenden Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ eindeutig voneinander getrennt, so daß die Analyse für jedes Isotop einzeln erfolgte. Weitere Sequenzen konnten aufgrund ihrer zu schwachen Intensität nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Zudem war der Bereich unterhalb von 11000 cm^{-1} von zahlreichen Atomlinien überdeckt. Die Suche nach dem $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang, dessen Ursprung bei etwa 6500 cm^{-1} erwartet wird (vgl. [23]), gestaltete sich trotz intensiver Bemühungen leider erfolglos; ob er in naher Zukunft mit einer modifizierten Methode von unserer Arbeitsgruppe gefunden wird, bleibt abzuwarten.

Bande	$\nu(\text{P}^{79}\text{Br})$ [cm^{-1}]		$\nu(\text{P}^{81}\text{Br})$ [cm^{-1}]	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0-0	11808,471	11808,478	11808,471	11808,448
1-1	11835,186	11835,235	11835,186	11835,171
2-2	11861,836	11861,946	11861,836	11861,821
3-3	11888,442	11888,610	11888,442	11888,398
4-4	-----	11915,228	11914,930	11914,902
1-0	12266,879	12266,891	12265,272	12265,282
2-1	12290,559	12290,513	12288,875	12288,883
3-2	12314,165	12314,088	12312,399	12312,412
4-3	12337,687	12337,616	12335,835	12335,867
5-4	12361,137	12361,098	12359,234	12359,248
6-5	12384,480	12384,533	12382,571	12382,556
0-1	11376,853	11376,822	11378,320	11378,337
1-2	11406,775	11406,669	11408,091	11408,109
2-3	11436,378	11436,469	11437,790	11437,808
3-4	11466,314	11466,222	11467,443	11467,433
4-5	11495,968	11495,929	11496,982	11496,985
5-6	11525,579	11525,589	11526,448	11526,463
6-7	-----	11555,202	-----	11555,868

Tabelle 4: Bandenköpfe des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Der effektive Meßfehler für die in Tabelle 4 aufgeführten Bandenköpfe beträgt nach eigener Schätzung etwa $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Dabei wirkt sich nicht nur die reine Ableseunsicherheit aus, sondern vor allem die Tatsache, daß die wenigsten Flanken eine ideale Form haben. Oftmals verursachen Überlagerungseffekte eine leichte Deformation, wodurch die Bestimmung des mathematischen Wendepunktes, bzw. der „Halbwertshöhe“ ungenauer wird. Vereinzelt Banden weisen zwar Abweichungen über $0,1 \text{ cm}^{-1}$ von den berechneten Werten auf, dies liegt aber auch daran, daß nicht mit den Ursprüngen, sondern eben nur mit den Bandenköpfen gefittet wurde, die allenfalls eine gewisse Näherung erlauben. Zudem wird der Bestimmungsfehler bei den intensitätsschwächeren Signalen immer größer, was sich in einer Differenz von ca. $0,3 \text{ cm}^{-1}$ für die gerade noch sichtbaren 6-7 und 4-4 Banden (zumindest vom P^{79}Br -Isotop) widerspiegelt. Diese Banden wurden bezüglich der nachfolgenden Berechnungen nicht berücksichtigt.

Für die bislang jüngste und zur Zeit noch aktuelle Schwingungsanalyse standen Colin [68] gerade mal sechs Meßwerte je Isotop zur Verfügung (0-0; 1-1; 2-2; 2-1; 3-2 und 4-3 Banden), die von denen aus Tabelle 3 nur um max. $0,2 \text{ cm}^{-1}$ abweichen. Eine eingehende Neubetrachtung des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems findet jedoch nicht nur angesichts der größeren Bandenzahl Berechtigung, was immerhin etwas genauere Konstanten einbringen würde. Vielmehr zeigte sich, daß die 1-0 Bande in Colins Spektrum offenbar fehlte oder durch

Atomlinien unkenntlich geworden war und er daher den 2-1 Übergang fälschlicherweise als erste Bande der $\Delta v = 1$ Sequenz ansah. Aufgrund dieses Zuordnungsfehlers liegen seine Schwingungskonstanten erster Ordnung ca. 24 cm^{-1} zu hoch (vgl. Tabelle 5).

Konst.	$\nu(\text{P}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$\nu(\text{P}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
	Diese Arbeit	Colin [68]	Diese Arbeit	Colin [68]
T_e	11770,43(8)	11779,75(1)	11770,39(3)	11779,75(1)
ω_e'	461,55(7)	485,47(3)	459,96(2)	483,84(3)
$\omega_e x_e'$	1,568(9)	1,70(5)	1,561(2)	1,69(5)
ω_e''	434,75(7)	458,35(3)	433,16(2)	456,78(3)
$\omega_e x_e''$	1,545(9)	1,60(5)	1,524(2)	1,57(5)

Tabelle 5: Schwingungskonstanten des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Obwohl die Häufigkeit und damit auch die Bandenintensität beider Isotope praktisch gleich ist, liegt die ermittelte Standardabweichung des P^{81}Br mit $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ um mehr als einen Faktor drei niedriger als die des P^{79}Br ($9,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$). Die entsprechenden Konstanten weisen daher auch eine höhere Genauigkeit auf. Dieser Umstand läßt sich leicht mit der Überlagerung der Bandenköpfe in der $\Delta v = 0$ Sequenz erklären. Da der $^{\text{Q}}\text{P}$ -Zweig des P^{81}Br etwas später zurückläuft, mißt man automatisch immer nur seine Flanke aus. Der Unterschied beträgt innerhalb der 0-0 Bande etwa $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (erkennbar aus dem zugehörigen Rotationsfit s.u.) und steigt im Verlauf der $\Delta v = 0$ Sequenz stark an. Aus besagtem Grund war die Abweichung der 4-4 Bande schon so groß, daß sie nicht mehr berücksichtigt wurde.

Der in Tabelle 5 angegebene T_e Wert wurde bereits um den Abstand des 0-0 Bandenkopfes vom Ursprung korrigiert. Allerdings muß auch hierbei bedacht werden, daß die Rotationsanalyse nach Kopplungsfall b erfolgte und sich der Ursprung somit auf die F_2 -Komponente bezieht, die definitionsgemäß dem X_21 -Zustand entspricht. Hinsichtlich des X_10^+ Niveaus würde T_e etwa $11798,3(2) \text{ cm}^{-1}$ betragen.

Neben der beschriebenen Schwingungszuordnung gelang es außerdem, die 0-0, 1-1 und 0-1 Bande mit hoher Auflösung zu messen und einer eingehenden Rotationsanalyse zu unterwerfen. Während die beiden Erstgenannten bereits von Colin [68] untersucht wurden, stellte letztere noch wissenschaftliches Neuland dar. Grundlegend neue Erkenntnisse ließen sich daraus zwar nicht gewinnen, der Vollständigkeit halber sei jedoch kurz darauf eingegangen. Andererseits stellt der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang mit einer Feinstrukturaufspaltung von fast 30 cm^{-1} eine gute Gelegenheit dar, auch einmal alternativ den Hundschen Kopplungsfall c anzuwenden und die erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen.

Das mit $0,02 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessene Spektrum aus Bild 15 zeigt eine deutlich erhöhte Intensität des $^{\text{S}}\text{R}$ - und $^{\text{Q}}\text{P}$ -Zweiges, die zusammen den Übergang in die untere Feinstrukturkomponente X_10^+ (F_1) bilden. Diese Beobachtung deckt sich mit einer empirischen Regel von Colin, die besagt, daß das $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_10^+$ ($^3\Sigma^-$) System gegenüber der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_21$ ($^3\Sigma^-$) Emission bevorzugt ist, sofern das Halogen die höhere Atommasse

besitzt. Während die Linien des $^{\text{Q}}\text{R}$ -Zweiges noch gut erkennbar sind, präsentiert sich der violettschattierte $^{\text{O}}\text{P}$ -Zweig bereits als zu schwach, um noch Berücksichtigung hinsichtlich des Rotationsfits zu finden. Der bei ungefähr 11784 cm^{-1} beginnende $^{\text{Q}}\text{Q}$ -Zweig ist schließlich überhaupt nicht zu sehen. Deutlich in Erscheinung tritt hingegen die Isotopieaufspaltung der einzelnen Linien, die sich schon bei kleinen J-Werten bemerkbar macht.

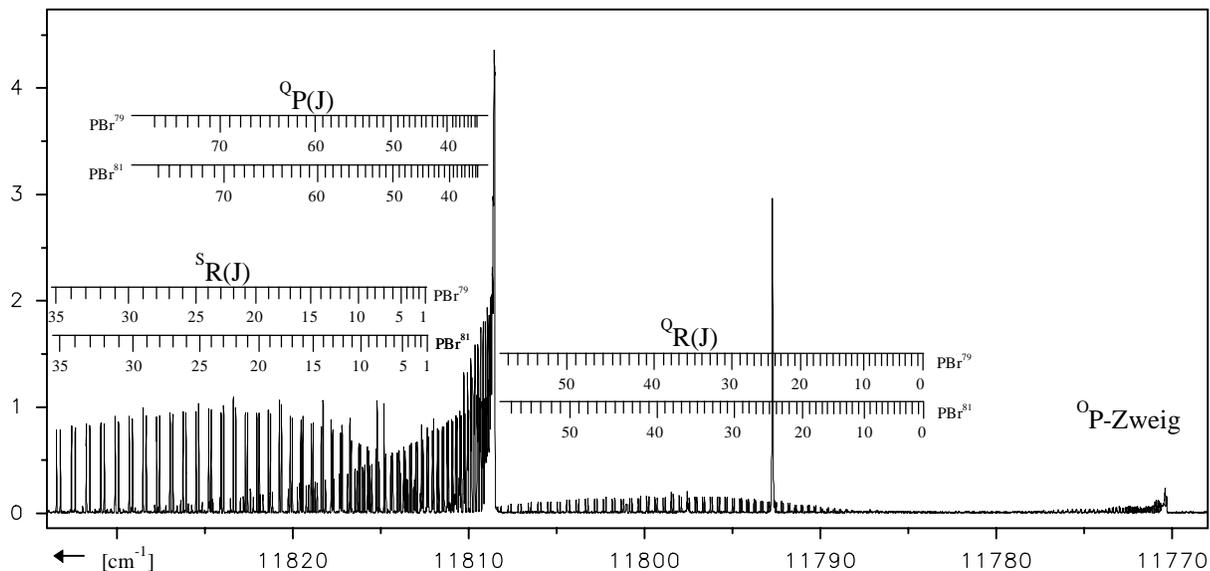


Bild 15: 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs mit Rotationslinienzuordnung

Für die Rotationsanalyse der 0-0 Bande kamen von beiden Isotopen je 148 Linien zur Geltung, deren Zuordnung mit der von Colin [68] genau übereinstimmte. Die Standardabweichung der zunächst nach Kopplungsfall b durchgeführten Rechnungen betrug dabei $8,1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ (P^{79}Br) bzw. $8,4 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ (P^{81}Br). Die anschließenden Rotationsanalysen der 0-1 und 1-1 Banden waren jedoch mit einigen Schwierigkeiten behaftet, zumal hierfür der $^{\text{Q}}\text{R}$ -Zweig aufgrund zu geringer Intensität nicht zur Verfügung stand. Da die verbleibenden Zweige ($^{\text{S}}\text{R}$ und $^{\text{Q}}\text{R}$) beide vom F_1 Niveau ausgehen, kann nämlich keine Aussage über die Feinstrukturaufspaltung getroffen werden und das System wäre mit den insgesamt sieben Variablen (B' , D' , B'' , D'' , λ , γ und ν_{00}) unterbestimmt. Aus diesem Grund wurden die Spin-Bahn und Spin-Spin Kopplungskonstanten für das Schwingungsniveau $\nu = 0$ eingesetzt. Weiterhin erschien es sinnvoll, die Konstanten B' und D' aus dem genaueren Rotationsfit der 0-0 Bande weiterzuverwenden, anstatt sie neu berechnen zu lassen (zumindest für die 0-1 Bande). Die Standardabweichung und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Linien betrug im Einzelnen:

0-1 Bande (P^{79}Br):	$\sigma = 1,17 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$	(67 verwendeten Linien)
0-1 Bande (P^{81}Br):	$\sigma = 1,69 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$	(70 verwendeten Linien)
1-1 Bande (P^{79}Br):	$\sigma = 7,60 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$	(57 verwendeten Linien)
1-1 Bande (P^{81}Br):	$\sigma = 7,79 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$	(66 verwendeten Linien)

Eine Kalibrierung der Systeme konnte leider nicht vorgenommen werden, da sämtliche Spektren, wie beim Phosphorchlorid, mit Helium als Trägergas aufgenommen wurden.

Zust.	Konst.	$\nu(\text{P}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$\nu(\text{P}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
		Diese Arbeit	Colin [68]	Diese Arbeit	Colin [68]
$\text{X}^3\Sigma^-$	B_0	0,160227(2)	0,16032(2)	0,159125(2)	0,15913(2)
	B_1	0,159421(3)	0,15963(3)	0,158327(3)	0,15822(2)
	D_0	$8,67(3) \times 10^{-8}$	$9,322(2) \times 10^{-8}$	$8,72(3) \times 10^{-8}$	$8,765(2) \times 10^{-8}$
	D_1	$8,59(5) \times 10^{-8}$	-----	$8,57(5) \times 10^{-8}$	-----
	λ_0	14,1111(3)	14,110(4)	14,1112(3)	14,101(4)
	γ_0	-0,00699(1)	-0,00709(7)	-0,00693(1)	-0,00726(7)
$\text{b}^1\Sigma^+$	B_0	0,164729(2)	0,16481(2)	0,163595(2)	0,16359(2)
	B_1	0,163944(5)	0,16425(2)	0,162812(4)	0,16280(2)
	D_0	$8,35(3) \times 10^{-8}$	$8,914(2) \times 10^{-8}$	$8,41(3) \times 10^{-8}$	$8,338(2) \times 10^{-8}$
	D_1	$8,5(1) \times 10^{-8}$	-----	$8,51(8) \times 10^{-8}$	-----
	ν_{00}	11783,8216(4)	-----	11783,7743(5)	-----
	ν_{01}	11352,0154(5)	-----	11353,4431(5)	-----
	ν_{11}	11810,7562(4)	-----	11810,5972(3)	-----

Tabelle 6: Rotationskonstanten des $\text{b}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-$ Übergangs

Die Abweichungen der berechneten Rotations- und Spin-Bahnkonstanten betragen max. 0,1 Prozent von den Literaturdaten und können in dieser Arbeit auf eine Nachkommastelle genauer angegeben werden als von Colin. Seine exakte Spezifizierung der Zentrifugaldehnungskonstanten erscheint allerdings etwas fraglich.

Bei den bisherigen Berechnungen nach dem Hundischen Kopplungsfall (b) wurde stets von einer verhältnismäßig geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung ausgegangen, so daß die drei Komponenten F_1 , F_2 und F_3 als ein Elektronenzustand angesehen werden konnten. Nun zeigt sich aber durchaus eine gewisse Abgrenzung des F_1 -Niveaus von fast 30 cm^{-1} gegenüber den anderen beiden Rotationsleitern. Man erkennt dies auch in Bild 15 anhand der deutlich sichtbaren spektralen Trennung der F_1 zugehörigen Zweige $^{\text{S}}\text{R}$ und $^{\text{Q}}\text{P}$ von den übrigen. Es liegt also nahe, für F_1 einen separaten elektronischen Charakter anzunehmen, was im Hundischen Kopplungsfall (c) zum Ausdruck kommt. Hiernach spaltet der Grundzustand $^3\Sigma^-$ in seine Feinstrukturkomponenten X_21 (F_2 und F_3) und X_10^+ (F_1) auf (vgl. Kapitel 2). Um die Anwendbarkeit des Falles (c) für das Phosphorbromid zu testen, wurden die Übergänge $\text{b}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}_21$ ($^{\text{Q}}\text{R}$, $^{\text{Q}}\text{Q}$ und $^{\text{O}}\text{P}$ -Zweig) sowie $\text{b}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}_10^+$ ($^{\text{S}}\text{R}$ und $^{\text{Q}}\text{P}$ -Zweig) getrennt behandelt.

Die eingehende Rotationsanalyse des $\text{b}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}_10^+$ Systems für P^{79}Br mit insgesamt 106 berücksichtigten Linien ergab jedoch eine nicht mehr tolerierbare Standardabweichung von $0,073 \text{ cm}^{-1}$. Routinemäßige Veränderungen der Rotationslinienzuordnung brachten erwartungsgemäß noch wesentlich schlechtere Ergebnisse. Demzufolge waren auch die Rotationskonstanten B' $\{0,1646(2) \text{ cm}^{-1}\}$ und B'' $\{0,1568(2) \text{ cm}^{-1}\}$ bereits in der vierten

Nachkommastelle fehlerbehaftet. Für die Zentrifugaldehnungskonstante des Grundzustands wurde zudem ein negativer Wert erhalten, was physikalisch gesehen unmöglich zutreffen kann. Im Zuge dieser Beobachtungen läßt sich also festhalten, daß die Feinstrukturkomponenten X_21 und X_10^+ durchaus noch Wechselwirkungen aufeinander ausüben, die im Kopplungsfall c aber völlig unberücksichtigt bleiben. Eine einfache $J(J+1)$ Abhängigkeit der Termwerte ist demnach nicht gegeben.

Die Rotationsanalyse des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_21$ Systems war leider nicht möglich, da weder der ${}^Q\text{Q}$ noch der ${}^O\text{P}$ -Zweig aufgrund zu geringer Intensität zur Auswertung herangezogen werden konnte. Mit dem verbleibenden ${}^Q\text{R}$ -Zweig ist aber nur das F_3 -Niveau zugänglich, wodurch nach Kopplungsfall c das System mathematisch gesehen unterbestimmt ist und sich entsprechende Rechnungen nicht durchführen lassen.

Um herauszufinden, inwieweit sich die tatsächliche Intensität der einzelnen Zweige von den theoretischen Berechnungen unterscheidet, wurde die 0-0 Bande beider Isotope mit den entsprechenden Konstanten aus Tabelle 6 simuliert. Für die Linienstärken kamen dabei die Hoenl-London-Faktoren der Formeln 21 und 22 zum Tragen.

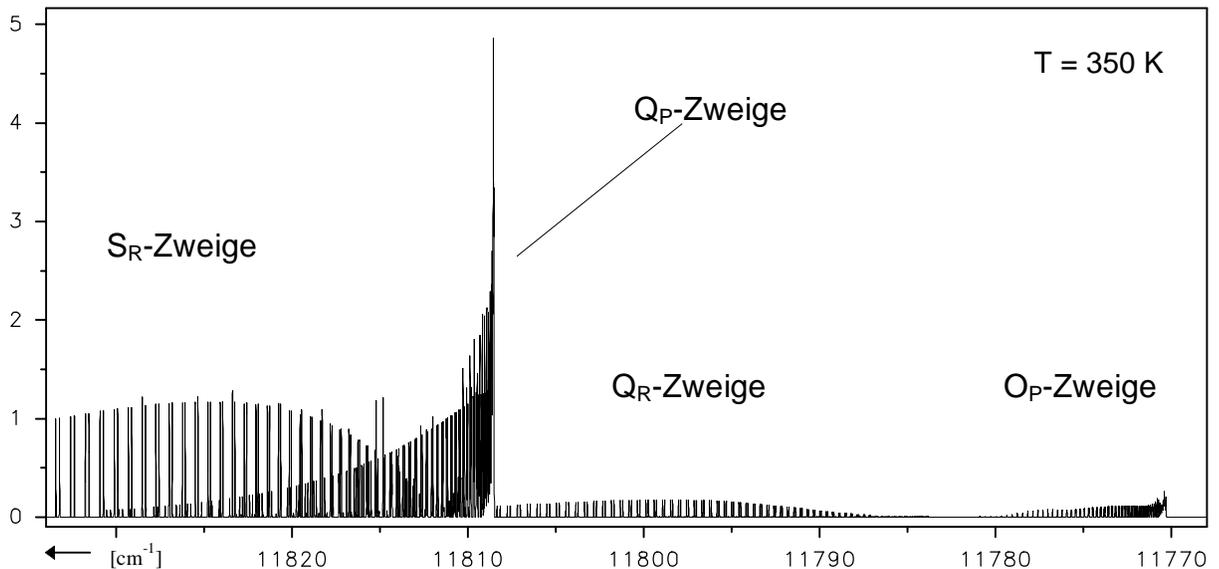


Bild 16: Simulation der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Für die in Bild 16 dargestellte Simulation der 0-0 Bande wurde der Quotient $\mu_{\text{par}}/\mu_{\text{senk}}$ auf vier gesetzt. Bei diesem Wert besitzen die Zweige der F_1 -Komponenten (${}^S\text{R}$ und ${}^Q\text{P}$) eine sieben bis achtmal höhere Intensität als jene mit involvierten F_3 -Niveaus (${}^Q\text{R}$ und ${}^O\text{P}$). Der ${}^Q\text{Q}$ -Zweig hingegen ist so schwach, daß man ihn überhaupt nicht mehr ausmachen kann. Vergleicht man das simulierte Spektrum mit den realen Gegebenheiten (Bild 15), so findet sich eine weitgehende Übereinstimmung; lediglich der ${}^O\text{P}$ -Zweig sollte noch eine etwas geringere Intensität aufweisen. Dies läßt sich durch weitere Variation der Übergangsmomente zwar bewerkstelligen, allerdings tritt dabei unerwünschterweise auch der ${}^Q\text{Q}$ -Zweig in den Vordergrund. Die Temperatur wurde in groben Schritten variiert, bis die Maxima der einzelnen Zweige mit denen aus Bild 15 möglichst gut übereinstimmten. Dabei stellte sich $T = 350 \text{ K}$ als ein guter Wert heraus.

4.3 Das Phosphoriodid

Die einzigen vom Phosphoriodid bislang bekannten spektroskopischen Daten stammen aus dem $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Subsystem des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs, das von mehreren Arbeitsgruppen in niedriger Auflösung gemessen und analysiert wurde. Prevot [60] entdeckte dieses Elektronensystem 1974 in einer Mikrowellenentladung und konnte somit erste Aussagen über die zugehörigen Schwingungskonstanten treffen. 1982 fand diese Arbeit ihre Fortsetzung durch Colin et al. [69], der sich eine Mikrowellenentladung von PI_3 zu Nutze machte. Die gegenwärtig aktuelle Schwingungsanalyse mit insgesamt 38 Banden geht auf Winter et al. [19] zurück, dem es ein Jahr später gelang, diesen Übergang durch Anregung mit metastabilem $O_2(^1\Delta)$ zu messen. Rotationskonstanten sind vom Phosphoriodid allerdings noch unbekannt.

Die hinsichtlich der anderen Phosphorhalogenide recht erfolgreich angewandte Hochspannungsentladung führte in diesem Fall nicht zu den erhofften Ergebnissen. Dagegen stellte sich die Anregung mit Singulett-Sauerstoff (vgl. Bild 10) als sehr viel effizienter heraus. Mit dieser Anregungsmethode wurde das $b0^+ \rightarrow X_10^+$ System mit bis zu $0,02 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessen, so daß von sechs Banden erstmalig eine Rotationsanalyse angefertigt werden konnte. Weitere Systeme, wie der $b0^+ \rightarrow X_21$ und $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang wurden trotz intensiver Bemühungen leider nicht entdeckt.

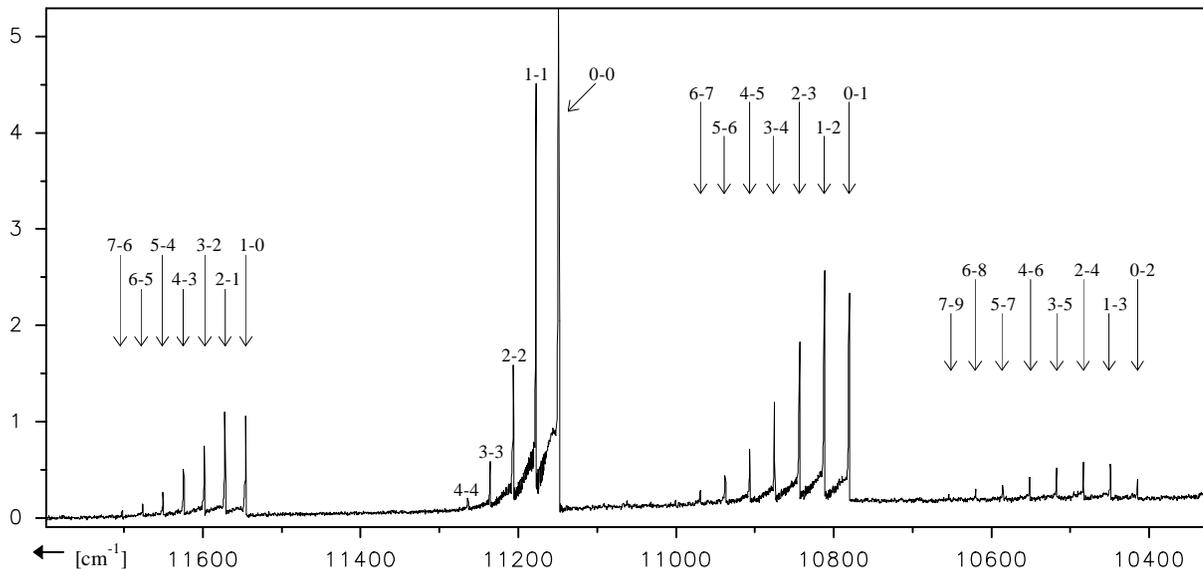


Bild 17: Übersichtsspektrum des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs

Das mit einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Übersichtsspektrum aus Bild 17 zeigt insgesamt 27 violett schattierte Schwingungsbanden, die sich auf insgesamt vier deutlich voneinander getrennte Sequenzen verteilen. Dabei präsentiert sich die $\Delta v = 0$ Sequenz zwar mit Abstand am intensivitätsstärksten, sie weist aber auch den höchsten Intensitätsverlust bezüglich steigender Schwingungsniveaus auf. Daher ist ihre sechste Bande (5-5) im Gegensatz zu den anderen Sequenzen bereits nicht mehr zu erkennen. Diese Umstände deuten darauf hin, daß die beiden involvierten Potentialkurven nicht allzu sehr gegeneinander verschoben sind.

Auf eine Vermessung sämtlicher Bandenköpfe zwecks Schwingungsanalyse wurde in diesem Fall verzichtet, weil die daraus resultierenden Ergebnisse keine wesentliche Ver-

besserung als die ohnehin schon veröffentlichten Daten von Winter et al. [19] darstellen dürften. Stattdessen bot es sich an, zunächst einmal möglichst viele Banden in hoher Auflösung zu messen und entsprechende Rotationsanalysen durchzuführen. Mit den auf diese Weise errechneten Bandenursprünge ließ sich dann ein Schwingungsfit mit größerer Genauigkeit anfertigen.

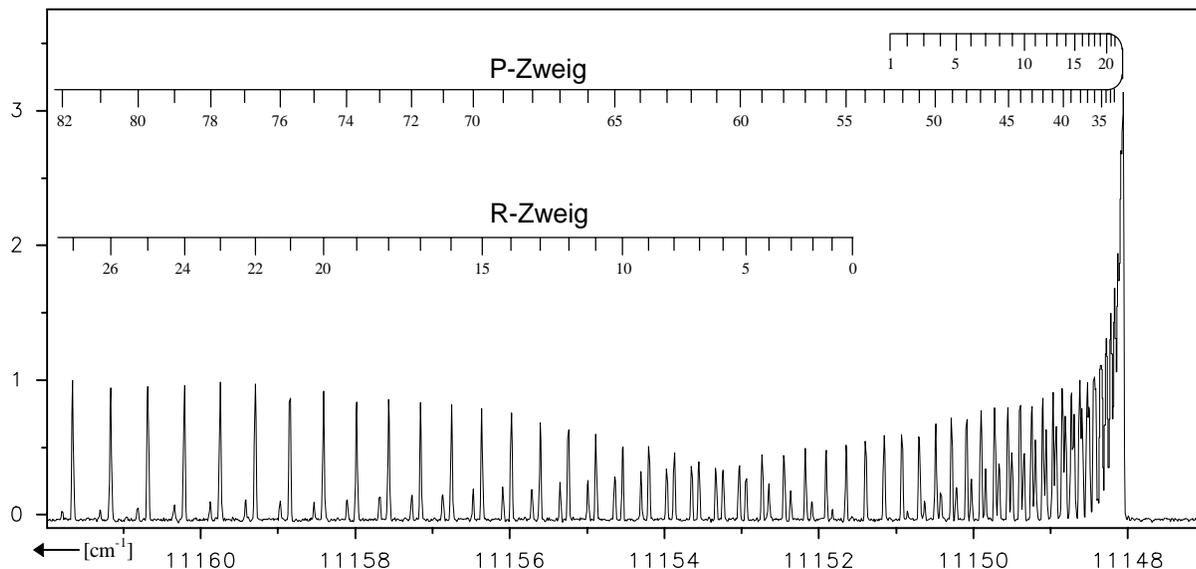


Bild 18: 0-0 Bande des $b_0^+ \rightarrow X_1^+$ Übergangs mit Rotationslinienzuordnung

Die Rotationslinienzuordnung der in Bild 18 dargestellten 0-0 Bande war glücklicherweise mit keinerlei Schwierigkeiten behaftet, zumal der Ursprung und damit auch der Beginn des P- und R-Zweiges gut erkennbar ist. Damit ließen sich die daraus ermittelten Rotationskonstanten als wichtige Vergleichsgrößen für alle weiteren Banden verwenden, bei denen eine absolute Zuordnung nach optischen Gesichtspunkten aufgrund geringerer Intensität nicht mehr zweifelsfrei möglich war. Auf die Übernahme von B und D-Werten als feste Konstanten bei Banden mit einem gemeinsamen Schwingungszustand wurde verzichtet, da bei den jeweils in Frage kommenden „Bandenpaaren“ keine allzu gravierenden Qualitätsunterschiede hinsichtlich Intensität und verwertbarer Linienzahl bestand.

Bande	B' [cm^{-1}]	B'' [cm^{-1}]	D' [cm^{-1}]	D'' [cm^{-1}]	ν_{00} [cm^{-1}]
0-0	0,123646(2)	0,119127(2)	$4,78(2) \times 10^{-8}$	$4,53(2) \times 10^{-8}$	11151,3511(2)
1-1	0,123102(3)	0,118568(3)	$4,91(3) \times 10^{-8}$	$4,64(3) \times 10^{-8}$	11180,1918(2)
2-2	0,122592(12)	0,118045(11)	$5,7(3) \times 10^{-8}$	$5,4(3) \times 10^{-8}$	11208,9974(9)
0-1	0,123645(3)	0,118600(3)	$4,81(6) \times 10^{-8}$	$4,53(6) \times 10^{-8}$	10782,7165(2)
1-2	0,123094(3)	0,117993(3)	$4,79(5) \times 10^{-8}$	$4,50(5) \times 10^{-8}$	10814,2146(2)
2-3	0,122589(7)	0,117473(7)	$5,6(2) \times 10^{-8}$	$5,3(2) \times 10^{-8}$	10845,6839(6)

Tabelle 7: Ergebnisse der hochaufgelösten Banden des $b_0^+ \rightarrow X_1^+$ Übergangs

Als Standardabweichung läßt sich ein Wert von weniger als 10^{-3} Wellenzahlen für die einzelnen Rotationsfits angeben. Lediglich die 2-2 und 2-3 Bande liegen aufgrund geringerer Linienzahl und Intensität mit $1,84 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1,49 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ weit darüber, was sich auch in der verminderten Genauigkeit der einzelnen Konstanten widerspiegelt. Um nun die endgültigen Konstanten für die jeweiligen Schwingungsniveaus zu erhalten (vgl. Tabelle 8), wurde ein fehlerorientiert gewichteter Mittelwert der Daten aus Tabelle 7 gebildet (genauere Werte fanden stärkere Berücksichtigung).

Konst.	$b0^+ [\text{cm}^{-1}]$	$X_10^+ [\text{cm}^{-1}]$
B_0	0,123646(2)	0,119127(2)
B_1	0,123098(4)	0,118584(16)
B_2	0,122590(7)	0,118003(13)
B_3	-----	0,117473(7)
D_0	$4,79(2) \times 10^{-8}$	$4,53(2) \times 10^{-8}$
D_1	$4,86(5) \times 10^{-8}$	$4,60(5) \times 10^{-8}$
D_2	$5,6(3) \times 10^{-8}$	$4,65(15) \times 10^{-8}$
D_3	-----	$5,3(2) \times 10^{-8}$

Tabelle 8: Rotationskonstanten des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs

Die Kalibrierung der jeweiligen Spektren erfolgte mit insgesamt neun Argonlinien im spektralen Bereich von $10300 - 12200 \text{ cm}^{-1}$. Dabei ergab sich eine Korrekturgröße von insgesamt $0,04 \text{ cm}^{-1}$.

Die anschließend durchgeführte Schwingungsanalyse wies mit $1,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ eine sehr geringe Standardabweichung auf; diese kann aber aufgrund der gerade mal zur Verfügung stehenden sechs Banden nicht als repräsentativ angesehen werden. Einen Überblick hinsichtlich der daraus resultierenden Werte gibt Tabelle 9:

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm^{-1}]	Winter et al. [cm^{-1}]
X_10^+	ω_e	371,296(4)	372 ± 2
	$\omega_e x_e$	1,330(1)	1,4(3)
$b0^+$	T_e	11136,920(4)	11135 ± 5
	ω_e	400,167(6)	400 ± 2
	$\omega_e x_e$	1,346(2)	1,4(3)

Tabelle 9: Schwingungskonstanten des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs

Die Abweichungen der Schwingungskonstanten von den Ergebnissen von Winter et al. [19] liegen alle deutlich innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Aufgrund der wesentlich exakteren Bandenursprünge gegenüber den von Fink verwendeten Bandenköpfen, sind die hier dargebotenen Daten um 2-3 Zehnerpotenzen genauer.

4.4 Überblick über die Phosphorhalogenide

Bedingt durch die Massenzunahme des Halogenatoms nehmen sowohl die Schwingungs- als auch Rotationskonstanten in der Reihe PF → PI deutlich ab. Die Spin-Bahn-Kopplung λ_0 , welche sich auch in der Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands widerspiegelt, steigt hingegen exponentiell an. Extrapoliert man den noch fehlenden Wert für Phosphoriodid, so kann man eine Aufspaltung von mindestens 100 cm^{-1} annehmen. Hinsichtlich der unterschiedlichen Kopplungsfälle läßt sich festhalten, daß nur PI nach Fall (c) zufriedenstellend auswertbar war (s. 4.1 und 4.2). Nimmt man nun die Spin-Bahn Kopplung als Bewertungskriterium hierfür, so kann man sagen, daß für $\lambda_0 < 15 \text{ cm}^{-1}$ offenbar doch nur eine Beschreibung nach Fall (b) in Frage kommt.

Die energetische Lage des angeregten $b^1\Sigma^+$ Zustands fällt zum PI hin leicht ab. Eine ähnliche Tendenz darf man auch bei den größtenteils unbekanntem $a^1\Delta$ Niveaus vermuten.

Zust.	Konst.	PF [cm^{-1}]	PCI [cm^{-1}]	P ⁷⁹ Br [cm^{-1}]	PI [cm^{-1}]
X³Σ⁻ (Fall b)	ω_e	846,732	552,3	434,75(7)	nicht bestimmbar, da nur S _R u. Q _P vorhanden
	$\omega_e x_e$	4,489	2,24	1,545(9)	
	B₀	0,564423015	0,25211926(5)	0,160227(2)	
	D₀	$1,0135 \times 10^{-6}$	$2,126(2) \times 10^{-7}$	$8,67(3) \times 10^{-8}$	
	λ_0	2,948237277	4,25437(3)	14,1111(3)	
	γ_0	0,0015	-0,003053(1)	-0,00699(1)	
X₁0⁺ (Fall c)	ω_e	-----	-----	-----	371,296(4)
	$\omega_e x_e$	-----	-----	-----	1,330(1)
	B₀	-----	-----	-----	0,119127(2)
	D₀	-----	-----	-----	$4,53(2) \times 10^{-8}$
X₂1	T_e	5,896 (2λ)	8,508 (2λ)	28,222 (2λ)	-----
a¹Δ	T_e	7090,41	Zustand bislang unbekannt	Zustand bislang unbekannt	Zustand bislang unbekannt
	ω_e	858,79			
	$\omega_e x_e$	4,438			
	B₀	0,5699			
	D₀	-----			
b¹Σ⁺	T_e	13353,91(5)	12080,4(10)	11770,43(8)	11136,880(4)
	ω_e	866,14	584,2	461,55(7)	400,167(6)
	$\omega_e x_e$	4,51	2,7	1,568(9)	1,346(2)
	B₀	0,5725	0,258615(2)	0,164729(2)	0,123646(2)
	D₀	-----	$2,047(8) \times 10^{-7}$	$8,35(3) \times 10^{-8}$	$4,79(2) \times 10^{-8}$
Intens. b-X₁ / b-X₂		≈ 1	≈ 2	≈ 7	> 50

Tabelle 10: Molekülkonstanten der Phosphorhalogenide

5. Die Arsenhalogenide

Die Arsenhalogenide weisen im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Phosphorhalogeniden eine wesentlich stärkere Feinstrukturaufspaltung des elektronischen Grundzustands $X^3\Sigma^-$ auf, was sich auf eine erhöhte Spin-Bahn Kopplung bei den Elementen der Gruppe V zurückführen läßt. Die beiden Subsysteme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ erscheinen daher in allen aufgenommenen Spektren als deutlich getrennte Bandensequenzen und werden im Folgenden als separate Übergänge behandelt. Bei den Auswertungen der hochaufgelösten Banden wird dementsprechend in erster Linie auf den Hundschen Kopplungsfall (c) zurückgegriffen, wie es in den bisherigen Literaturvorgaben auch üblich war.

Das aus der betrachteten Gruppe am eingehendsten studierte Molekül ist das Arsenfluorid [9-11, 60, 70-71], von dem Schwingungs- und Rotationskonstanten sämtlicher tiefliegender Elektronenniveaus ($b0^+$, $a2$, X_21 und X_10^+) bekannt sind. Alle bezüglich des $a2(^1\Delta)$ Zustands veröffentlichten Werte entstammen jedoch Übergängen im UV-Bereich, in denen nicht der Grundzustand, sondern sehr hochliegende Elektronenniveaus $c^1\Pi$ bzw. $d^1\Pi$ involviert sind [9-11]. Über die anderen Arsenhalogenide existieren bislang lediglich Publikationen von Prevot [60] und Winter et al. [21-22], die sich ausschließlich mit dem $b0^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ System in niedriger Auflösung beschäftigen. Demzufolge sind Rotationskonstanten und andere Zustände für diese Moleküle noch völlig unbekannt. Darüber hinaus wurde für AsI nur das $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Subsystem beobachtet und ausgewertet.

Im Verlauf der Messungen zu dieser Arbeit gelang es, die noch unbekanntesten Übergänge $a2(^1\Delta) \rightarrow X^3\Sigma^-$ für AsCl, AsBr und AsI zu finden sowie einige Schwingungsbanden in hoher Auflösung zu messen. Außerdem wurde das noch fehlende $b0^+ \rightarrow X_21$ Subsystem des Arseniodids entdeckt, das allerdings aufgrund zu geringer Intensität keine weiterführenden Analysen erlaubte. Die sehr gut geeignete Anregungsmethode mit Singulett-Sauerstoff (s. Kapitel 3, Bild 9) gelang für Arsenfluorid nur in begrenztem Umfang. So ließ sich hinsichtlich der gemessenen Spektren keinerlei Qualitätsverbesserung gegenüber denen aus der Literatur erzielen; auch der noch unbekannteste $a2(^1\Delta) \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang blieb verborgen. Andere getestete experimentelle Methoden führten bestenfalls zu vergleichbaren Resultaten, weshalb auf ein separates Kapitel für AsF an dieser Stelle verzichtet werden kann.

5.1 Das Arsenchlorid

Die einzigen bislang existierenden Veröffentlichungen hinsichtlich des Arsenchlorids stammen von Prevot [60] und Winter et al. [21] und beziehen sich auf die beiden Subsysteme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ sowie $b0^+ \rightarrow X_21$. In diesen Publikationen werden jedoch nur sehr wenige Banden in niedriger Auflösung ($0,3 \text{ nm} \approx 4 \text{ cm}^{-1}$) beschrieben, so daß die angegebenen Schwingungskonstanten mit recht großen Fehlern behaftet sind. Demzufolge erschien es angemessen, das angesprochene System noch einmal gründlich zu untersuchen, um vor allem möglichst exakte Werte für die Feinstrukturkomponente X_21 bestimmen zu können. Diese Daten sind zwingend für die Analyse des neu entdeckten $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21(X^3\Sigma^-)$ Übergangs (vgl. Bild 20) erforderlich, von dem lediglich die $\Delta v = 0$ Sequenz gefunden wurde; andernfalls wäre das System unterbestimmt und damit nicht analysierbar. Eine Hochauflösung einzelner Banden wurde im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr durchgeführt, ist allerdings für die nahe Zukunft in Planung.

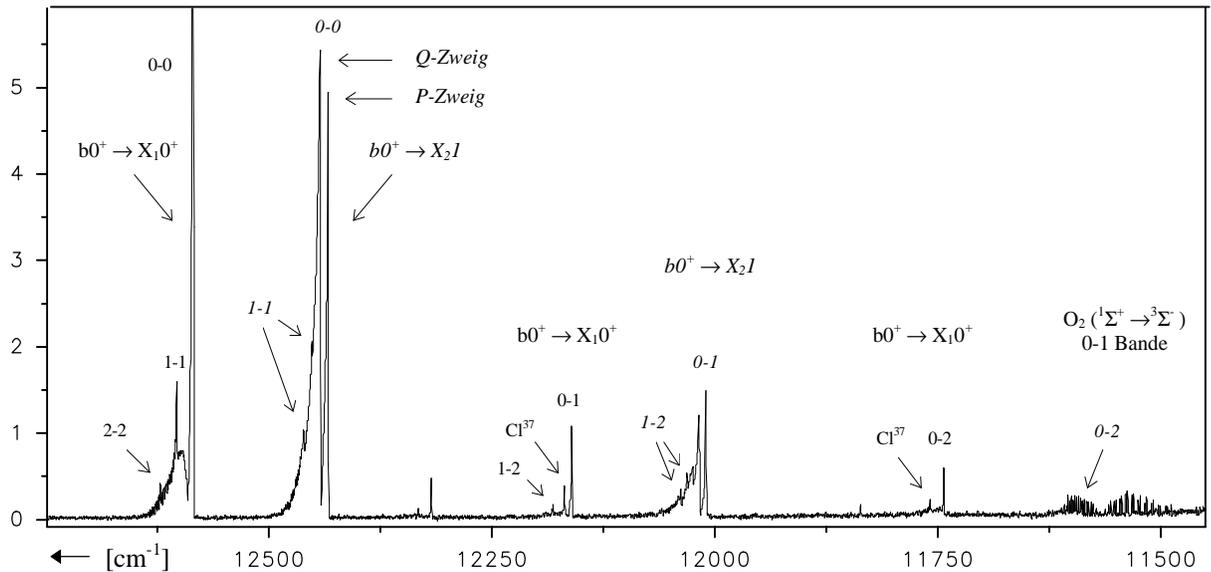


Bild 19: Übersichtsspektrum des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Das mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Übersichtsspektrum aus Bild 19 zeigt drei in ihrer Intensität stark abnehmenden Sequenzen $\Delta v = 0, -1$ und -2 der beiden Feinstrukturübergänge $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$. Infolge der spektralen Verschiebung dieser Elektronensubsysteme von ca. 150 cm^{-1} bleiben gegenseitige Überlagerungseffekte vollständig aus. Von den allesamt violett-schattierten Banden bestehen diejenigen des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs (kursiv beschriftet) aus drei Zweigen und machen sich durch die scharfen Köpfe des P- und Q-Zweigs bemerkbar. Gemäß der Regel von Colin [68] sind sie geringfügig stärker als die des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems, da Cl das leichtere Atom darstellt. Nebenbei sei noch auf den Isotopieeffekt des AsCl^{37} hingewiesen, der allerdings erst in den Sequenzen $\Delta v > 0$ sichtbar wird und für die weiteren Betrachtungen keine Rolle spielt.

Bande	$b0^+ \rightarrow X_10^+$		$b0^+ \rightarrow X_21$ (P-Zweige)	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0-0	12584,3	12584,3	12433,0	12433,00
1-1	12602,5	12602,5	12451,2	12451,65
2-2	12620,7	12620,7	-----	-----
0-1	12159,7	12159,7	12009,3	12008,85
1-2	(12180,8)*	12185,3	12030,4	12030,50
0-2	11742,5	11742,5	11587,8	11587,70

*wegen zu hoher Abweichung nicht berücksichtigt

Tabelle 11: Bandenköpfe des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Die Schwingungsanalyse der beiden Subsysteme war mit einigen Problemen behaftet, zumal nur wenige Banden als ausreichend intensive Signale zur Verfügung standen. So konnten für den $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergang gerade mal fünf Bandenköpfe ausgemessen und verwendet werden, genau ausreichend, um überhaupt einen fünf-Parameter-Fit durchfüh-

ren zu können. Daher sind die in Tabelle 11 angegebenen berechneten und gemessenen Daten zwangsläufig identisch. Der $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergang hingegen erlaubt keinen fünf-Parameter-Fit, da das zweite Schwingungsniveau des oberen Zustands unbestimmt ist. Aus diesem Grund mußten die zuvor berechneten Konstanten des $b0^+$ Zustands eingesetzt werden, die ihrerseits natürlich auch schon mit einem gewissen Fehler behaftet sind.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm^{-1}]	Winter et al. [cm^{-1}]
X_10^+	ω_e	432 ± 2	424 ± 6
	$\omega_e x_e$	$3,7 \pm 0,5$	-----
X_21	T_e	151 ± 4	140 ± 8
	ω_e	427 ± 3	424 ± 6
	$\omega_e x_e$	$1,5 \pm 0,5$	-----
$b0^+$	T_e	12580 ± 2	12573 ± 10
	ω_e	450 ± 2	443 ± 8
	$\omega_e x_e$	$3,7 \pm 0,5$	-----

Tabelle12: Schwingungskonstanten des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Bei einem Vergleich der in Tabelle 12 zusammengefaßten Schwingungskonstanten (bzw. T_e Werte) mit denen von Fink zeigt sich weitgehende Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Die angegebenen Abweichungen resultieren dabei nicht wie sonst üblich aus dem verwendeten Fitprogramm (diese wären aufgrund der geringen Bandenzahl viel zu gering bemessen und damit in keiner Weise aussagekräftig s.o.), sondern aus einer großzügigen Schätzung der Bandenmeßgenauigkeit. Aufgrund der Fehlerfortpflanzung sind die Werte des X_21 -Zustands, die ja aus der zweiten Schwingungsanalyse hervorgingen, am unsichersten. Hinsichtlich des Abstands zwischen Bandenkopf und Ursprung wurde der $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergang um $+5 \text{ cm}^{-1}$ und der $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergang um $+7 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert. Diese systematische Verschiebung spiegelt sich allerdings nur in einer Anhebung der T_e Werte wider und ist in Tabelle 12 bereits berücksichtigt.

Das neu entdeckte $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Elektronensystem umfasst, wie bereits erwähnt, lediglich die $\Delta v = 0$ Sequenz. Eine Schwingungsanalyse mit fünf Parametern ist daher nicht möglich; die zuvor berechneten Daten des X_21 -Zustands mußten also als feste Größen eingesetzt werden.

In Bild 20 erkennt man, wie die scharfen, violett-schattierten Banden des neuen Systems, welche in erster Linie vom Q_e -Zweig herrühren, mit zunehmender Schwingungszahl zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen. Die Linien des durch Λ -Verdopplung auftretenden Q_r -Zweiges bilden hingegen eine wesentlich flachere und weniger prägnante Struktur, die aufgrund von Überlagerungserscheinungen auch nur für die 0-0 Bande erkennbar wird. Andere Zweige sind bei der gemessenen Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ nicht auszumachen. Hinsichtlich des Intensitätsvergleichs zwischen den beiden Systemen $b0^+ \rightarrow X_21/X_10^+$ und $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ läßt sich in grober Näherung ein Verhältnis von ungefähr 1:3 - 1:4 angeben.

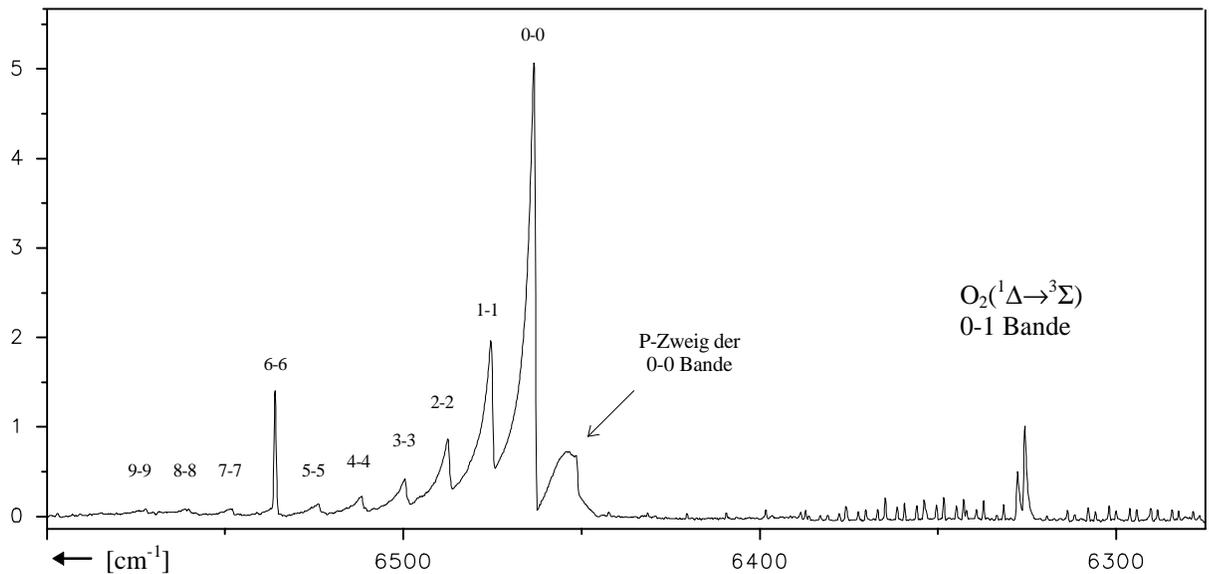


Bild 20: $\Delta v = 0$ Sequenz des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

Allerdings ist dabei die Empfindlichkeitskurve des Detektors noch unberücksichtigt. Eine entsprechende Korrektur wird jedoch in Kürze nachgeholt.

Bande	gemessen	berechnet
0-0	6463,3	6463,301
1-1	6475,4	6475,397
2-2	6487,5	6487,497
3-3	6499,6	6499,601
4-4	6511,7	6511,709
5-5	6523,8	6523,821
6-6	6536,0	6535,936
7-7	6548,0	6548,055
8-8	6560,2	6560,178
9-9	6572,3	6572,305

Tabelle 13: Bandenköpfe des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

Mit den insgesamt zehn Bandenköpfen aus Tabelle 13 und den Konstanten für den X_21 -Zustand (Tabelle 12) wurde eine Schwingungsanalyse angefertigt, deren Standardabweichung mit $2,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ durchaus akzeptabel war. Diese Angabe bezieht sich aber nur auf den statistischen Fehler und bezieht noch nicht die Unsicherheit der Bezugsparameter für X_21 mit ein. Letztere wurde für die Endergebnisse natürlich berücksichtigt (Tabelle 14). Da sämtliche Bandenköpfe aus dem Q-Zweig stammen, ist die Korrektur bezüglich des Ursprungs mit gerade mal $-0,5 \text{ cm}^{-1}$ vergleichsweise gering. Für die Rundung des „errechneten“ T_e -Wertes von $6608,25 \text{ cm}^{-1}$ war dies aber ohne Bedeutung.

T_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e x_e$ [cm^{-1}]
6608 ± 4	439 ± 4	$1,2 \pm 0,5$

Tabelle 14: Schwingungskonstanten des $a2(^1\Delta)$ -Zustands

Abschließend läßt sich die Termenergie des neu gefundenen $a2(^1\Delta)$ mit bisherigen Schätzungen von Bielefeld et al. [23] vergleichen. Der von ihnen angenommene Wert von 6920 cm^{-1} beruht dabei nicht auf komplexen theoretischen Modellrechnungen, sondern lediglich auf Quervergleichen mit isovalenten Molekülen. So geben sie einen Quotienten der Zustandsenergien $T_e(b0^+)/T_e(a2)$ von 0,5 bis 0,65 an, wobei ihre Vorhersagen von 0,55 ausgehen. Der entsprechende Quotient aus den von mir gefundenen Werten beträgt 0,525 und liegt damit innerhalb des angegebenen Bereichs.

5.2 Das Arsenbromid

Von dem Arsenbromid sind bislang nur die beiden Elektronensubsysteme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ bekannt, die sowohl von Prevot [60] als auch Winter et al. [21] untersucht und beschrieben wurden. Da aber zu dieser Zeit Spektren mit hoher Auflösung noch nicht so leicht zugänglich waren, sind die daraus resultierenden Schwingungskonstanten recht grob und ungenau; $\omega_e x_e$ -Werte werden überdies nicht angegeben.

Im Zuge dieser Arbeit gelang es, die angesprochenen Übergänge isotopenspezifisch auszuwerten, so daß für As^{79}Br und As^{81}Br separate Daten hinsichtlich ω_e und $\omega_e x_e$ errechnet werden konnten. Zudem war es möglich, die 0-0 und 1-1 Bande mit einer Auflösung von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ zu messen und damit erstmals Rotationskonstanten der involvierten Zustände zu bestimmen. Schließlich wurde auch das noch völlig unbekannte $a2(^1\Delta) \rightarrow X^3\Sigma$ System im infraroten Bereich bei etwa 6400 cm^{-1} entdeckt und analysiert. Eine wertbare Hochauflösung war hierfür allerdings nicht möglich (s.u.)

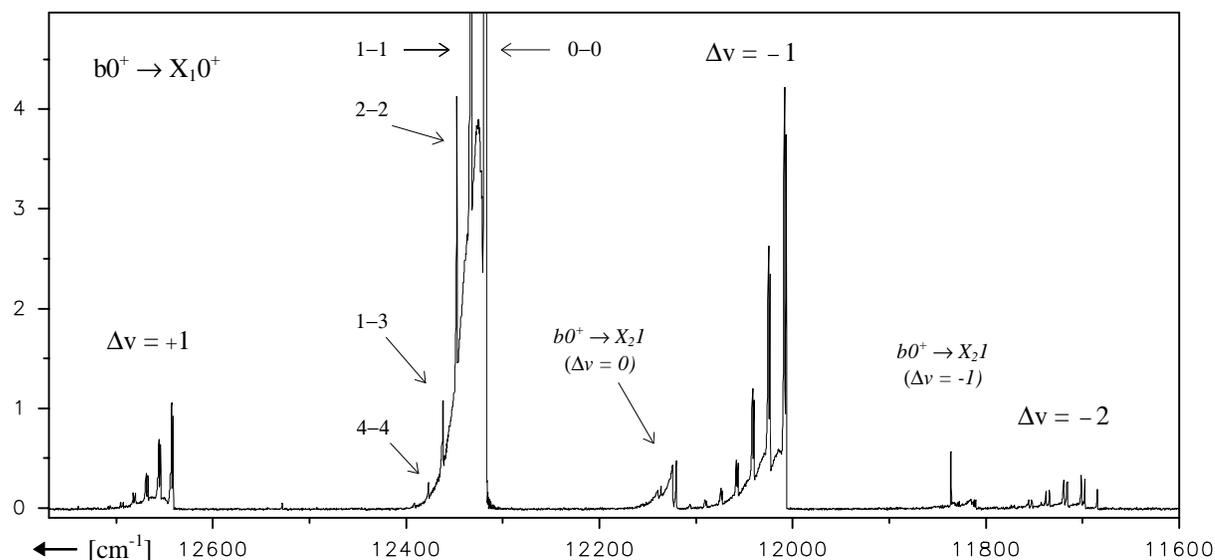


Bild 21: Übersichtsspektrum des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Das Übersichtsspektrum aus Bild 21 wurde mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und zeigt in ersten Linie die vier Bandensequenzen des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs mit $\Delta v = 0, -1, 1$ und -2 , die in dieser Reihenfolge stark an Intensität abnehmen. Die 0-0 Bande stellt dabei das intensivste Signal dar, was auf eine nur geringfügige Verschiebung der zugehörigen Potentialkurven hindeutet. Infolge der Violetttschattierung erscheint allein der P-Zweig als scharfer und intensitätsstarker Bandenkopf, während sich der R-Zweig durch eine eher flache und breite Struktur auszeichnet.

Das zweite Elektronensubsystem $b0^+ \rightarrow X_21$ ist dagegen schon erheblich schwächer und läßt lediglich die $\Delta v = 0$ und -1 Sequenzen erkennen. Die ebenfalls violetttschattierten Banden bestehen aus insgesamt drei Zweigen und weisen einen zusätzlichen, etwas breiteres Maximum im Q-Zweig auf. Da die beiden Isotope As^{79}Br und As^{81}Br mit nahezu gleicher Häufigkeit auftreten, beobachtet man eine Verdopplung sämtlicher Bandenköpfe mit $\Delta v \neq 0$ innerhalb des Übersichtsspektrums.

Hinsichtlich der Auswertung wurden zunächst alle Flanken des intensiveren $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs ausgemessen und für jedes Isotop eine separate Schwingungsanalyse erstellt:

Bande	$\nu(\text{As}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$\nu(\text{As}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0-0	12316,9	12316,857	12316,9	12316,810
1-1	12331,9	12331,900	12331,9	12331,823
2-2	12346,9	12346,851	12346,9	12346,714
3-3	12361,6	12361,709	12361,6	12361,483
4-4	12376,5	12376,475	(12376,5)*	12376,129
5-5	12391,2	12391,148	(12391,2)*	12390,653
1-0	12642,5	12642,547	12640,5	12640,566
2-1	12655,8	12655,823	12653,7	12653,829
3-2	12669,0	12669,007	12666,9	12666,970
4-3	12682,1	12682,098	12679,9	12679,989
5-4	12695,1	12695,096	12692,8	12692,885
6-5	12707,9	12708,002	12705,7	12705,658
0-1	12006,2	12006,210	12008,1	12008,067
1-2	12023,0	12022,928	12024,7	12024,708
2-3	12039,6	12039,553	12041,2	12041,227
3-4	12056,2	12056,086	12057,7	12057,623
4-5	12072,6	12072,526	12074,0	12073,897
5-6	12088,9	12088,873	12090,2	12090,049
6-7	12105,2	12105,128	12106,0	12106,078
0-2	11697,2	11697,237	11700,9	11700,951
1-3	11715,6	11715,630	11719,1	11719,221

2-4	11733,9	11733,930	11737,3	11737,367
3-5	11752,1	11752,137	11755,4	11755,392
4-6	11770,1	11770,252	11773,2	11773,293

*wegen zu hoher Abweichung nicht berücksichtigt

Tabelle 15: Bandenköpfe des $b_0^+ \rightarrow X_1 0^+$ Übergangs

Die Bandenköpfe ließen sich mit einer Genauigkeit von einer Nachkommastelle bestimmen, wobei der effektive Meßfehler nach eigener Schätzung bei etwa $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Bedenkt man aber, daß die Abstände zwischen Bandenkopf und Ursprung nur näherungsweise konstant bleiben, so darf man eher von $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ausgehen. Aufgrund dieser Annahme sind in Tabelle 17 auch etwas größere Fehler angegeben, als von dem Fitprogramm berechnet wurde. Die Standardabweichungen der Fünf-Parameter-Fits betragen $0,070 \text{ cm}^{-1}$ für As^{79}Br und $0,104 \text{ cm}^{-1}$ für As^{81}Br .

Für den $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergang standen der Auswertung gerade mal 5 Banden je Isotop zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden die Schwingungskonstanten des b_0^+ Zustands aus den zuvor durchgeführten Fünf-Parameter-Fits übernommen und nur drei Parameter bestimmt. Die errechnete Standardabweichung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ für As^{79}Br und $0,02 \text{ cm}^{-1}$ für As^{81}Br ist aufgrund der wenigen Meßdaten nicht sehr aussagekräftig.

Bande	$\nu(\text{As}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$\nu(\text{As}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
0-0	12119,9	12119,921	12119,9	12119,892
1-1	12135,4	12135,415	12135,4	12135,393
0-1	11809,8	11809,723	11811,6	11811,633
1-2	11827,0	11827,062	11828,8	11828,775
2-3	11844,5	11844,479	11845,8	11845,808

Tabelle 16: Bandenköpfe des $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergangs

Bei einem Vergleich der in Tabelle 17 (s. nächste Seite) zusammengefaßten Schwingungskonstanten und T_e -Werte mit denen von Winter et al. [21] zeigt sich weitgehende Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Aufgrund der wenigen Banden, die für den $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ Schwingungsfit zur Verfügung standen, sind die Konstanten des $X_2 1$ -Zustands mit den stärksten Ungenauigkeiten behaftet. Hinsichtlich des Abstands zwischen Bandenkopf und Ursprung wurden die Daten des $b_0^+ \rightarrow X_1 0^+$ Übergangs um $3,3 \text{ cm}^{-1}$ nach oben korrigiert. Dieser Wert stammt aus hochauflösenden Messungen der 0-0 Bande, die eine exakte Bestimmung des Bandenursprungs erlaubte (s.u.). Allerdings sei bemerkt, daß die besagte Differenz vor allem sequenzübergreifend variiert. So beträgt sie für die 0-1 Bande z.B. nur noch $2,9 \text{ cm}^{-1}$ (s.u.). Für den $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergang kann man den Korrektursummanden dagegen allenfalls abschätzen; der Einfachheit halber wurden die $3,3 \text{ cm}^{-1}$ übernommen. Diese Maßnahme wirkt sich aber nur auf eine Anhebung der T_e -Werte aus und ist demzufolge für den $X_2 1$ Zustand wesentlich unsicherer.

		$\nu(\text{As}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$\nu(\text{As}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Winter et al.	Diese Arbeit	Winter et al.
$X_1 0^+$	ω_e	312,3(5)	316 ± 6	310,4(5)	316 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,837(9)	-----	0,814(9)	-----
$X_2 1$	T_e	197.1(9)	193 ± 8	197.1(9)	193 ± 8
	ω_e	312,0(8)	316 ± 6	309,9(8)	316 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,92(2)	-----	0,82(2)	-----
$b 0^+$	T_e	12312,6(5)	12313 ± 10	12312,6(5)	12313 ± 10
	ω_e	327,5(5)	329 ± 6	325,5(5)	329 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,884(9)	-----	0,875(9)	-----

Tabelle 17: Schwingungskonstanten der $b^1\Sigma^+$ und $X^3\Sigma^-$ Zustände

Zwei von den insgesamt fast dreißig Schwingungsbanden beider Subsysteme konnten in ausreichend hoher Auflösung gemessen werden, um akzeptable Rotationsanalysen davon anzufertigen. So wurde die in Bild 22 dargestellte 0-0 Bande mit $0,01 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, während für die schon wesentlich intensitätsschwächere 0-1 Bande immerhin noch $0,02 \text{ cm}^{-1}$ möglich waren. Da infolge des Isotopieeffekts nun insgesamt vier Zweige auftreten, ergeben sich bisweilen unerwünschte Überlagerungseffekte, vor allem im Bereich der hin- bzw. rückläufigen P-Zweige. Innerhalb der 0-0 Bande ist dieses Problem noch nicht allzu gravierend; hier ließen sich immer noch genügend P-Linien verwerten. Bedingt durch die schlechtere Auflösung war dies bei der 0-1 Bande jedoch nicht mehr möglich, so daß nur die R-Zweige zur Verfügung standen. Um das System dennoch bestimmen zu können, wurde ein Drei-Parameter-Fit mit den festen Konstanten des oberen Zustands (diese ging-

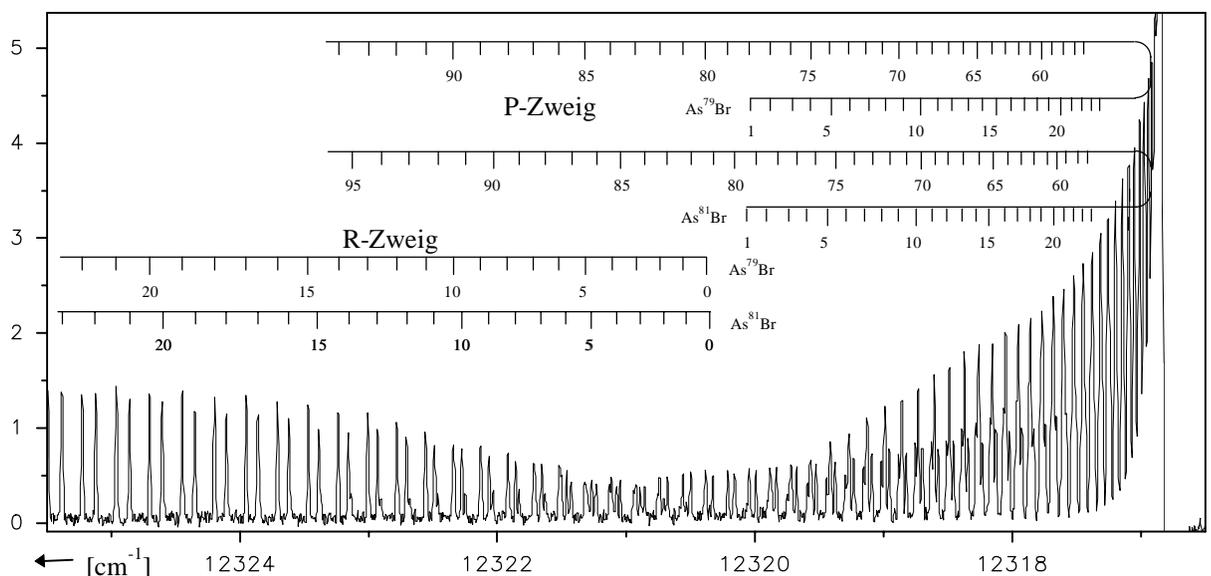


Bild 22: 0-0 Bande des $b 0^+ \rightarrow X_1 0^+$ Übergangs

gen ja aus der 0-0 Bande hervor) durchgeführt. Hinsichtlich der absoluten Nummerierung der P- und R-Zweige, die sich ja nicht auf die Standardabweichung des Fits, sondern nur auf die Konstanten selbst auswirkt, kann ein Fehler mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, zumal im Bereich des Ursprungs die Startlinien noch gut erkennbar sind und wie erwartet etwa 2 ($B'' + B'$) auseinanderliegen.

Die Standardabweichung und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Linien betrug im Einzelnen:

0-0 Bande (As^{79}Br):	$\sigma = 1,34 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	(97 R-Linien / 31 P-Linien)
0-0 Bande (As^{81}Br):	$\sigma = 1,32 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	(100 R-Linien / 72 P-Linien)
0-1 Bande (As^{79}Br):	$\sigma = 1,31 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	(68 verwendete R-Linien)
0-1 Bande (As^{81}Br):	$\sigma = 1,92 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	(67 verwendete R-Linien)

Eine Kalibrierung der Systeme konnte bislang leider noch nicht vorgenommen werden, da im aufgenommenen Bereich keinerlei Atomlinien des Argons detektiert wurden. Entsprechende Maßnahmen z.B. $\text{O}_2(^1\Delta)$ -Anregung mit zusätzlicher HV-Entladung für Atomlinien oder Eichung am $\text{O}_2(^1\Sigma \rightarrow ^3\Sigma)$ System sind jedoch in Vorbereitung.

Zust.	Konst.	$\nu(\text{As}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu(\text{As}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
X_10^+	B_0	0,083190(4)	0,082363(3)
	B_1	0,082883(4)	0,082063(3)
	D_0	$5,23(4) \times 10^{-8}$	$2,29(2) \times 10^{-8}$
	D_1	$5,23(4) \times 10^{-8}$	$2,30(3) \times 10^{-8}$
$b0^+$	B_0	0,085297(4)	0,084433(3)
	D_0	$5,15(4) \times 10^{-8}$	$2,25(2) \times 10^{-8}$

Tabelle 18: Rotationskonstanten des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs

Nachzutragen sind an dieser Stelle noch die Wellenzahlen der Bandenursprünge aus den vier Rotationsfits, mit deren Hilfe ja die Korrektur für die Schwingungsanalyse vorgenommen wurde (s.o.). Sie betragen $12320,2402(3) \text{ cm}^{-1}$ für die 0-0 Bande des As^{79}Br , $12320,1949(2) \text{ cm}^{-1}$ für die 0-0 Bande des As^{81}Br , $12009,1435(3) \text{ cm}^{-1}$ für die 0-1 Bande des As^{79}Br und $12010,9647(5) \text{ cm}^{-1}$ für die 0-0 Bande des As^{81}Br .

Von dem bislang noch unbekanntem Elektronensystem $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ wurden insgesamt zwei Sequenzen ($\Delta v = 0$ und 1) im infraroten Bereich detektiert; letztere war aber nur andeutungsweise zu erkennen und wies sehr niedrige und damit schlecht vermeßbare Bandenköpfe auf. Die Auswertungen beschränkten sich daher vollständig auf die $\Delta v = 0$ Sequenz, die immerhin noch insgesamt sechs Banden erkennen ließ.

Hinsichtlich des Intensitätsvergleichs zwischen den beiden Systemen $b0^+ \rightarrow X_21 / X_10^+$ und $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ läßt sich in grober Näherung ein Verhältnis von 1:1 - 2:1 angeben. Allerdings ist hierbei noch nicht die relative Empfindlichkeit des Detektors berücksichtigt.

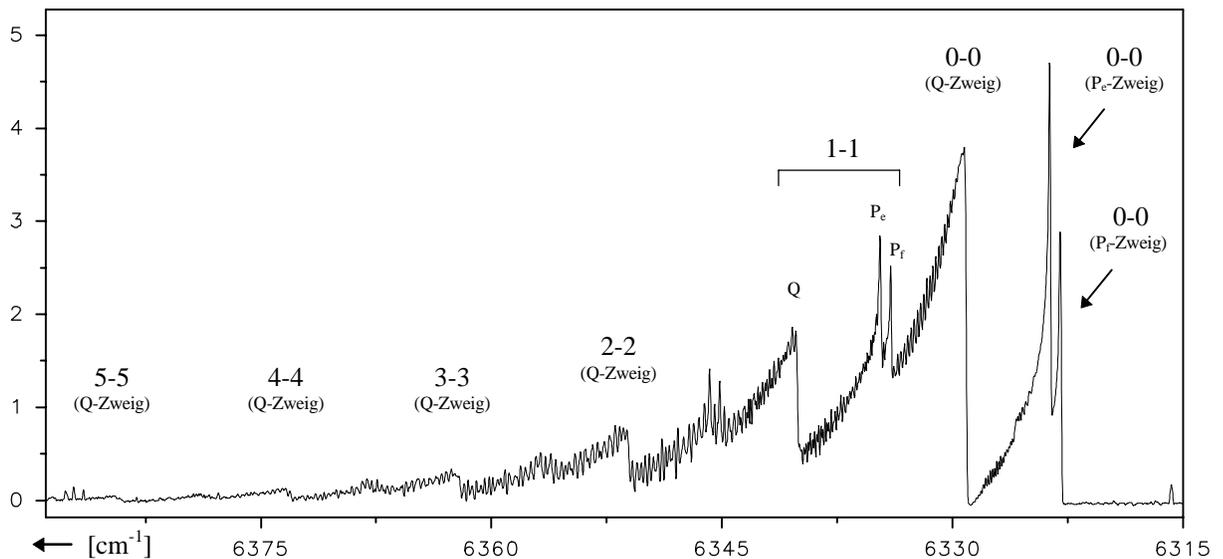


Bild 23: $\Delta v = 0$ Sequenz des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_2^1$ Übergangs

Bild 23 ($0,1 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung) zeigt die scharfen violett-schattierten Bandenköpfe der Q- und P-Zweige, von denen letztgenannte infolge der Λ -Verdopplung als Duplett im Spektrum erscheinen. Alle entsprechenden R-Zweige weisen demgegenüber eine derart flache Struktur auf, daß sie nicht mehr explizit auszumachen sind. Die einzelnen Banden verlaufen mit zunehmender Schwingungszahl zu höheren Wellenzahlen und nehmen dabei stark an Intensität ab. Eine feinere Auflösung des Elektronensystems mit $0,02 \text{ cm}^{-1}$, zwecks Rotationsanalyse, gelang zwar ohne große Schwierigkeiten, es war allerdings unmöglich, die insgesamt 4 Zweige je Bandenkopf (Λ -Verdopplung und Isotopieverdopplung) einigermaßen sauber zu trennen und somit vernünftige Zuordnungen zu treffen. Für die nachfolgenden Schwingungsfits wurden die Flanken der Q-Zweige ausgemessen:

Bande	gemessen	berechnet
0-0	6329,1	6329,13
1-1	6340,1	6340,05
2-2	6351,0	6351,01
3-3	6362,0	6362,00
4-4	6373,0	6373,03
5-5	6384,1	6384,08

Tabelle 19: Bandenköpfe des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_2^1$ Übergangs

Da alle zur Auswertung verfügbaren Banden aus der $\Delta v = 0$ Sequenz hervorgehen, ist es erforderlich, die Schwingungskonstanten von einem der beiden Energieniveaus fest vorgeben. Hierzu bietet sich natürlich, wie schon beim Arsenchlorid, der X_2^1 -Zustand an, der ja zuvor für jedes Isotop bereits spezifisch charakterisiert wurde (vgl. Tabelle 17). Daß diese Daten natürlich auch schon mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, blieb in den Drei-Parameter-Fits (Standardabweichung: $2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) unberücksichtigt;

Konst.	$\nu(\text{As}^{79}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu(\text{As}^{81}\text{Br}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
T_e	6520,8(11)	6520,8(11)
ω_e	322,9(9)	320,8(9)
$\omega_e x_e$	0,91(3)	0,80(3)

Tabelle 20: Schwingungskonstanten des $a2(^1\Delta)$ -Zustands

für die Endergebnisse (vgl. Tabelle 20 wurde der Fehler aber selbstverständlich mit einkalkuliert. Die Korrektur bezüglich des Ursprungs fällt mit ca. $-0,2 \text{ cm}^{-1}$ vergleichsweise gering aus, da sämtliche Köpfe aus den Q-Zweigen stammen.

Abschließend läßt sich die Termenergie des neu gefundenen $a2(^1\Delta)$ mit bisherigen Schätzungen von Bielefeld et al. [23] vergleichen. Der von ihm angenommene Wert von 6770 cm^{-1} geht dabei nicht aus theoretischen Modellrechnungen hervor, sondern beruht auf Quervergleichen mit isovalenten Molekülen. So geben sie einen Quotienten der Zustandsenergien $T_e(b0^+) / T_e(a2)$ von 0,5 bis 0,65 an, wobei seine Vorhersagen von 0,55 ausgehen. Der entsprechende Quotient aus den von mir gefundenen Werten beträgt 0,530 und liegt damit innerhalb des angegebenen Bereichs.

5.3 Das Arseniodid

Die einzigen bisher bekannten spektroskopischen Informationen über das Arseniodid rühren von niedrig aufgelösten Emissionsmessungen des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems her [22] und beinhalten grobe Werte für die Schwingungskonstanten der beteiligten Zustände. Im Gegensatz zu den anderen Arsenhalogeniden liegen noch keinerlei Daten über die zweite Feinstrukturkomponente X_21 vor, da der zugehörige $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergang nach einer empirischen Regel von Colin [68] mit zunehmender Atommasse des Halogens immer intensitätsschwächer wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben einer gründlichen Neuanalyse des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems auch vier Banden entdeckt, die mit ziemlicher Sicherheit dem zweiten Feinstrukturübergang $b0^+ \rightarrow X_21$ angehören und somit Aufschluß über die Aufspaltung des Grundzustands in seine beiden Komponenten geben. Weiterhin gelang es, die $\Delta v = 0$ Sequenz des noch völlig unbekanntes $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Systems im infraroten Bereich bei ca. 6000 cm^{-1} zu finden und den involvierten metastabilen Singulett-Zustand erstmalig zu charakterisieren. Hochauflösende Messungen an den untersuchten Übergängen mit $0,02 \text{ cm}^{-1}$ führten bislang hinsichtlich zufriedenstellender Rotationsanalysen nicht zum Erfolg.

Das Übersichtsspektrum des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs aus Bild 24 läßt sechs ausgedehnte Bandensequenzen erkennen, deren relative Intensitätsverteilung typisch für einen Übergang mit ähnlichen Potentialkurven und annähernd gleichen Kernabständen ist. So stellt die 0-0 Bande das mit Abstand stärkste Signal dar, während die nachfolgenden Banden (1-1, 2-2...), die sich zu höheren Wellenzahlen hin erstrecken, mit jeder Schwingungszahl um einen Faktor 3 kleiner werden. Alle übrigen Sequenzen erscheinen schon wesentlich schwächer, allerdings sind die internen Intensitätsunterschiede erheblich geringer. Infolge der Violetttschattierung tritt nur der P-Zweig als scharfer Bandenkopf auf, während sich der R-Zweig durch eine eher flache und breite Struktur auszeichnet.

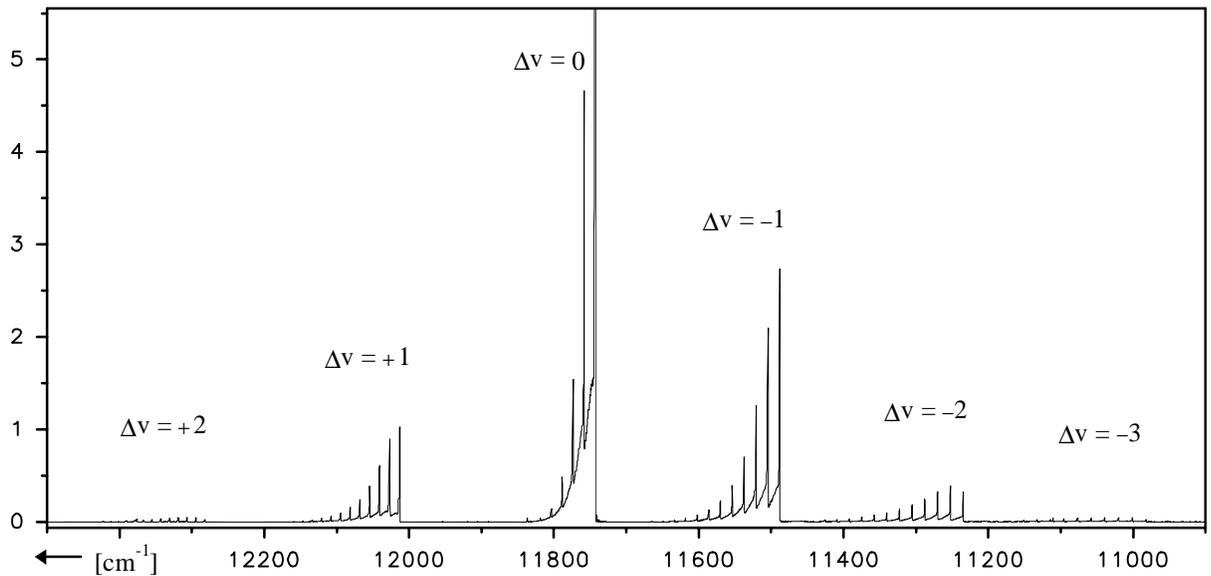


Bild 24: Übersichtsspektrum des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs

Wenn man das dargestellte Übersichtsspektrum stark vergrößert, so finden sich links von den Sequenzen $\Delta v = -1$ und -2 insgesamt vier weitere violettschattierte Banden, die mit ziemlicher Sicherheit zu dem noch unbekanntem $b0^+ \rightarrow X_21$ System gehören (Bild 25); ihre Form, relativen Abstände und die aus den anderen Molekülen extrapolierte Feinstrukturaufspaltung sprechen jedenfalls eindeutig dafür. Das Intensitätsverhältnis der 0-0 Banden beider Übergänge beträgt dabei ungefähr Faktor 1000:1.

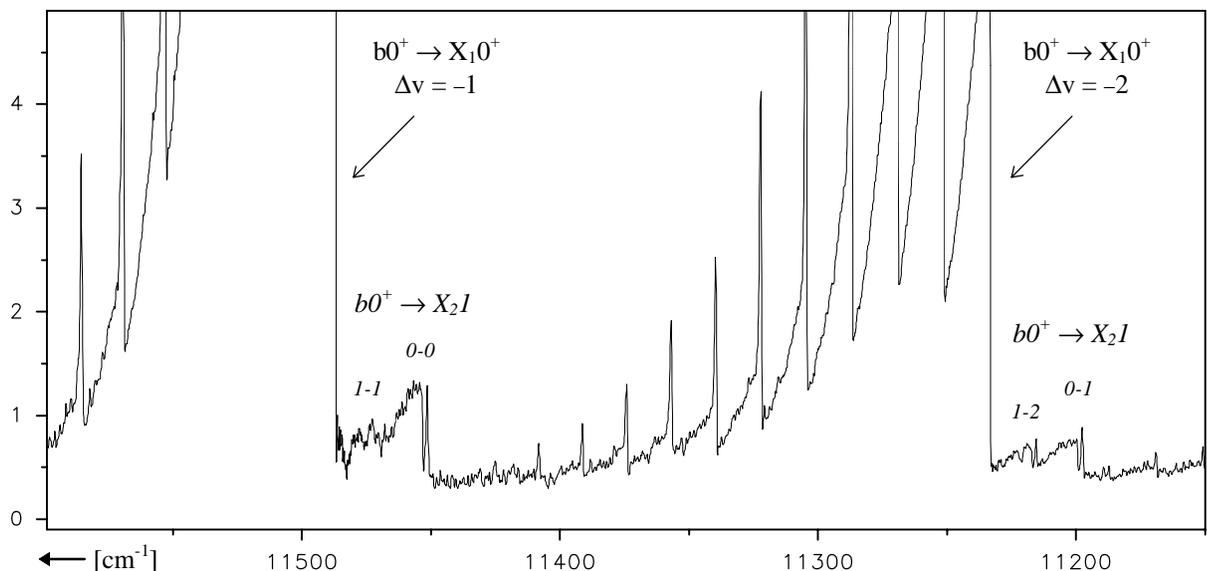


Bild 25: Spektrum des schwachen $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs

Aus dem Übersichtsspektrum, das mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde, gelang es, die Wellenzahlen von insgesamt 73 Banden des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems zu bestimmen. Dabei erwies es sich am einfachsten, die Maxima aller P-Zweige zugrunde zu legen und diese hinsichtlich ihrer Ursprünge um $+1,0 \text{ cm}^{-1}$ zu korrigieren. Von den vier Banden des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs wurden dagegen die Flanken der Q-Zweige vermessen:

Bande	ν [cm^{-1}]						
0-0	11743,55(9)	2-4	11270,41(1)	8-11	11133,22(-11)	4-2	12307,15(-10)
1-1	11758,78(8)	3-5	11288,05(-2)	9-12	11151,67(-8)	5-3	12319,37(-10)
2-2	11773,90(6)	4-6	11305,67(1)	10-13	11169,96(-8)	6-4	12331,51(-7)
3-3	11788,95(7)	5-7	11323,18(2)	11-14	11188,06(-10)	7-5	12343,46(-12)
4-4	11803,92(10)	6-8	11340,58(1)	12-15	11206,04(-5)	8-6	12355,35(-9)
5-5	11818,77(10)	7-9	11357,91(3)	13-16	11223,81(0)	9-7	12367,05(-12)
0-1	11488,51(4)	8-10	11375,08(0)	1-0	12013,70(1)	10-8	12378,67(-6)
1-2	11505,08(6)	9-11	11392,19(4)	2-1	12027,54(2)	11-9	12390,02(-10)
2-3	11521,52(6)	10-12	11409,11(3)	3-2	12041,25(0)	12-10	12401,22(-7)
3-4	11537,89(7)	11-13	11425,87(3)	4-3	12054,92(4)	13-11	12412,17(-6)
4-5	11554,15(7)	12-14	11442,43(1)	5-4	12068,46(5)	14-12	12422,90(0)
5-6	11570,32(7)	13-15	11458,89(12)	6-5	12081,88(4)	15-13	12433,20(-6)
6-7	11586,40(7)	0-3	10982,31(-11)	7-6	12095,21(5)	16-14	12443,31(3)
7-8	11602,43(13)	1-4	11001,49(-9)	8-7	12108,39(4)		
8-9	11618,25(9)	2-5	11020,57(-9)	9-8	12121,49(8)		
9-10	11633,96(7)	3-6	11039,58(-8)	10-9	12134,38(7)		<i>b0⁺ → X₂1</i>
10-11	11649,58(10)	4-7	11058,49(-8)	11-10	12147,07(4)	0-0	11453,15(0)
11-12	11664,96(7)	5-8	11077,34(-6)	12-11	12159,66(11)	1-1	11469,56(5)
0-2	11234,77(-2)	6-9	11096,08(-6)	2-0	12282,40(-11)	0-1	11199,24(-5)
1-3	11252,63(-1)	7-10	11114,73(-6)	3-1	12294,84(-9)	1-2	11217,02(0)

Die Zahlen in Klammern geben die Differenzen „gemessen - berechnet“ für die letzte Nachkommastelle an

Tabelle 21: Bandenmaxima/köpfe der Systeme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ (kursiv)

Die 73 Bandenmaxima des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems wurden wie üblich mit der Standardgleichung des anharmonischen Oszillators gefittet, allerdings mußte für beide Zustände noch ein Korrekturglied dritter Ordnung und für den $b0^+$ Zustand sogar eines vierter Ordnung berücksichtigt werden, um auf die bestmögliche Standardabweichung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ zu kommen. Aus den gerade mal vier Banden des zweiten Übergangs ließ sich aufgrund des Datenmangels kein fünf-Parameter-Fit erstellen, daher wurden die zuvor bestimmten Konstanten des $b0^+$ Zustands als feste Größen integriert. Da diese natürlich auch fehlerbehaftet sind, was in den Computerprogrammen allerdings nicht berücksichtigt wird, muß man die möglichen Abweichungen der X_21 -Schwingungskonstanten nach oben hin korrigieren. Dieser Umstand ist in Tabelle 22 bereits einkalkuliert. Ebenfalls in Betracht gezogen wurde der mögliche Fehler bei der Bandenkorrektur hinsichtlich des Ursprungs. Ihn kann man auf etwa $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ($b0^+$) bzw. $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ (X_21) schätzen, was sich auf den jeweiligen T_e -Wert zusätzlich auswirkt.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm ⁻¹]	Winter et al. [cm ⁻¹]
X ₁ 0 ⁺	ω _e	256,29(3)	257 ± 2
	ω _e x _e	0,650(4)	0,82(2)
	ω _e y _e	-0,0007(2)	-----
X ₂ 1	T _e	289,8(8)	-----
	ω _e	255,2(2)	257 ± 2
	ω _e x _e	0,68(7)	0,82(2)
b0 ⁺	T _e	11735,8(3)	11738 ± 5
	ω _e	271,64(4)	271 ± 2
	ω _e x _e	0,708(10)	0,66(2)
	ω _e y _e	0,0014(10)	-----
	ω _e z _e	-0,00014(3)	-----

Tabelle22: Schwingungskonstanten des b¹Σ⁺ → X³Σ⁻ Übergangs

Bei einem Vergleich der in Tabelle 22 zusammengefassten Schwingungskonstanten und T_e-Werte mit denen von Winter et al. [22] zeigt sich weitgehende Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Lediglich die ω_ex_e-Konstanten weichen etwas stärker voneinander ab, was sich aber leicht durch die Berücksichtigung der höheren Anharmonizitätskonstanten in dieser Arbeit verstehen läßt.

Im infraroten Bereich bei etwa 6000 cm⁻¹ wurden einige violett-schattierte Banden entdeckt, die sich der Δv = 0 Sequenz des noch unbekanntes a2(¹Δ) → X₂1 Übergangs zuordnen ließen. Ihre Intensität ist bezogen auf das b0⁺ → X₁0⁺ System mindestens zehnmal

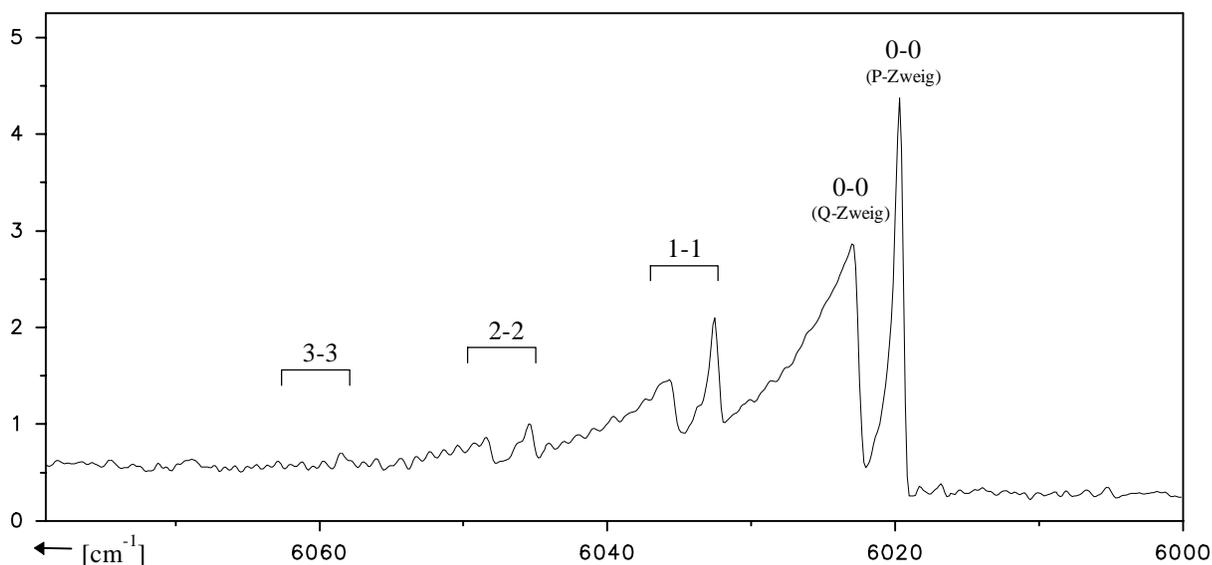


Bild 26: Δv = 0 Sequenz des a2(¹Δ) → X₂1 Übergangs

schwächer. In Bild 26 ist zu erkennen, wie die spitzen P- und etwas breiteren Q-Zweige mit zunehmender Schwingungszahl zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen, während die R-Zweige infolge ihrer flachen und ausgedehnten Struktur nicht explizit auszumachen sind. Anders als bei den leichteren Arsenhalogeniden (AsCl und AsBr) lassen sich in diesem Spektrum keine Hinweise für eine Λ -Verdopplung finden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich infolge der größeren Elektronenhülle bzw. stärkeren Abschirmung der Kernverbindungsachse erheblich kleiner und tritt daher erst bei wesentlich höherer Auflösung in Erscheinung.

Für den nachfolgenden Schwingungsfit wurden die jeweiligen Bandenursprünge mit einer geschätzten Genauigkeit von $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ausgemessen:

Bande	gemessen	berechnet
0-0	6021,90	6021,89
1-1	6034,70	6034,72
2-2	6047,80	6047,78
3-3	6061,10	6061,11

Tabelle 23: Bandenköpfe des $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

Da alle zur Auswertung verfügbaren Banden aus der $\Delta v = 0$ Sequenz hervorgehen, ist es erforderlich, die Schwingungskonstanten von einem der beiden Energieniveaus fest vorzugeben. Hierzu bietet sich natürlich wie schon beim Arsenchlorid bzw. -bromid der X_21 -Zustand an, der ja bereits bestimmt wurde. Daß diese Daten natürlich auch schon mit einer Unsicherheit behaftet sind, blieb in dem Drei-Parameter-Fit ($\sigma = 2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) unberücksichtigt; für die Endergebnisse (vgl. Tabelle 20) wurde der Fehler aber mit einkalkuliert.

$T_e [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_e [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_e x_e [\text{cm}^{-1}]$
6305,4(13)	267,8(3)	0,56(9)

Tabelle 24: Schwingungskonstanten des $a2(^1\Delta)$ -Zustands

Zum Abschluß läßt sich die Termenergie des neu gefundenen $a2(^1\Delta)$ mit bisherigen Schätzungen von Bielefeld et al. [23] vergleichen. Der von ihnen angenommene Wert von 6460 cm^{-1} geht dabei nicht aus theoretischen Modellrechnungen hervor, sondern beruht auf Quervergleichen mit isovalenten Molekülen. So geben sie einen Quotienten der Zustandsenergien $T_e(b0^+) / T_e(a2)$ von 0,5 bis 0,65 an, wobei seine Vorhersagen von 0,55 ausgehen. Der entsprechende Quotient aus den von mir gefundenen Werten beträgt 0,537 und liegt damit innerhalb des angegebenen Bereichs.

5.4 Überblick über die Arsenhalogenide

Neben der erwarteten und durch Massenzunahme des Halogenatoms bedingten Verringerung der Schwingungs- und Rotationskonstanten in der Reihe AsF → AsI lassen sich noch einige andere Tendenzen bzw. Übereinstimmungen aus Tabelle 25 herauslesen. So wächst die Aufspaltung des Grundzustands in seine Feinstrukturkomponenten $X_1 0^+$ und $X_2 1$ in zunehmendem Maße an, da Spin-Bahnkopplungseffekte infolge größerer Abschirmung der Kernverbindungsachse durch innere Elektronenschalen immer dominanter werden. Die Termenergie der angeregten Zustände $b 0^+(^1\Sigma^+)$ und $a 2(^1\Delta)$ fällt dagegen leicht ab, und zwar im annähernd gleichen Verhältnis; der Quotient $T_e(a 2) / T_e(b 0^+)$ beträgt demzufolge für jedes Molekül zwischen 0,517 und 0,537. Bezüglich der Größe der einzelnen Schwingungskonstanten verschiedener elektronischer Energieniveaus läßt sich für jedes der Arsenhalogenide die gleiche Reihenfolge festhalten: $\omega_e(b 0^+) > \omega_e(a 2) > \omega_e(X_2 1) \approx \omega_e(X_1 0^+)$. Innerhalb der $b 0^+(^1\Sigma^+) \rightarrow X_{1/2}$ und $a 2(^1\Delta) \rightarrow X_2 1$ Systeme macht sich dies durch einen Bandenverlauf zu höheren Wellenzahlen für jede Sequenz bemerkbar. Daß die 0-0 Bande darin das stärkste Signal darstellt und die $\Delta v = 0$ Sequenz dominiert, deutet auf eine ähnliche Form und vor allem annähernd gleiche T_e -Werte der beteiligten Potentialkurven hin. Die oberen Zustände sind nur leicht nach links verschoben, was sich in den größeren Rotationskonstanten bzw. Violetttschattierung aller beteiligten Systeme widerspiegelt.

Zust.	Konst.	AsF [cm ⁻¹]	AsCl [cm ⁻¹]	As ⁷⁹ Br [cm ⁻¹]	AsI [cm ⁻¹]
$X_1 0^+$	ω_e	685,78	432 ± 2	312,3(5)	256,29(3)
	$\omega_e x_e$	3,12	3,7(5)	0,837(9)	0,650(4)*
	B_0	0,3648	-----	0,083190(4)	-----
	D_0	3,9 x 10 ⁻⁷	-----	5,23(4) x 10 ⁻⁸	-----
$X_2 1$	T_e	138,68	151 ± 4	197,1(9)	289,8
	ω_e	685,50	427 ± 3	312,0(8)	255,2(2)
	$\omega_e x_e$	2,95	1,5(5)	0,92(2)	0,68(7)
	B_e	0,3691	-----	-----	-----
	D_e	5,1 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
	q_t	0,0034	-----	-----	-----
$a^1\Delta$	T_e	7053,49	6608 ± 4	6520,8(11)	6305,4(13)
	ω_e	694,44	439 ± 4	322,9(9)	267,8(3)
	$\omega_e x_e$	3,06	1,2(5)	0,91(3)	0,56(9)
	B_e	0,3707	-----	-----	-----
	D_e	4,4 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
$b^1\Sigma^+$	T_e	13648,57	12580 ± 2	12312,6(5)	11735,8(3)
	ω_e	697,34	450 ± 2	327,5(5)	271,64(4)
	$\omega_e x_e$	3,08	3,7(5)	0,884(9)	0,708(10)**
	B_0	0,3719	-----	0,085297(4)	-----
	D_0	4,7 x 10 ⁻⁷	-----	5,15(4) x 10 ⁻⁸	-----
Intens. b-X₁ / b-X₂		≈ 0,1	≈ 1	≈ 30	≈ 1000
Intens. b-X₁ / a-X₂		-----	≈ 0,3	≈ 7	> 10

* $\omega_e y_e$ berücksichtigt ** $\omega_e y_e$ und $\omega_e z_e$ berücksichtigt

Tabelle 25: Molekülkonstanten der Arsenhalogenide

6. Die Antimonhalogenide

Die Antimonhalogenide zeigen eine wesentlich stärkere Feinstrukturaufspaltung des elektronischen Grundzustands $X^3\Sigma^-$ als die zuvor beschriebenen Arsenhalogenide, was sich auf die erhöhte Spin-Bahn Kopplung zurückführen läßt. Demzufolge werden die beiden Subsysteme, sofern sie explizit auswertbar sind, ebenso als separate Übergänge nach Fall (c) behandelt.

Das innerhalb dieser Gruppe am intensivsten untersuchte Molekül ist das Antimonfluorid [71-80], von dem schon sehr exakte Schwingungs- und Rotationskonstanten aller tiefliegender Zustände ($b0^+$, $a2$, X_21 , X_10^+) vorhanden sind. Genau wie im Fall des leichteren Arsenchlorids stammen die Daten des $a2$ Zustands jedoch aus UV-Messungen [12-16]; der $a2 \rightarrow X_21$ Übergang im IR-Bereich ist demgegenüber noch unbekannt. Von den anderen drei Halogeniden existieren nur Veröffentlichungen der Subsysteme $b0^+ \rightarrow X_21$ und $b0^+ \rightarrow X_10^+$ in niedriger Auflösung. Die älteren Publikationen beschreiben dagegen einige Bandenspektren im UV-Bereich, ohne allerdings eine gesicherte Zuordnung zu treffen. Sie sind zu Vergleichszwecken innerhalb dieser Arbeit nicht von Bedeutung. Im Zuge der durchgeführten Messungen wurden alle vier $a2 \rightarrow X_21$ Übergänge gefunden und die $b0^+ \rightarrow X_10^+$, X_21 Subsysteme einer möglichst gründlichen Neubetrachtung unterzogen. Einer hinreichend genauen Konstantenbestimmung stand jedoch bisweilen der Isotopieffekt der beiden Moleküle ^{121}SbX (57,3 %) und ^{123}SbX (42,7 %) entgegen.

6.1 Das Antimonfluorid

Da die tiefliegenden Zustände des SbF bereits aus zahlreichen Veröffentlichungen (s.o.) gut charakterisiert sind, galt das primäre Interesse zunächst dem noch ausstehenden bzw. unbekanntem $a2 \rightarrow X_21$ Übergang. Der Vollständigkeit halber wurden allerdings auch noch einmal die beiden Subsysteme $b0^+ \rightarrow X_21$ und $b0^+ \rightarrow X_10^+$ untersucht, wobei letzteres um fast einen Faktor Hundert schwächer erschien und somit nicht mehr auswertbar war. Die Sequenzen des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs weisen eine extrem unterschiedliche Intensität auf; nur die $\Delta v = 0$ Sequenz ist hierbei sehr gut ausgeprägt, die $\Delta v = -1$ Sequenz noch schwach zu erkennen, und alle übrigen tauchen überhaupt nicht mehr auf. Prinzipiell wäre eine Schwingungsanalyse auf dieser Basis nicht unbedingt lohnenswert, da aufgrund zu weniger Daten kaum bessere Resultate zu erwarten wären, als ohnehin schon vorhanden. Allerdings zeigt die $\Delta v = 0$ Sequenz mit ihrer „heißen“ vibronischen Verteilung im $b0^+$ -Zustand eine Besonderheit, die bislang noch nicht beobachtet wurde, nämlich die Änderung der Laufrichtung. Die zugehörigen Banden bestehen aus breiten P- und R-Zweigen sowie schmalen und intensiven Q-Zweigen (Bild 27). Sie erstrecken sich mit steigender Schwingungszahl zunächst zu höheren Wellenzahlen, formen dann einen Kopf und laufen schließlich zurück. Wie man aus der Gleichung des anharmonischen Oszillators (1) ableiten kann, trifft dies nur zu, wenn die linearen und quadratischen v -Terme unterschiedliche Vorzeichen besitzen:

$$(\omega_e' - \omega_e x_e') > (\omega_e'' - \omega_e x_e'') \quad (27a)$$

$$\omega_e x_e' > \omega_e x_e'' \quad (27b)$$

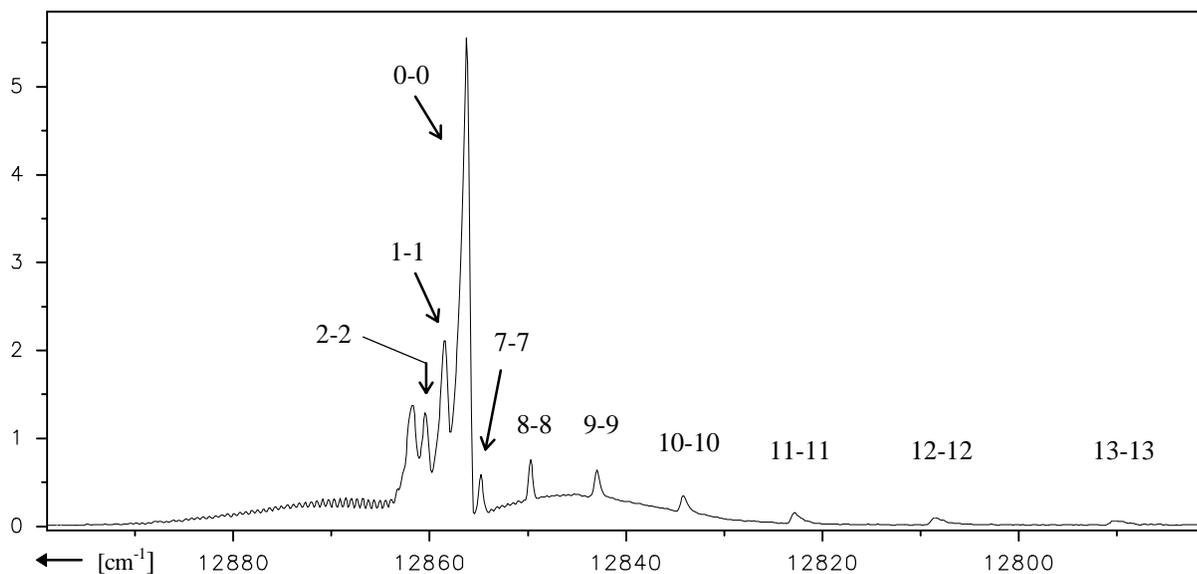


Bild 27: $\Delta v = 0$ Sequenz des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs

Zur weiteren Analyse wurden die Maxima der Q-Zweige ausgemessen und mit $-0,3 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert, um möglichst genaue Bandenursprünge zu erhalten (Auflösung des Spektrums: $0,5 \text{ cm}^{-1}$). Für die 0-0 und 1-1 Banden wurden hingegen die aus Rotationsanalysen bestimmten und wesentlich genaueren Werte von Wang et al. [79] verwendet.

Bande	$\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Bande	$\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
0-0	12856,15(14)*	8-8	12849,44(-21)
1-1	12248,45(-17)*	9-9	12842,62(-1)
2-2	12859,92(-4)	10-10	12833,89(33)
3-3	12861,09(6)	11-11	12822,55(28)
4-4	12861,50(24)	12-12	12808,25(-29)
7-7	12854,50(-32)	13-13	nicht verwendet

*Literaturwert [79]

Tabelle 26: Bandenursprünge (korr. Maxima) des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs

Da alle zur Auswertung verfügbaren Daten nur aus einer Sequenz stammen, wurde auf die Schwingungskonstanten von Wang et al. [79] für den unteren Elektronenzustand zurückgegriffen. Es zeigte sich jedoch, daß ein drei Parameter-Fit nicht ausreichte, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu gewährleisten. Erst die Berücksichtigung des nächsten Anharmonizitätsgliedes $w_e y_e$ drückte die Standardabweichung auf gerade noch akzeptable $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Daß die Einführung des $\omega_e y_e$ -Termes überhaupt notwendig ist, mag zum Einen auf die Beteiligung von sehr hochliegenden Schwingungsniveaus bis $\nu = 13$ zurückzuführen sein, was math. Korrekturen in Form einer Weiterführung der Tayloreihe (vgl. Formel 1) in zunehmendem Maße erfordert. Zum Anderen wäre auch eine leichte Störung des $b0^+$ -Zustands nicht auszuschließen, der mit dem X_10^+ oder $A0^+$ Elektronenniveau in Wechselwirkung treten könnte, die ebenfalls beide 0^+ Charakter aufweisen. Die hohe Energiedifferenz von 14000 cm^{-1} bzw. 7000 cm^{-1} spricht allerdings eher dagegen.

Konst.	Diese Arbeit	Prevot et al. [15]
T_e	13650,8(5)	13650,5
ω_e	615,1(2)	615,5
$\omega_e x_e$	2,68(4)	2,8
$\omega_e y_e$	-0,033(2)	-----

Tabelle 27: Schwingungskonstanten des $b0^+$ -Zustands

Vergleicht man die ermittelten Schwingungskonstanten mit den bisher aktuellen von Prevot, so stellt man nur geringfügige Unterschiede fest. Daß diese Unterschiede außerhalb der für diese Arbeit angegebenen Fehlergrenzen liegen, hat zwei Gründe. Erstens geben Wang et al. [79], deren Werte ja für den X_21 -Zustand festgesetzt wurden, keine maximalen Abweichungen an; diese müßte man dann nämlich noch mitberücksichtigen. Zweitens muß man natürlich auch bei Prevot et al. von einem gewissen Fehler ausgehen. Da ihnen bei der Analyse des $C_31 \rightarrow b0^+$ Systems allerdings nur die untersten drei Schwingungsniveaus zur Verfügung standen (worin sich die Störung auch noch nicht bemerkbar macht), wäre eine exakte Fehlerangabe ihrerseits ohnehin müßig.

Von dem noch unbekanntem Elektronenübergang $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ wurden im infraroten Bereich bei etwa 6000 cm^{-1} einige Banden entdeckt, die sich der $\Delta v = 0$ Sequenz zuordnen ließen. Ihre Intensität ist bezogen auf das $b0^+ \rightarrow X_21$ System etwa zweimal so stark. In dem mit einer Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektrum (Bild 28) erkennt man, daß die Schwingungsbanden aus extrem flachen P- und R-Zweigen sowie sehr schmalen Q-Zweigen bestehen. Die schmalen Q-Zweige deuten auf eine recht geringe Differenz der Rotationskonstanten in den beteiligten Elektronenniveaus hin. Für die Minima der Potentialkurven bedeutet dies eine nur minimale horizontale Verschiebung. Aus der geringen Intensität der anderen Sequenzen kann man außerdem auf eine ähnliche Form der Potentialkurven schließen.

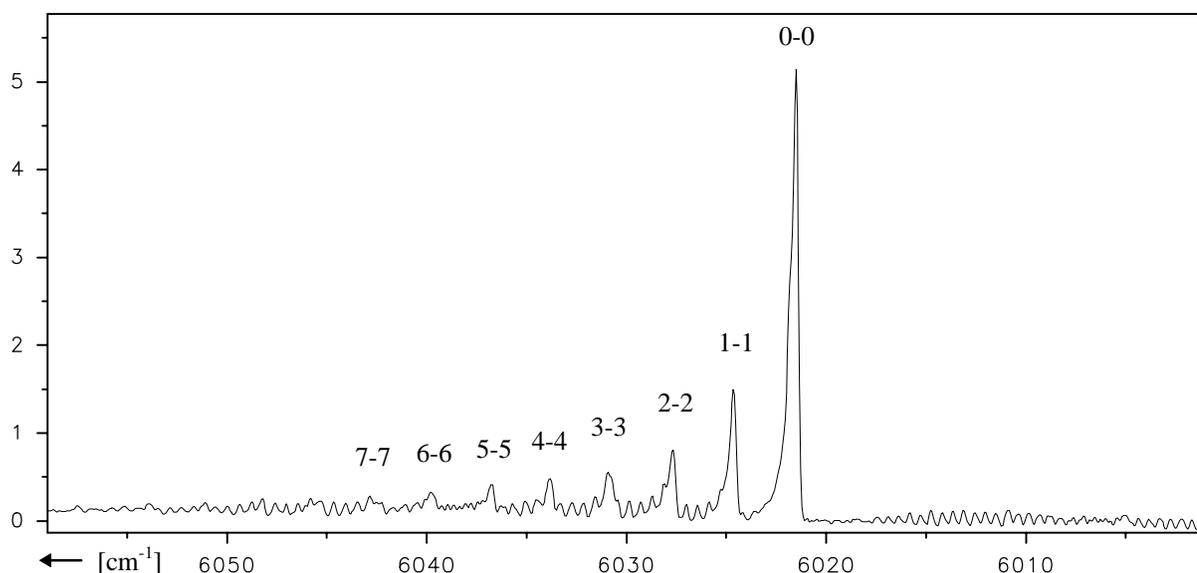


Bild 28: $\Delta v = 0$ Sequenz des $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

Zur weiteren Analyse wurden die Maxima der Q-Zweige ausgemessen und mit $-0,3 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert, um möglichst genaue Bandenursprünge zu erhalten. Da alle zur Auswertung verfügbaren Daten nur aus einer Sequenz stammen, wurde auf die Schwingungskonstanten von Wang et al. [79] für den unteren Elektronenzustand zurückgegriffen. Den Fehler ihrer Werte müßte man eigentlich noch mit einkalkulieren; leider geben sie keinen an, daher bleibt dieser Umstand in Tabelle 29 unberücksichtigt.

Bande	$\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Bande	$\nu \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
0-0	6021,07(1)	4-4	6033,39(4)
1-1	6024,20(2)	5-5	6036,33(-3)
2-2	6027,23(-5)	6-6	6039,36(4)
3-3	6030,33(0)	7-7	6042,24(-2)

Tabelle 28: Bandenursprünge (korr. Maxima) des $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

Konst.	Diese Arbeit	Vasudev et al. [16]
T_e	6815,6(5)	6814,6
ω_e	615,75(3)	616,6
$\omega_e x_e$	2,62(1)	2,7

Tabelle 29: Schwingungskonstanten des $a2(^1\Delta)$ -Zustands

Die in Tabelle 29 festgehaltenen Daten stimmen ganz gut mit denen von Vasudev et al. überein. Dabei ist zu bedenken, daß diese Autoren zwar mit Bandenursprüngen aus Rotationsanalysen rechnen konnten, die dafür zugeordneten Schwingungsübergänge allerdings nicht bis zum siebten Niveau hiraufreichten. Welche Konstanten letztlich als genauer einzustufen sind, sei einmal dahingestellt. Zum Abschluß läßt sich noch der Quotient der Zustandsenergien $T_e(a2)/T_e(b0^+)$ von 0,499 mit dem der zuvor behandelten Moleküle vergleichen. Er liegt etwa 3 % niedriger und bildet gerade eben die untere Randzone bezüglich des von Bielefeld et al. [23] angegebenen Intervalls von 0,5 bis 0,65 für die V-VII Moleküle.

6.2 Das Antimonchlorid

Der bisherige Kenntnisstand über das Antimonchlorid hinsichtlich seiner tiefliegenden Elektronenzustände resultierte in erster Linie aus Messungen der $b0^+ \rightarrow (X_21, X_10^+)$ Systeme von Prevot [60]. Einige ältere Arbeiten [81-86] beschäftigen sich mit diversen Übergängen im UV-Bereich, die allerdings darin nicht näher spezifiziert werden, außer daß man jeweils eine Beteiligung des Grundzustands vermutet. Die jüngste Publikation von Balfour und Ram [87] schließlich beschreibt ein völlig neues System im Sichtbaren, von dem Rotationsanalysen sowie Schwingungsanalysen mit den jeweiligen Bandenursprüngen vorliegen. Aus einem Vergleich der Schwingungskonstanten mit den Ergebnissen von Prevot geht mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, daß ebenfalls der Grundzustand involviert ist. So gibt er für das X_10^+ Niveau sehr genaue, isotopenspezifische Konstanten an, die für die weiteren Auswertungen in dieser Arbeit als Bezugspunkte verwendet werden.

Im Rahmen der durchgeführten Messungen zu diesem Molekül gelang es, einerseits aus den $b0^+ \rightarrow (X_21, X_10^+)$ Systemen etwas genauere Schwingungsdaten festzulegen sowie den noch unbekanntem $a2(^1\Delta)$ -Zustand mittels des neu entdeckten $a2 \rightarrow X_21$ Übergangs im infraroten Bereich zu charakterisieren. Hocho aufgelöste Spektren für Rotationsanalysen wurden nicht aufgenommen.

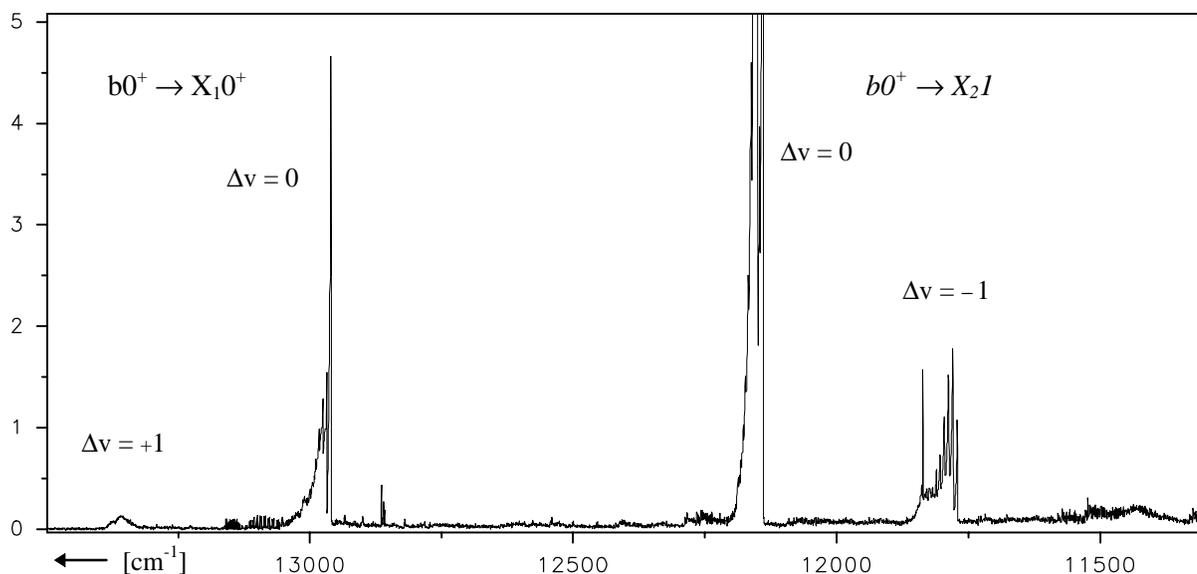


Bild 29: Übersichtsspektrum der $b0^+ \rightarrow (X_21, X_10^+)$ Übergänge

Berücksichtigt man die wellenzahlabhängige Detektorempfindlichkeit, so kann man davon ausgehen, daß das Intensitätsverhältnis der beiden im Übersichtsspektrum dargestellten Übergänge bei etwa 1:3 liegt. Von dem schwächeren ($b0^+ \rightarrow X_10^+$) steht gerade mal die $\Delta v = 0$ Sequenz für Auswertungszwecke zur Verfügung, für das zweite Subsystem kommt immerhin noch die $\Delta v = -1$ Sequenz dazu. Sämtliche in Bild 29 dargestellten Banden sind violett schattiert und verlaufen bezüglich einer Sequenz mit steigender Schwingungsquantenzahl zu höheren Wellenzahlen. Innerhalb der scharfen P-Zweige der 0-1 und 1-2 Banden macht sich die Isotopieaufspaltung bemerkbar, bedingt durch die unterschiedlichen Kombinationen $^{121}\text{Sb}^{35}\text{Cl}$, $^{121}\text{Sb}^{37}\text{Cl}$, $^{123}\text{Sb}^{35}\text{Cl}$ und $^{123}\text{Sb}^{37}\text{Cl}$. Alle weiteren Auswertungen beziehen sich jedoch auf das häufigste Isotop $^{121}\text{Sb}^{35}\text{Cl}$. Aus dem mit $0,2 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessenen Spektrum wurden die Flanken der P-Zweige bestimmt:

Bande	$b0^+ \rightarrow X_1 0^+ [\text{cm}^{-1}]$	$b0^+ \rightarrow X_2 1 [\text{cm}^{-1}]$
0-0	12958,40(0)	12148,29(-11)
1-1	12966,82(-1)	12154,81(-23)
2-2	12974,79(2)	12160,91(-20)
3-3	12982,24(1)	12166,43(-17)
4-4	12989,17(-3)	12171,44(-8)
5-5	12995,70(2)	12175,95(8)
0-1	-----	11776,70(38)
1-2	-----	11785,50(33)

Tabelle 30: Bandenköpfe der Systeme $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ und $b0^+ \rightarrow X_2 1$

Für die weiteren Schwingungsanalysen wurden die relativ exakten Konstanten von Balfour und Ram [87] für den $X_1 0^+$ Grundzustand übernommen ($\omega_e = 372,55 \text{ cm}^{-1} / \omega_e x_e = 1,15 \text{ cm}^{-1}$), so daß aus dem drei-Parameter-Fit der $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ Banden die Schwingungskonstanten des $b0^+$ Zustands errechnet werden konnten. Diese wurden dann für das $b0^+ \rightarrow X_2 1$ System fixiert, wodurch sich schließlich auch das $X_2 1$ Energieniveau charakterisieren ließ. Die entsprechenden Fortpflanzungsfehler wurden in Tabelle 31 selbstverständlich mitberücksichtigt.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm^{-1}]	Prevot [cm^{-1}]
$X_2 1$	T_e	809,1(5)	806,5
	ω_e	374,3(4)	374,7(5)
	$\omega_e x_e$	1,10(6)	0,6(5)
$b0^+$	T_e	12954,0(1)	12955,2
	ω_e	381,5(1)	382,1(5)
	$\omega_e x_e$	1,39(1)	0,6(5)

Tabelle 31: Schwingungskonstanten der Systeme $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ und $b0^+ \rightarrow X_2 1$

Bei einem Vergleich mit den Literaturdaten von Prevot [60] fallen nur geringfügige Differenzen auf, die noch innerhalb der angegebenen Toleranzgrenzen liegen. Die vorliegenden Konstanten sind aufgrund der moderneren FTIR-Methodik etwas genauer.

Das bisher unbekanntes Elektronensystem $a2 \rightarrow X_2 1$ wurde im infraroten Bereich bei ca. 5700 cm^{-1} entdeckt, wobei allerdings nur Banden der $\Delta v = 0$ Sequenz auftraten. Da unterhalb von 6000 cm^{-1} die Empfindlichkeit des Germaniumdetektors zu gering wird, mußte auf einen Indiumantimoniddetektor (s. Kapitel 3) zurückgegriffen werden, dessen Empfindlichkeit aber deutlich (ca. Faktor 10) niedriger liegt. Die relative Intensität bezüg-

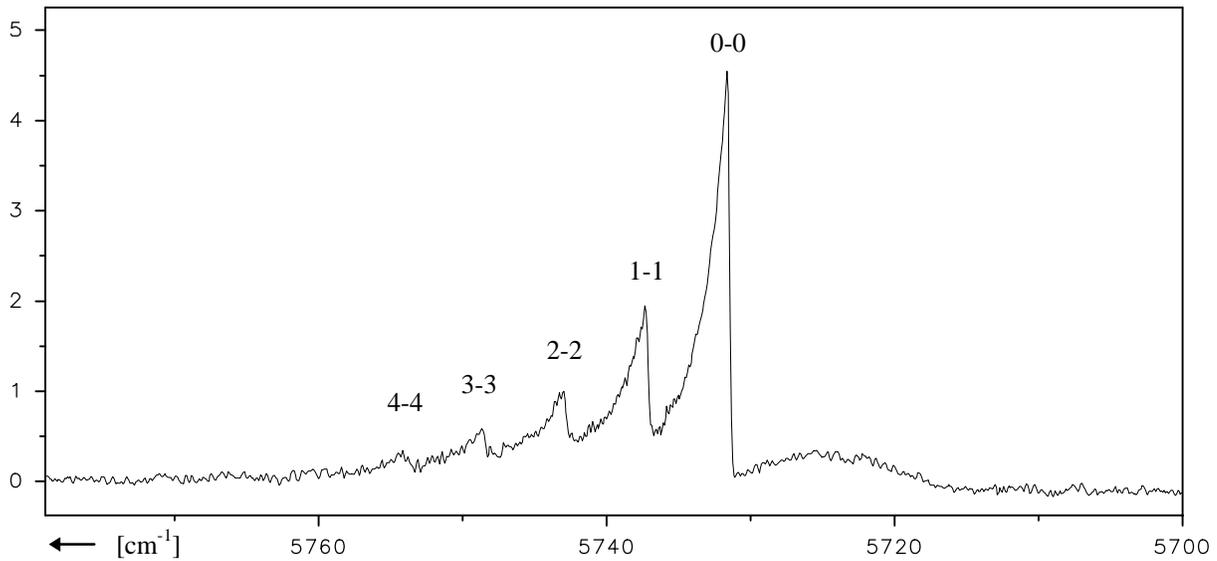


Bild 30: $\Delta v = 0$ Sequenz des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs

lich des $b_0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs kann man grob mit etwa 2:1 angeben. Bild 30 zeigt, daß die Banden aus schmalen, violetschattierten Q-Zweigen und breiten, flachen P- und R-Zweigen bestehen und mit zunehmender Schwingungsquantenzahl innerhalb dieser Sequenz zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen. Genau wie beim Antimonfluorid kann man auch hier aufgrund der Bandenform und rel. Intensität von einer ähnlichen Form und geringen Verschiebung beider Potentialkurven ausgehen. Die zur weiteren Analyse benötigten Bandenursprünge wurden aus Spektren unterschiedlicher Auflösung bestimmt; hierzu wurden die Maxima der Q-Zweige ausgemessen und mit $-0,2 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert:

0-0	5731,37(3)	3-3	5748,21(4)
1-1	5737,02(-7)	4-4	5753,50(-2)
2-2	5742,73(3)	5-5	-----

Tabelle 32: Bandenursprünge (korr. Maxima) des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs

T_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e x_e$ [cm^{-1}]
6537,5(6)	380,2(6)	1,20(8)

Tabelle 33: Schwingungskonstanten des $a_2(^1\Delta)$ -Zustands

Da für die Analyse wieder nur eine Sequenz zur Verfügung stand, wurde auf die Schwingungskonstanten des X_21 Zustands aus Tabelle 31 zurückgegriffen und nur ein Fit mit drei Parametern durchgeführt. Die so erhaltenen Werte für das $a_2(^1\Delta)$ -Niveau sind aufgrund der Fehlerfortpflanzung dementsprechend etwas ungenauer. Der Quotient der Zustandsenergien $T_e(a_2)/T_e(b_0^+)$ beträgt 0,505 und liegt damit noch innerhalb des von Bielefeld et al. [23] als empirisch angegeben Bereichs.

6.3 Das Antimonbromid

Die einzigen zuverlässigen Daten des Antimonbromids stammen aus einer Veröffentlichung von Kruse et al. [18], in der die Elektronensysteme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ in niedriger Auflösung gemessen und analysiert wurden. Die daraus resultierenden Schwingungskonstanten und T_e -Werte sind allerdings mit recht großen Fehlern ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) behaftet, so daß es sich anbot, diese Übergänge noch einmal mit dem FTIR-Spektrometer zu untersuchen. Einige ältere Arbeiten [88-91] beschäftigen sich mit Systemen im sichtbaren bzw. UV-Bereich, bei denen eine eindeutige Spezifizierung nicht möglich war; man vermutet lediglich eine Beteiligung des Grundzustands.

Im Zuge dieser Arbeit gelang es neben der schon angesprochenen Neuanalyse auch den noch unbekanntem $a2 \rightarrow X_21$ Übergang im infraroten Bereich zu finden und zu charakterisieren. Hochaufgelöste Spektren für Rotationsanalysen wurden nicht aufgenommen.

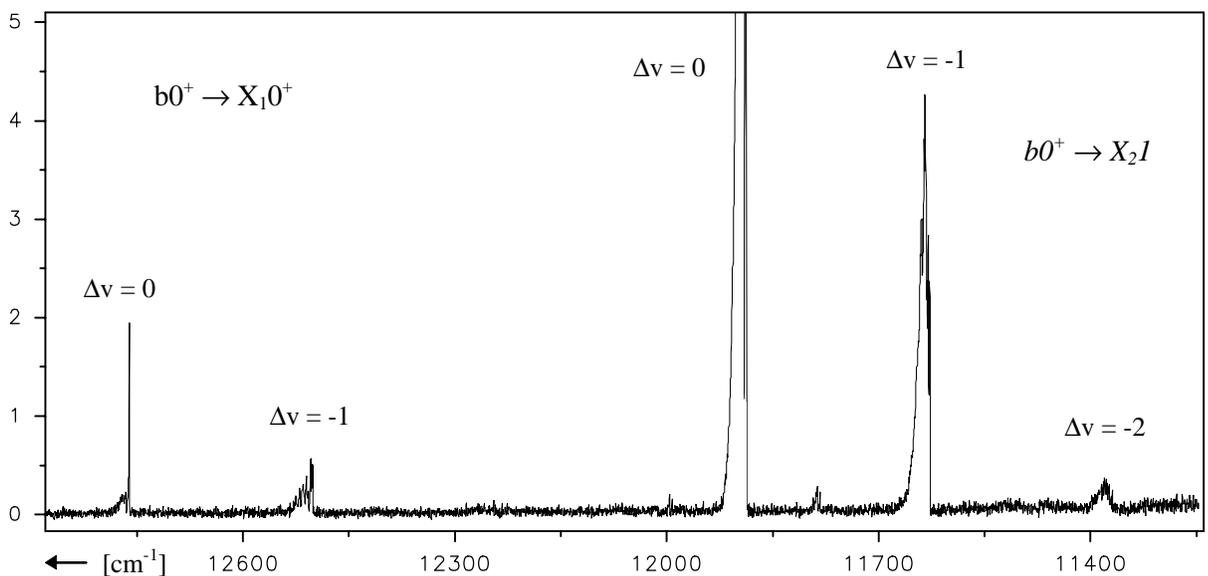


Bild 31: Übersichtsspektrum der $b0^+ \rightarrow (X_21, X_10^+)$ Übergänge

Bezogen auf die $\Delta v = 0$ Sequenz präsentiert sich der $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergang mit etwa vierzigfacher Intensität gegenüber dem Übergang zur zweiten Feinstrukturkomponente $b0^+ \rightarrow X_10^+$. Während von Ersterem immerhin noch sechs Banden einigermaßen zuverlässig ausgemessen werden konnten (0-0, 1-1, 2-2, 0-1, 1-2, 2-3), sind es bei Letzterem gerade mal vier (0-0, 0-1, 1-2, 2-3). Innerhalb der beiden $\Delta v = -1$ Sequenzen zeigen die allesamt violettschattierten, schmalen P-Zweige Isotopieaufspaltung, verursacht durch die Spezies $^{121}\text{Sb}^{79}\text{Br}$, $^{121}\text{Sb}^{81}\text{Br}$, $^{123}\text{Sb}^{79}\text{Br}$ und $^{123}\text{Sb}^{81}\text{Br}$, die mit vergleichbarer Häufigkeit auftreten. Infolge der dadurch bedingten Überlappungserscheinungen, besonders innerhalb des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs, wo sich auch noch die Q-Zweige störend bemerkbar machen, können die Ursprünge (die sich aus den Maxima der Q- bzw. P-Zweige herleiten lassen) nur mit einer Genauigkeit von ca. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden (vgl. Tabells 34). Alle weiteren Angaben beziehen sich übrigens auf das $^{121}\text{Sb}^{79}\text{Br}$ (Häufigkeit ca. 30 %).

Zu bemerken sei noch die unterschiedliche Intensitätsverteilung beider Übergänge. So nehmen die Sequenzen des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs mit betragsmäßig wachsendem Δv Wert stark ab, während die $\Delta v = 0$ Sequenz innerhalb des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs intensitätsschwächer ist als die benachbarte Bandenschar mit $\Delta v = -1$

Bande	$b0^+ \rightarrow X_10^+$ [cm^{-1}]	$b0^+ \rightarrow X_21$ [cm^{-1}]
0-0	12764,00(2)	11890,64(3)
1-1	-----	11895,20(-5)
2-2	-----	11899,77(3)
0-1	12504,59(-6)	11631,11(-3)
1-2	12510,62(6)	11636,96(5)
2-3	12516,35(-2)	11642,53(-3)

Tabelle 34: Bandenursprünge (korr. Maxima) der Systeme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$

Da für keinen der betrachteten Zustände exakte Literaturdaten vorliegen (s.o.), wurde zunächst ein fünf-Parameter-Fit des $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems angefertigt und die daraus erhaltenen Schwingungskonstanten des $b0^+$ Niveaus für die Analyse des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs fest vorgegeben. Aufgrund der geringen Bandenanzahl können die berechneten Fehler nicht als repräsentativ angesehen werden und wurden daher nach eigenem Ermessen höher angesetzt. Auch der Fortpflanzungsfehler, der durch Fixierung der fehlerbehafteten Konstanten entsteht, wurde in Tabelle 35 mitberücksichtigt.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm^{-1}]	Kruse [18] [cm^{-1}]
X_10^+	ω_e	260,5(6)	257 ± 10
	$\omega_e x_e$	0,58(12)	-----
X_21	T_e	873,3(9)	874 ± 10
	ω_e	260,6(2)	257 ± 10
	$\omega_e x_e$	0,57(5)	-----
$b0^+$	T_e	12761,6(5)	12756 ± 10
	ω_e	265,4(3)	270 ± 10
	$\omega_e x_e$	0,64(8)	-----

Tabelle 35: Schwingungskonstanten der Systeme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$

Die Abweichungen der ermittelten Schwingungskonstanten von den Werten Kruses et al. [18] liegen alle innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Anharmonizitätskonstanten waren bislang noch nicht für diese Zustände bekannt.

Im infraroten Bereich bei etwa 5600 cm^{-1} wurden einige Banden entdeckt, die sich der $\Delta v = 0$ Sequenz des unbekanntes Elektronensystems $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ zuordnen ließen. Ihre Intensität, bezogen auf den $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergang, kann aufgrund der unterschiedlichen Detektoren nur abgeschätzt werden (Messung eines Übersichtsspektrums nicht möglich) und dürfte etwa bei 1:3 liegen.

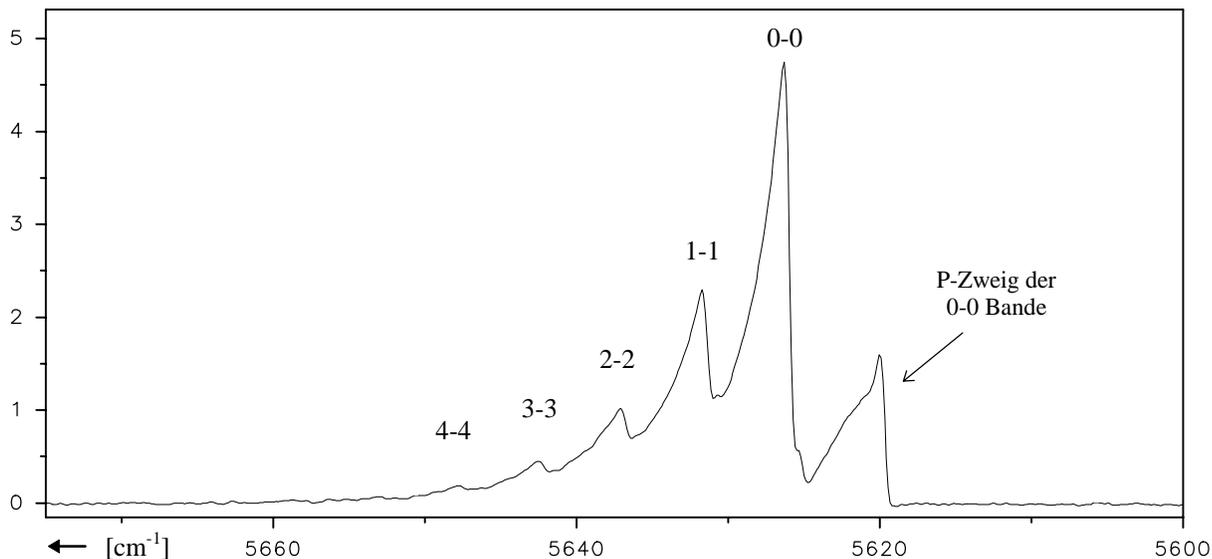


Bild 32: $\Delta v = 0$ Sequenz des $a_2 \rightarrow X_{21}$ Übergangs

In dem mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektrum (Bild 32) erkennt man in erster Linie die schmalen Q-Zweige, die mit steigender Schwingungsquantenzahl zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen. Ansonsten macht sich nur noch der violett-schattierte P-Zweig der 0-0 Bande bemerkbar, der als einziger von Überlagerungserscheinungen verschont bleibt. Die R-Zweige schließlich besitzen eine so flache Struktur, daß sie nicht explizit auszumachen sind. Weitere Sequenzen dieses Übergangs konnten nicht gefunden werden. Zur Bestimmung der Bandenursprünge wurden die jeweiligen Maxima ausgemessen und um $-1,5 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert. Aufgrund der Überlagerungen ist dieser Wert aber unsicher.

Bande	ν [cm^{-1}]	Bande	ν [cm^{-1}]
0-0	5625,70(2)	2-2	5636,42(4)
1-1	5630,98(-4)	3-3	5641,80(-2)

Tabelle 36: Bandenursprünge (korr. Maxima) des $a_2 \rightarrow X_{21}$ Übergangs

T_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e x_e$ [cm^{-1}]
6496,4(15)	265,9(5)	0,55(8)

Tabelle 37: Schwingungskonstanten des $a_2(^1\Delta)$ -Zustands

Da für die Analyse wieder nur eine Sequenz zur Verfügung stand, wurde auf die Schwingungskonstanten des X_{21} Zustands aus Tabelle 35 zurückgegriffen und nur ein Fit mit drei Parametern durchgeführt. Die so erhaltenen Werte für das $a_2(^1\Delta)$ -Niveau sind aufgrund der Fehlerfortpflanzung dementsprechend etwas ungenauer. Der Quotient der Zustandsenergien $T_e(a_2)/T_e(b_0^+)$ beträgt 0,509 und liegt damit noch innerhalb des von Bielefeld et al. [23] als empirisch angegeben Bereichs.

6.4 Das Antimoniodid

Über das Antimoniodid existieren bislang nur zwei Veröffentlichungen. Während Danon et al. [89] lediglich einige diffuse Banden im UV-Bereich beschreiben, beschäftigen sich Winter et al. [22] mit den $b_0^+ \rightarrow X_21, X_10^+$ Systemen und liefern erste Schwingungskonstanten für die beteiligten Zustände. Diese Daten beinhalten aber noch keine $\omega_e x_e$ -Werte und sind zudem mit großen Unsicherheiten behaftet. Eine weitere Publikation von Das et al. [92] betrachtet die Termenergien der tiefliegenden Zustände unter theoretischen Gesichtspunkten (RECP-Rechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung).

Im Rahmen der durchgeführten Messungen zu diesem Molekül gelang es, einerseits aus den $b_0^+ \rightarrow X_21, X_10^+$ Systemen wesentlich genauere Schwingungsdaten festzulegen, andererseits den noch unbekanntem $a_2(^1\Delta)$ -Zustand mittels des neu entdeckten $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs im infraroten Bereich zu charakterisieren. Hocho aufgelöste Spektren wurden zwar auch aufgenommen, waren aber für Rotationsanalysen nicht geeignet

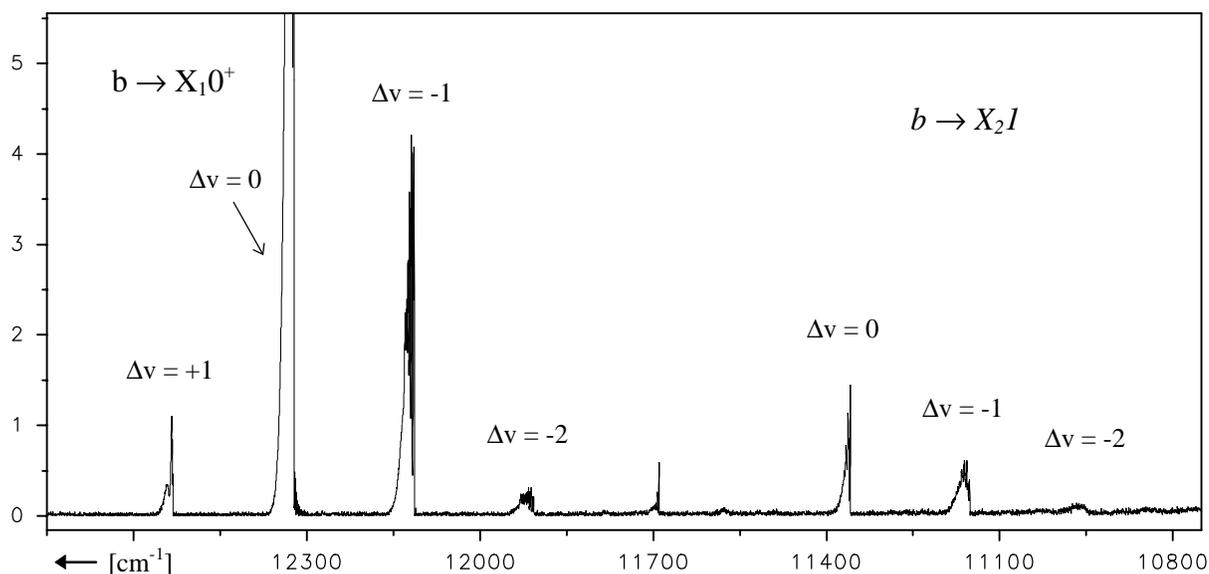


Bild 33: Übersichtsspektrum der $b_0^+ \rightarrow (X_21, X_10^+)$ Übergänge

Von den beiden in Bild 33 dargestellten Übergängen weist das $b_0^+ \rightarrow X_10^+$ System eine etwa zwanzigmal höhere Intensität auf. Seine vier erkennbaren Sequenzen zeigen extrem starke Intensitätsunterschiede, was auf sehr ähnliche Formen der betreffenden Potentialkurven hindeutet. Dieser Effekt zeichnet sich in dem anderen System ebenfalls ab, ist dort allerdings weit weniger ausgeprägt. Sämtliche Schwingungsbanden sind violett schattiert und verlaufen bezüglich einer Sequenz mit steigender Schwingungsquantenzahl zu höheren Wellenzahlen. Der durch die beiden Spezies ^{121}SbI und ^{123}SbI bedingte Isotopieeffekt macht sich in allen Sequenzen mit $\Delta v \neq 0$ als Bandenverdopplung bemerkbar. Auf diese Weise war es möglich, eine isotopenspezifische Schwingungsanalyse vorzunehmen, wobei im Folgenden aber nur das erste Isotop (Häufigkeit 57,7%) angegeben wird. Neben der Standardauflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ für das Übersichtsspektrum wurden noch weitere Spektren mit bis zu $0,02 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung aufgenommen. Dies gewährleistete einerseits eine viel genauere Bestimmung der Bandenmaxima, andererseits auch eine relativ gute Abschätzung der Differenzen zum Ursprung (für beide Systeme natürlich separat), um die alle Maxima vor der eigentlichen Analyse korrigiert wurden (vgl. Tabelle 38).

Bande	$b0^+ \rightarrow X_10^+$	Bande	$b0^+ \rightarrow X_10^+$	Bande	$b0^+ \rightarrow X_21$
0-0	12324,87(14)	3-4	12126,69(10)	0-0	11360,84(4)
1-1	12327,67(13)	4-5	12128,98(6)	1-1	11364,85(5)
2-2	12329,97(7)	5-6	12130,76(-5)	2-2	11368,46(8)
3-3	12331,84(4)	0-2	11909,80(-13)	3-3	11371,54(2)
4-4	12333,22(-4)	1-3	11914,36(-13)	0-1	11154,07(-9)
1-0	12535,26(-13)	2-4	11918,53(-7)	1-2	11158,96(-10)
2-1	12536,69(-18)	3-5	11922,26(0)	2-3	11163,47(-6)
0-1	12116,94(5)	4-6	11925,49(2)	3-4	11167,63(7)
1-2	12120,63(6)			4-5	11171,20(4)
2-3	12123,88(7)			5-6	11174,30(-4)

Tabelle 38: Bandenursprünge (korr. Maxima) der $b0^+ \rightarrow X_21$, X_10^+ Übergänge

Für beide Systeme wurde jeweils ein Fit mit insgesamt fünf Parametern durchgeführt und die Ergebnisse in Tabelle 39 festgehalten. Die aus beiden Übergängen entstammenden Schwingungskonstanten des $b0^+$ Zustands zeigten kaum Abweichungen voneinander und wurden gemittelt. Durch die bereits angesprochene Ursprungskorrektur kommt noch ein systematischer Fehler hinzu, der sich allerdings nur auf die T_e -Werte auswirkt und mit geschätzten $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ in nachfolgender Tabelle ebenfalls schon berücksichtigt ist.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm^{-1}]	Winter [22] [cm^{-1}]
X_10^+	ω_e	208,72(7)	206 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,439(10)	-----
X_21	T_e	964,6(12)	965 ± 10
	ω_e	207,54(6)	206 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,448(8)	-----
$b0^+$	T_e	12323,2(6)	12328 ± 10
	ω_e	211,98(8)	211 ± 6
	$\omega_e x_e$	0,664(15)	-----

Tabelle 39: Schwingungskonstanten der Systeme $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$

Neben der exakteren Spezifizierung dieser bereits bekannten Zustände bzw. Übergänge gelang es außerdem, das noch unentdeckte Elektronensystem $a2 \rightarrow X_21$ im infraroten Bereich ausfindig zu machen und zu analysieren. Im Gegensatz zu den anderen Antimonhalogeniden traten hierbei auch die Sequenzen $\Delta v = +1$ und $\Delta v = -1$ mit geringer aber durchaus meßbarer Intensität auf.

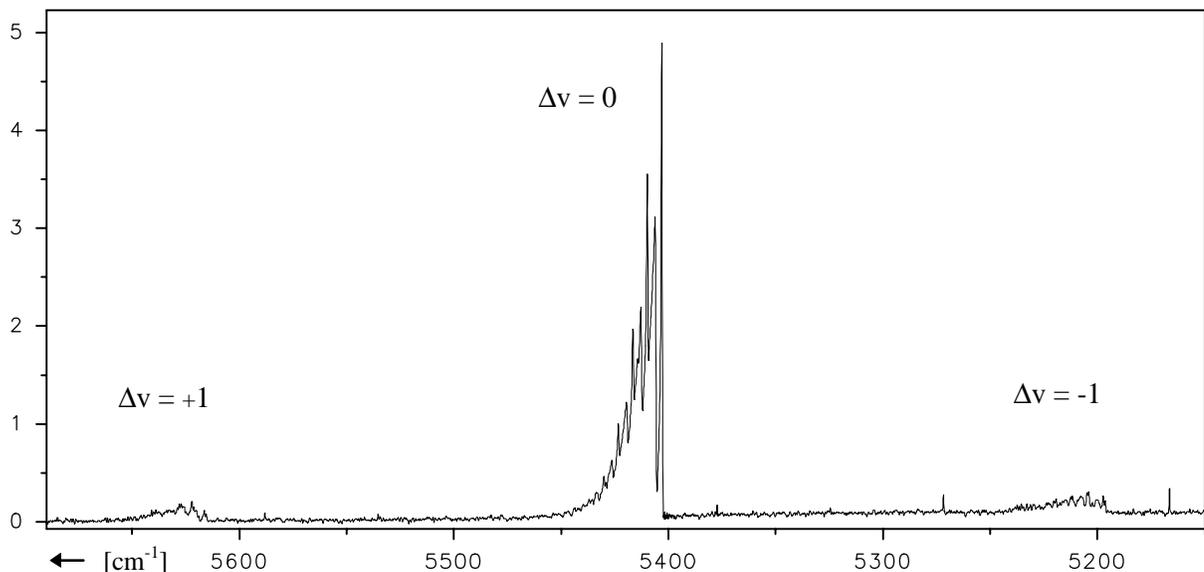


Bild 34: Übersichtsspektrum des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs

Während die P- und Q-Zweige des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs scharfe Bandenköpfe bilden, weisen die R-Zweige eine sehr flache und breite Struktur auf, so daß sie nicht eindeutig erkennbar sind. Die allesamt violettschattierten Banden verlaufen innerhalb einer Sequenz mit zunehmender Schwingungsquantenzahl zu größeren Wellenzahlen und zeigen innerhalb der $\Delta v = +1$ und $\Delta v = -1$ Sequenzen Isotopieverdopplung. Zur nachfolgenden Analyse wurden wieder die Maxima der Q-Zweige ausgemessen und entsprechend korrigiert. Hierzu standen zwei Spektren mit Auflösungen von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ und $0,2 \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung. Der Korrekturfehler liegt nach eigener Einschätzung bei $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ und wirkt sich lediglich auf den Energieterm des a_2 -Zustands aus.

Bande	ν [cm^{-1}]	Bande	ν [cm^{-1}]
0-0	5405,42(1)	2-1	5624,50(-10)
1-1	5412,17(6)	0-1	5198,72(-6)
2-2	5418,91(6)	1-2	5206,43(6)
3-3	5425,69(7)	2-3	5214,00(-1)
4-4	5432,43(-1)	3-4	5221,58(-9)
5-5	5439,29(2)		

Tabelle 40: Bandenursprünge (korr. Maxima) des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs

T_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e x_e$ [cm^{-1}]
6366,7(20)	214,20(5)	0,430(9)

Tabelle 41: Schwingungskonstanten des $a_2(^1\Delta)$ -Zustands

Obwohl für die Analyse mehr als nur eine Sequenz zur Verfügung stand, wurden wie bei den übrigen Antimonhalogeniden die Schwingungskonstanten des X_21 Zustands aus Tabelle 39 mit einbezogen. Demgegenüber zeigte ein fünf Parameter Fit übrigens nur minimale Unterschiede. Der Termwert ist genau wie bei den zuvor behandelten Molekülen sehr stark fehlerbehaftet, da er sich ja aus zwei partiellen Größen zusammensetzt: dem T_e -Wert des gerechneten Übergangs und dem Termwert des X_21 -Zustands. Interessant ist ein Vergleich mit dem theoretisch ermittelten Wert von Das et al. [92]. Dieser liegt mit 8452 cm^{-1} etwa 25% zu hoch. Der Quotient der Zustandsenergien $T_e(a_2)/T_e(b_0^+)$ beträgt 0,517 und befindet sich in dem von Winter et al. [23] als empirisch angegeben Bereich.

6.5 Überblick über die Antimonhalogenide

Aufgrund der Massenzunahme des Halogenatoms nehmen die Schwingungskonstanten in der Reihe $\text{SbF} \rightarrow \text{SbI}$ erwartungsgemäß ab. Bezüglich der Größe dieser Schwingungskonstanten innerhalb der einzelnen Energieniveaus läßt sich für jedes der vier Moleküle die folgende Tendenz festhalten: $\omega_e(b_0^+) \approx \omega_e(a_2) > \omega_e(X_21) \approx \omega_e(X_10^+)$, was sich innerhalb der aufgenommenen Spektren durch einen Sequenzverlauf zu höheren Wellenzahlen hin äußert. Die ω_e -Werte der Feinstrukturkomponenten X_21 und X_10^+ unterscheiden sich eigentlich nur nennenswert beim SbF , nähern sich zum SbBr an und ändern kehren bis SbI schließlich sogar ihr Größenverhältnis um. Rotationskonstanten sind bisher nur vom SbF bekannt, allerdings läßt sich anhand der Spektren zumindest eine Aussage über die jeweilige Differenz einzelner B-Werte treffen. So fällt auf, daß der P-Zweig des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Systems vom SbF zum SbI hin immer schmaler wird und schließlich sogar einen scharfen Kopf bildet. Demzufolge nimmt die Verschiebung der Potentialkurven bzw. das Verhältnis $B_e(a_2) / B_e(X_21)$ zu. Eine ähnliche Tendenz läßt sich auch für den $b_0^+(^1\Sigma^+) \rightarrow X_21, X_10^+$ Übergang beobachten. Die Aufspaltung des Grundzustands in seine Feinstrukturkomponenten X_10^+ und X_21 wird mit der Massenzunahme des Halogenatoms größer (intensiverer Spin-Bahnkopplungseffekt infolge verstärkter Abschirmung der Kernverbindungsachse durch innere Elektronenschalen), allerdings fällt dieser Effekt, bedingt durch das schwerere Antimon, gegenüber den Arsenhalogeniden deutlich geringer aus. Die Termenergien der angeregten Zustände $b_0^+(^1\Sigma^+)$ und $a_2(^1\Delta)$ fallen leicht ab und zwar im annähernd gleichen Verhältnis; der Quotient $T_e(a_2) / T_e(b_0^+)$ beträgt demzufolge für jedes Molekül zwischen 0,499 und 0,517. Hinsichtlich der relativen Bandenintensitäten fällt vor allem in den $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Systemen die Dominanz der $\Delta v = 0$ Sequenz auf, was auf ähnliche Formen der beteiligten Potentialkurven hindeutet. Das Intensitätsverhältnis der Übergänge $b-X_1 / b-X_2$ ist gemäß der empirischen Regel von Colin [68] für SbF sehr klein, da das Halogen das wesentlich leichtere Atom im Molekül darstellt und kehrt sich für SbI erwartungsgemäß um. Interessanterweise erscheint der Quotient des SbBr jedoch viel zu klein, müßte er doch gegenüber dem Chlorid anwachsen; die Regel scheint an dieser Stelle also nur eingeschränkt zutreffen. Für die Übergänge $b \rightarrow X_21, X_10^+$ und $a_2 \rightarrow X_21$ lassen sich die relativen Intensitäten nur grob abschätzen, da, vom SbF einmal abgesehen, mit zwei Detektoren unterschiedlicher Empfindlichkeit gemessen wurde. Trotzdem läßt sich festhalten, daß die a_2-X_21 Systeme nicht schwächer erscheinen, obwohl nach theoretischen Berechnungen [80, 92] die Lebensdauer des a_2 gegenüber dem b_0^+ Zustand um einen Faktor 8600 (SbF) bzw. 580 (SbI) höher liegt. Um die damit korrelierenden, schlechteren Übergangswahrscheinlichkeiten auszugleichen, muß man von

Zust.	Konst.	¹²¹ SbF [cm ⁻¹]	¹²¹ Sb ³⁵ Cl [cm ⁻¹]	¹²¹ Sb ⁷⁹ Br [cm ⁻¹]	¹²¹ SbI [cm ⁻¹]
X₁0⁺	ω_e	609,0	372,55	260,5(6)	208,72(7)
	ω_ex_e	2,6	1,15	0,58(12)	0,439(10)
	B_e	0,2792	-----	-----	-----
	D_e	2 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
X₂1	T_e	796,1(5)	817,9(2)	873,3(9)	964,6(12)
	ω_e	612,6	373,9(1)	260,6(2)	207,54(6)
	ω_ex_e	2,6	1,13(1)	0,57(5)	0,448(8)
	B_e	0,2803	-----	-----	-----
	D_e	2,8 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
	q₀	3,6 x 10 ⁻⁴	-----	-----	-----
a¹Δ	T_e	6815,6(5)	6546,3(2)	6496,4(15)	6366,7(20)
	ω_e	615,75(3)	379,8(1)	265,9(5)	214,20(5)
	ω_ex_e	2,62(1)	1,2(2)	0,55(8)	0,430(9)
	B_e	0,2806	-----	-----	-----
	D_e	3,1 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
b¹Σ⁺	T_e	13650,8(5)	12962,7(1)	12761,6(5)	12323,2(6)
	ω_e	615,1(2)	381,0(1)	265,4(3)	211,98(8)
	ω_ex_e	2,68(4)*	1,39(1)	0,64(8)	0,664(15)
	B_e	0,2815	-----	-----	-----
	D_e	2,9 x 10 ⁻⁷	-----	-----	-----
Intens. b-X₁ / b-X₂		≈ 0,01	≈ 0,33	≈ 0,025	≈ 20
Intens. b-X / a-X₂		≈ 0,5	≈ 0,5	≈ 0,3	≈ 0,7

* ω_ey_e berücksichtigt

Tabelle 42: Molekülkonstanten der Antimonhalogenide

etwa 1000fach höherer Konzentration angeregter Moleküle im a₂ Zustand ausgehen, der somit gegenüber Stoßrelaxation eine gewisse Stabilität aufweist.

7. Die Bismuthalogenide

Das Bismut stellt das mit Abstand schwerste und voluminöseste Atom in der Gruppe V dar; demzufolge ist die Spin-Bahn-Kopplung der betreffenden Halogenide noch wesentlich stärker als bei den zuvor behandelten Antimonhalogeniden. Die dadurch bedingte Feinstrukturaufspaltung des elektronischen Grundzustands $X^3\Sigma^-$ liegt bei etwas mehr als 6000 cm^{-1} , so daß innerhalb dieser Molekülgruppe auch Übergänge der Art $X_21 \rightarrow X_10^+$ im infraroten Spektralbereich beobachtet werden. Die zuvor als „Subsysteme“ titulierten Übergänge $b0^+ \rightarrow X_21$ und $b0^+ \rightarrow X_10^+$ sind so weit voneinander getrennt, daß diese Bezeichnung nun eigentlich nicht mehr angebracht ist. Interessanterweise verhalten sich ihre relativen Intensitäten genau umgekehrt zur Colinschen Regel (vgl. 7.2). Der $b0^+$ Zustand liegt übrigens mit 23000 bis 26000 cm^{-1} fast doppelt so hoch, wie in den bisher betrachteten Molekülen. Er liegt damit sogar noch oberhalb der Elektronenniveaus A_10^- , A_20^+ und A_31 , die sich aus dem $^3\Pi$ Niveau ableiten (vgl. Tabelle 1).

Das Bismutfluorid ist neben dem NF das am eingehendsten untersuchte Molekül der V-VII Gruppe überhaupt. In zahlreichen Veröffentlichungen (vgl. Beutel Diplomarbeit [57]) werden über ein Dutzend Elektronensysteme beschrieben, die in einigen Fällen auch unter Hochauflösung gemessen werden konnten. Daher liegen für die bisher bekannten Zustände (C_31 , $c1$, A_31 , A_20^+ , A_10^- sowie $b0^+$, $a2$, X_21 , X_10^+) neben sehr genauen Schwingungskonstanten oft auch gute B- und D-Werte vor. Einzig und allein unbekannt sind die $a2 \rightarrow X_21$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ Emissionen, wobei letztere unter gewissem Vorbehalt schon einmal als stark überlagertes Signal in einem Spektrum meiner Diplomarbeit (Seite 23 [57]) auftrat.

Wesentlich bescheidener ist dagegen der Informationsstand über die anderen drei Halogenide. So sind die $a2$ -Energieniveaus noch unbekannt, und Daten über den $b0^+$ Zustand liegen nur aus dem $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergang vor [93-94]. Lediglich vom BiI ist auch das $b0^+ \rightarrow X_21$ System bereits gefunden und analysiert worden [95-96]. Eine sehr genaue Charakterisierung der X_21 Zustände erfolgte dagegen aus den $X_21 \rightarrow X_10^+$ Feinstrukturübergängen, die für alle vier Moleküle in unserer Arbeitsgruppe bereits entdeckt wurden [97]. Alle übrigen Publikationen beschäftigen sich fast ausschließlich mit den $^3\Pi$ Komponenten A_10^- und A_20^+ .

Das Hauptaugenmerk im Zuge dieser Arbeit wurde natürlich auf die Suche nach den unbekanntem $a2 \rightarrow X_21$ Systemen gerichtet, zumal laut einer ab initio SCF-CL Kalkulation von Alekseyev et al. über BiH [98] und BiI [99] sehr große Übergangswahrscheinlichkeiten hierfür zu erwarten sind. In der Tat gelang es auch, die besagten Übergänge für BiCl, BiBr und BiI im Bereich von 5000 cm^{-1} zu messen und zu analysieren. Nach den teilweise noch unbekanntem $b0^+ \rightarrow X_21$ Systemen wurde aus Zeitgründen noch nicht weiter geforscht, dies wird allerdings innerhalb der nächsten Meßperioden nachgeholt.

Die im Folgenden dargestellten Spektren wurden alle mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ gemessen (nur 36 b entspricht $0,1\text{ cm}^{-1}$) und zeigen neben der $\Delta v = 0$ Sequenz des neuen $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs zur besseren Übersicht auch die zahlreichen violettschattierten Banden bzw. Sequenzen des benachbarten Feinstruktursystems $X_21 \rightarrow X_10^+$, die ja bereits von Fink et al. [97] mit sehr genauen Ergebnissen ausgewertet werden konnten. Die daraus resultierenden Schwingungskonstanten des X_21 -Zustands waren für weitere Analysen des $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs unbedingt erforderlich, da alle $\Delta v \neq 0$ Sequenzen hier von offenbar zu intensitätsschwach sind, als daß sie im Spektrum auftreten würden. Bei allen Bismuthalogeniden verlaufen die scharfen Q-Zweige der $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Banden mit steigender Schwingungsquantenzahl zu niedrigeren Wellenzahlen.

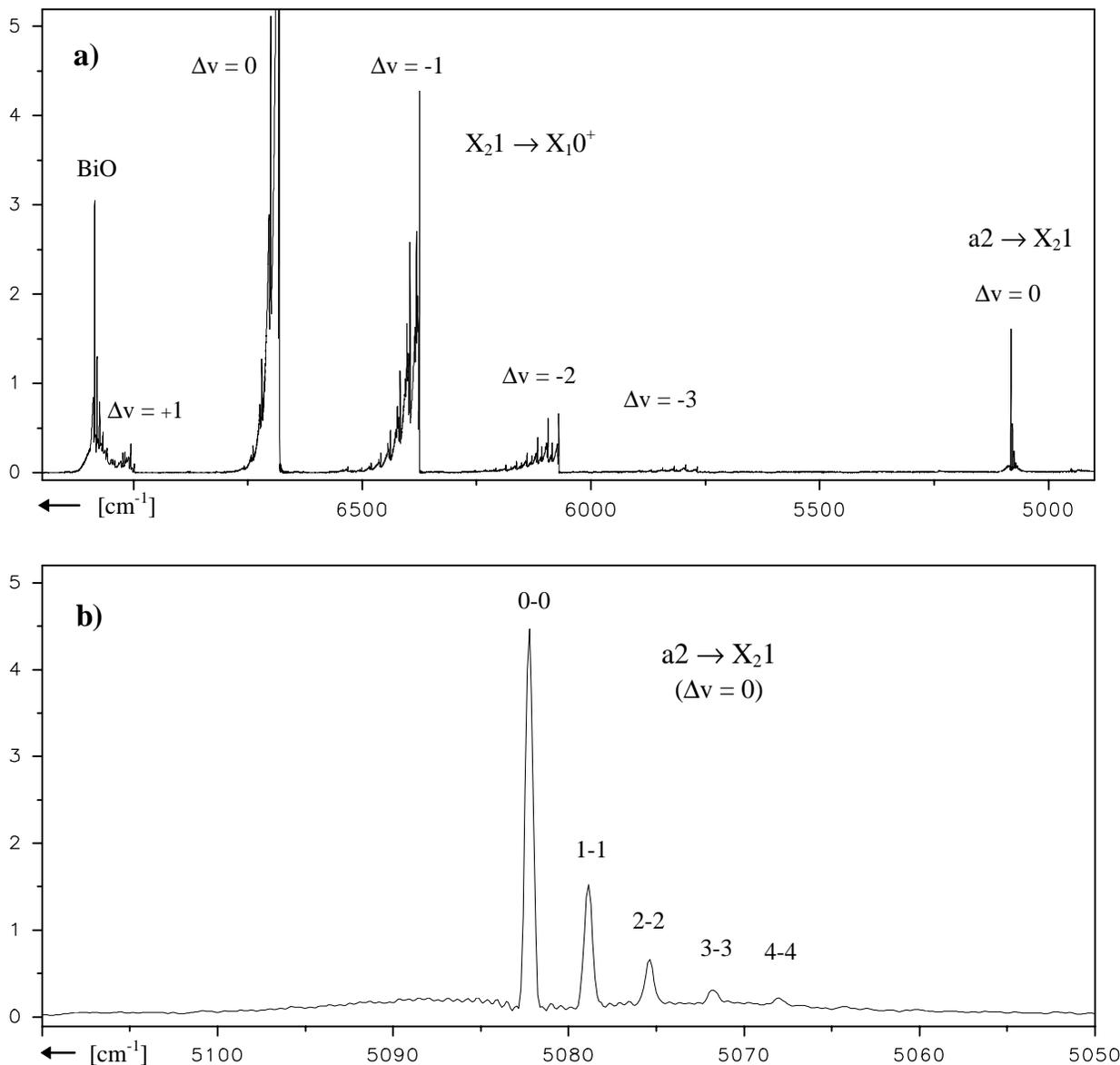


Bild 35: BiCl Übersichtsspektrum (a) bzw. vergrößerte Darstellung des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs (b)

In dem Übersichtsspektrum des Bismutchlorids sind insgesamt fünf verschiedene Sequenzen zu erkennen, deren violett-schattierte Banden mit steigender Schwingungsquantenzahl jeweils zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen. Die extremen Intensitätsunterschiede aufeinanderfolgender Sequenzen (Faktor 6-20) deuten dabei auf ähnliche Formen der beteiligten Potentialkurven hin. Diese Eigenschaft tritt bei dem $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergang noch deutlicher in Erscheinung, zumal dort nur die $\Delta v = 0$ Sequenz beobachtet wird; benachbarte Sequenzen müssen unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses mindestens fünfzigmal schwächer sein. Auffällig in Bild 35 b ist vor allem die extrem flache Struktur der P- und R-Zweige, während der Q-Zweig sich dagegen sehr intensiv und schmal ausnimmt; dies spricht für fast identische Rotationskonstanten beider Zustände. Das absolute Intensitätsverhältnis der angesprochenen Übergänge ($a-X_2 / X_2-X_1$) liegt bei etwa 0,05, was in erster Linie auf die unterschiedlichen Populationsraten der angeregten Elektronenniveaus zurückzuführen ist (s.u.).

Das zum BiO gehörende Signal bei ca. 7100 cm^{-1} entspricht übrigens dem Feinstrukturübergang $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{1/2}$. Es ist einer der stärksten je von uns beobachteten Übergänge.

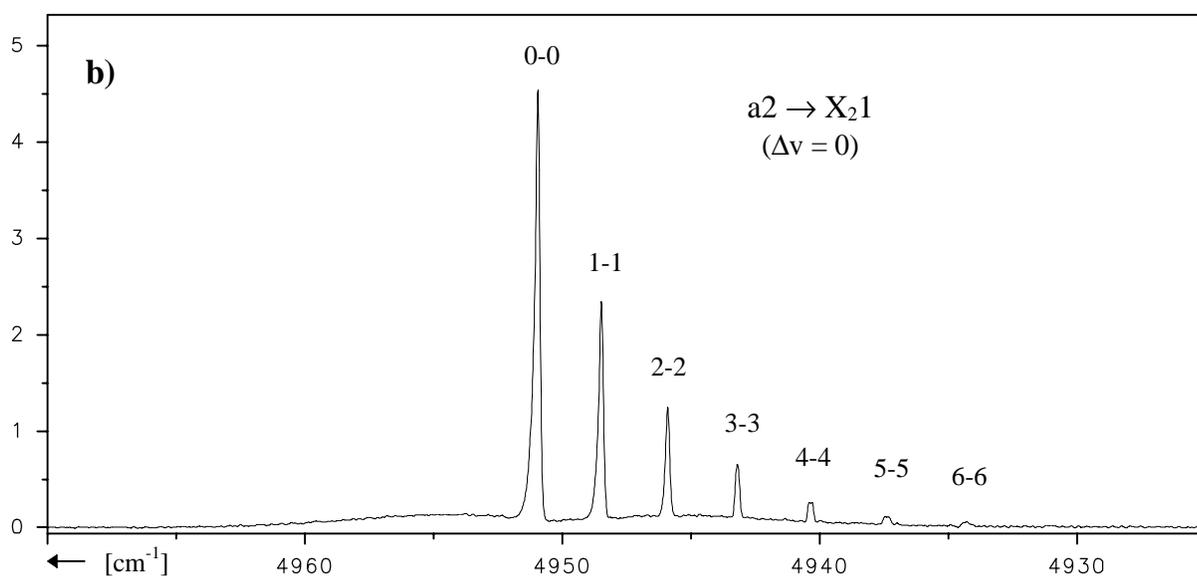
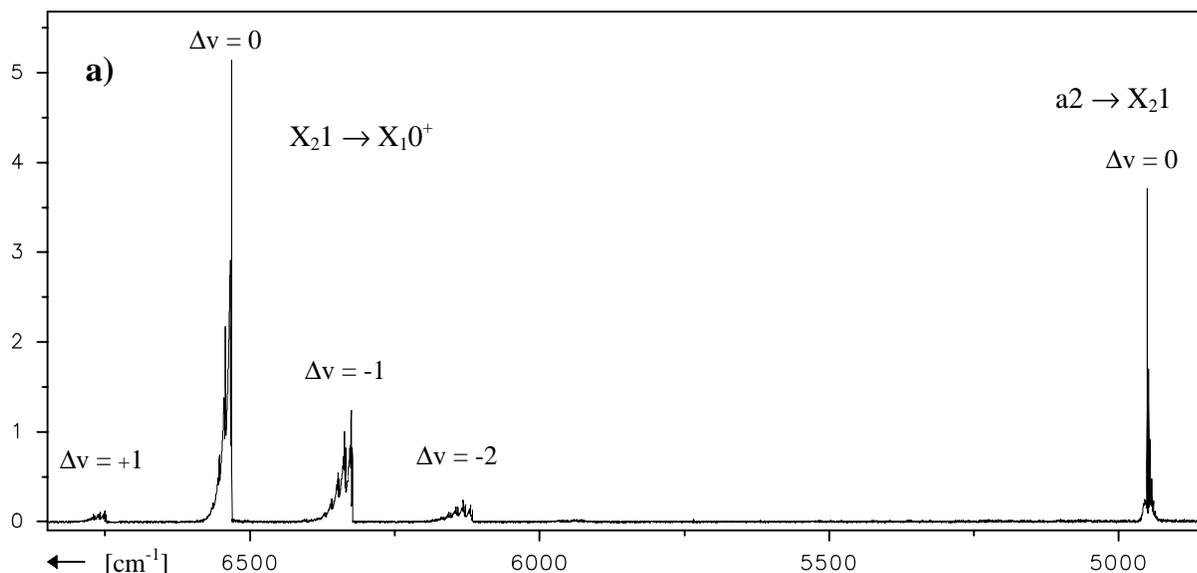


Bild 36: BiBr Übersichtsspektrum (a) bzw. vergrößerte Darstellung des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs (b)

In dem Übersichtsspektrum des Bismutchlorids tauchen insgesamt fünf verschiedene Sequenzen des $X_21 \rightarrow X_10^+$ Systems auf, deren violettschattierte Banden bei zunehmender Schwingungsquantenzahl jeweils zu höheren Wellenzahlen hin verlaufen. Infolge der fast gleich häufig auftretenden Isotope Bi^{79}Br und Bi^{81}Br sind alle Bandenköpfe mit $\Delta v \neq 0$ in zwei Signale aufgespalten. Die Intensitätsunterschiede der Sequenzen sind etwas weniger stark ausgeprägt, als beim BiCl , trotzdem kann man auch hierbei noch von relativ ähnlichen Potentialkurven ausgehen. Wesentlich prägnanter sticht diese Eigenschaft beim $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergang hervor; benachbarte Sequenzen mit $\Delta v \neq 0$ werden überhaupt nicht beobachtet und müssen unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses daher mindestens fünfzigmal schwächer sein. Auffällig in Bild 36b ist vor allem die flache Struktur der P- und R-Zweige, während der Q-Zweig sich dagegen sehr intensiv und schmal ausnimmt; dies spricht für fast identische Rotationskonstanten beider Zustände. Das absolute Intensitätsverhältnis der betrachteten Übergänge ($a-X_2 / X_2-X_1$) beträgt etwa 0,3 und liegt damit deutlich höher als beim Bismutchlorid.

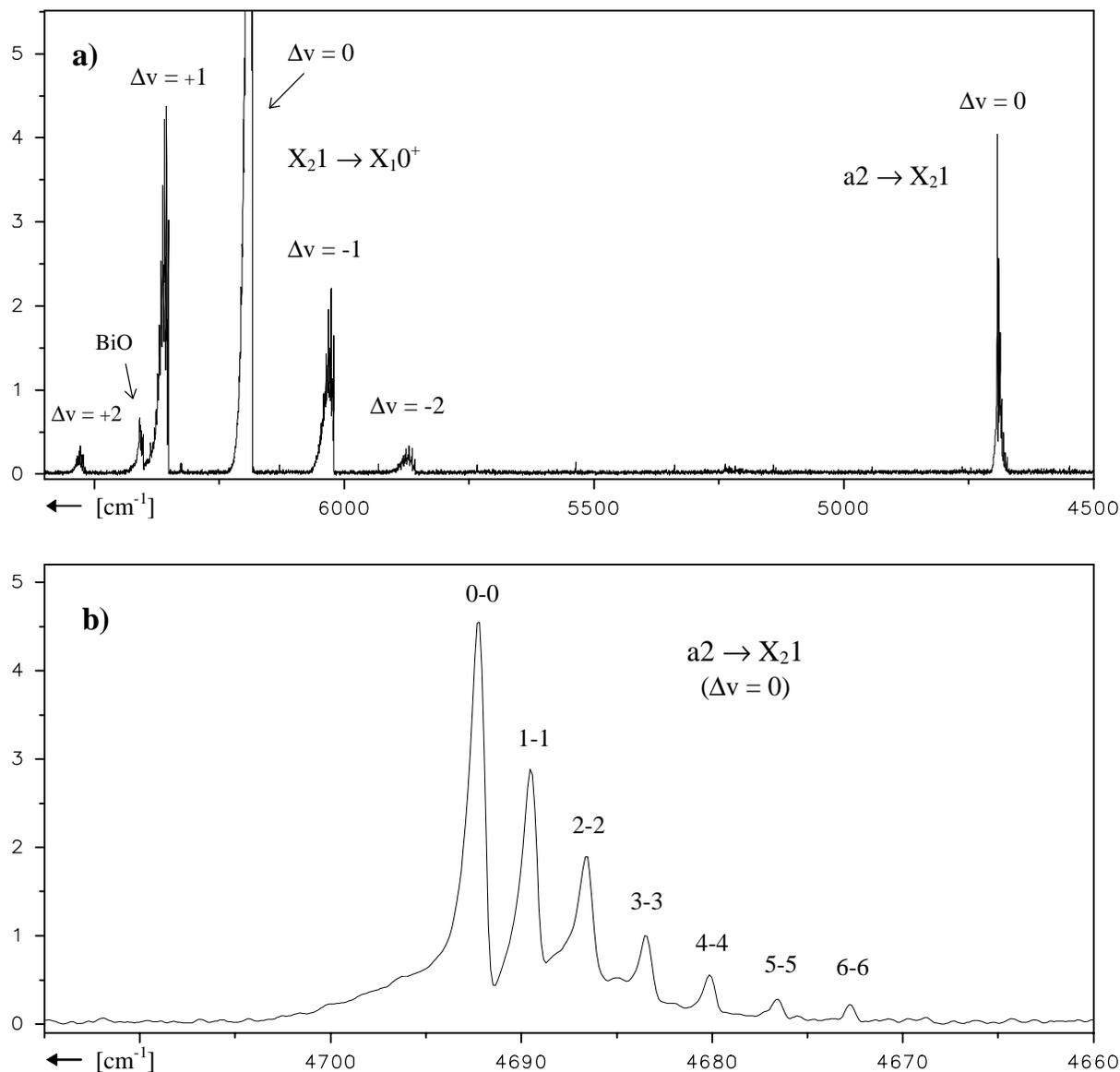


Bild 37: BiI Übersichtsspektrum (a) bzw. vergrößerte Darstellung des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Übergangs (b)

Der $X_21 \rightarrow X_10^+$ Feinstrukturübergang des BiI zeigt im Vergleich zu den anderen Bismuthalogeniden verstärkt Sequenzen aus angeregten Schwingungsniveaus des oberen Zustands. So sind die $\Delta v = +1$ Banden erheblich intensiver und auch die $\Delta v = +2$ Sequenz ist noch gut erkennbar. Die Ursache hierfür dürfte vorwiegend in den geringeren Schwingungsabständen zu suchen sein (bedingt durch die Massenzunahme des Halogens), wodurch höhere Niveaus verstärkt bevölkert werden. Die einzig erkennbare Sequenz des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Systems unterscheidet sich von denen des BiCl und BiBr nur durch die etwas breitere Struktur des Q-Zweiges. Ob dies allerdings allein damit zu begründen ist, daß wegen den dichter beieinanderliegenden Rotationsniveaus insgesamt mehr Linien auftreten, oder ob der Zweig auch infolge unterschiedlicher Rotationskonstanten schneller auseinanderläuft, darüber kann nur spekuliert werden. Das Intensitätsverhältnis der erwähnten Übergänge ($a-X_2 / X_2-X_1$) liegt bei etwa 0,1; legt man die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten zugrunde (164 sec^{-1} für $a-X_2$ [99] bzw. 50 sec^{-1} für X_2-X_1 [100]), so kommt man auf ein Besetzungsverhältnis (a_2/X_21) von ca. 0,03. Das BiO Signal bei ca. 6400 cm^{-1} entspricht der $\Delta v = -1$ Sequenz des $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{1/2}$ Systems.

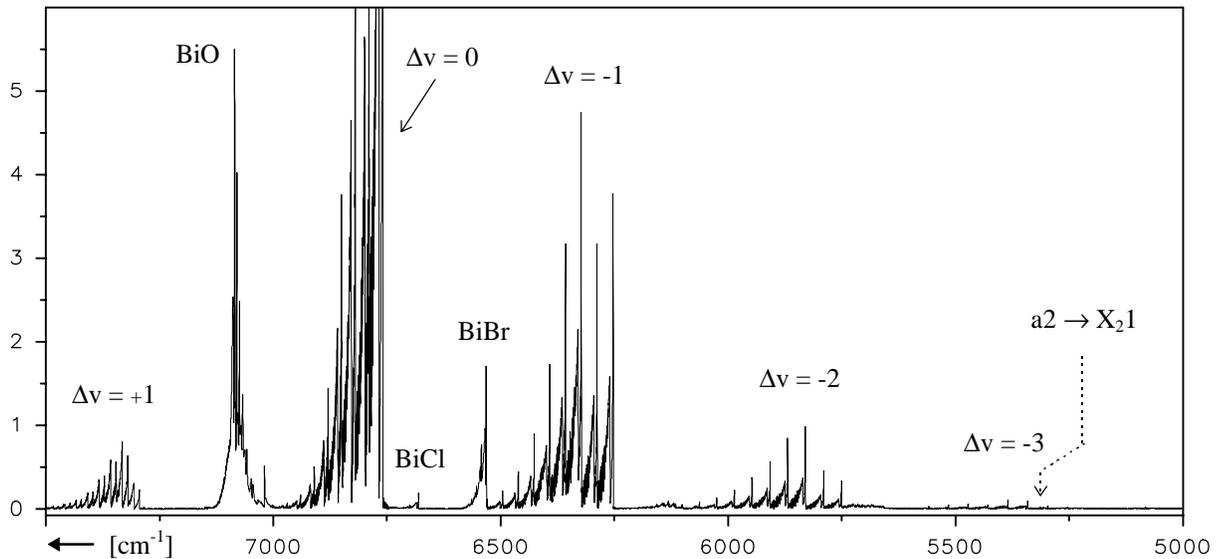


Bild 38: Übersichtsspektrum des $X_{21} \rightarrow X_{10}^+$ Übergangs von BiF

Das Übersichtsspektrum des Bismutfluorids zeigt infolge der erheblich größeren und damit unterschiedlicheren Schwingungskonstanten der beiden Feinstrukturzustände eine größere Auffächerung aller Sequenzen; ansonsten ähnelt das Erscheinungsbild des $X_{21} \rightarrow X_{10}^+$ Übergangs dem der übrigen Halogenide. Da bereits alle Elektronenenergien und Schwingungskonstanten der tiefliegenden Zustände für BiF bekannt sind (vgl. Tabelle 43), läßt sich der Ursprung der 0-0 Bande des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_{21}$ Systems vorausberechnen und mit $5320,6 \text{ cm}^{-1}$ ziemlich exakt angeben. Bei dieser Wellenzahl (gestrichelte Linie) läßt sich jedoch keinerlei Emission erkennen. Geht man davon aus, daß das Besetzungsverhältnis beider Zustände (a_2/X_{21}) dem des BiI entspricht (s.o.) und legt die gemessenen bzw. berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten zugrunde [99-100], dann sollte der $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_{21}$ Übergang mit einer tausendfach geringerer Intensität auftreten als der $X_{21} \rightarrow X_{10}^+$ Übergang, womit man ihn dann auch nicht mehr im Spektrum erkennen würde.

Bande	Bi ³⁵ Cl	Bi ⁷⁹ Br	BiI
0-0	5082,26(0)	4950,94(1)	4691,91(7)
1-1	5078,89(0)	4948,47(-1)	4689,15(-3)
2-2	5075,39(0)	4945,89(-1)	4686,24(-6)
3-3	5071,75(-1)	4943,20(1)	4683,13(-5)
4-4	5068,00(0)	4940,38(0)	4679,81(-1)
5-5	[5064,11]*	4937,45(1)	4676,28(4)
6-6	[5060,09]	4934,39(-1)	4672,46(4)
7-7	[5055,95]	[4931,22]	4668,39(2)
8-8	[5051,68]	[4927,93]	4664,14(5)
9-9	[5047,28]	[4924,53]	4659,52(-6)

*Zahlen in eckigen Klammern entsprechen berechneten Wellenzahlen

Tabelle 43: Bandenmaxima des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_{21}$ Übergangs

Zur weiteren Auswertung wurden die Maxima der Q-Zweige aus Tabelle 43 an die Standardgleichung des anharmonischen Oszillators angeglichen. Da jeweils nur eine Sequenz zur Verfügung stand, war es unabdingbar, auf die bereits bekannten Konstanten des X_21 Zustands [97] zurückzugreifen und nur 3 Parameter zu fiten. Die daraus resultierenden Schwingungskonstanten und T_e -Werte des $a2(^1\Delta)$ -Zustands sind zusammen mit anderen bisher bekannten Literaturdaten der Bismuthalogenide in Tabelle 44 zusammengefaßt:

Zust.	Konst.	BiF [cm ⁻¹]	Bi ³⁵ Cl [cm ⁻¹]	Bi ⁷⁹ Br [cm ⁻¹]	BiI [cm ⁻¹]
X_10^+	ω_e	512,815	307,86(4)	209,37(3)	163,81(4)
	$\omega_e x_e$	2,3746	0,944(5)	0,465(3)	0,320(4)
	B_0	0,229238(4)	0,09191	-----	-----
	D_0	$1,85(3) \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-8}$	-----	-----
X_21	T_e	6752,794	6670,63(6)	6526,13(5)	6181,54(7)
	ω_e	543,056	327,47(4)	220,19(3)	168,66(4)
	$\omega_e x_e$	2,3996	0,999(7)	0,510(4)	0,386(4)
	B_0	0,235121(7)	-----	-----	-----
	D_0	$1,69(8) \times 10^{-7}$	-----	-----	-----
	q_0	????	-----	-----	-----
$a^1\Delta$	T_e	12076,7	11754,53(1)	11478,25(1)	10874,62(5)
	ω_e	536,2	324,22(1)	217,85(1)	166,23(3)
	$\omega_e x_e$	2,30	1,063(2)	0,569(1)	0,502(3)
$b^1\Sigma^+$	T_e	25998,44	25492,7	24710,9	23388,26
	ω_e	630,79	403,50	265,34	198,55
	$\omega_e x_e$	8,63	3,768	1,956	1,412
	B_0	0,229887(10)	0,09066(6)	-----	-----
	D_0	$4,5(2) \times 10^{-7}$	$1(2) \times 10^{-7}$	-----	-----
Intens. b-X₁ / b-X₂		10*	b-X ₂ unbek.	b-X ₂ unbek.	≈ 10
Intens. a-X₂ / X₂-X₁		a-X ₂ unbek.	≈ 0,05	≈ 0,3	≈ 0,1

* unsicher ob wirklich b-X₂ Bande

Tabelle 44: Molekülkonstanten der Bismuthalogenide

Die T_e -Werte der drei angeregten, tiefliegenden Elektronenzustände nehmen vom BiF zum BiI um etwa 10% ab, wobei die Quotienten $T_e(X_2) / T_e(a2)$ und $T_e(a2) / T_e(b)$ mit etwa 0,564 bzw. 0,465 sich fast nicht ändern. Letzterer ist um einiges geringer als der Durchschnittswert von 0,55 für die übrigen Moleküle der Gruppe V-VII. Für die Termenergien der neu gefundenen $a2(^1\Delta)$ -Zustände existierte bezüglich des Bismutiodids bereits eine ab initio Berechnung von Alekseyev et al. [99]; ihr Ergebnis liegt allerdings 1461 cm^{-1} höher als der experimentell bestimmte Wert.

Die ω_e -Werte der X_21 -Niveaus sind 3-6 % größer als die der X_10^+ Grundzustände und nur 1-1,5 % größer als die der $a2(^1\Delta)$ -Zustände. Letzteres läßt eine nahezu identische Form der X_21 und $a2(^1\Delta)$ Potentialkurven vermuten. Außerdem sind ihre Minima bzw. Gleichgewichtsabstände kaum gegeneinander verschoben, was aus der geringen Halbwertsbreite der Q-Zweige hervorgeht ($B'' \approx B'$). Daraus ergibt sich ein wesentlich größeres Franck-Condon-Überlappungsintegral (vgl. Gleichung 14) für die $\Delta v = 0$ Banden als für alle übrigen Sequenzen, weswegen Letztere auch nicht in den Spektren gefunden wurden.

8. Übersicht über die V-VII Dimeren

Die im Zuge dieser Arbeit untersuchten tiefliegenden Elektronenzustände [$b0^+(^1\Sigma^+)$, $a2(^1\Delta)$, $X_21(^3\Sigma^-)$, $X_10^+(^3\Sigma^-)$] sind mittlerweile für fast alle der insgesamt 25 V-VII Dimeren bekannt. Lediglich von den schwereren Phosphorhalogeniden PCl, PBr und PI liegen bislang noch keinerlei Daten über den $a2(^1\Delta)$ Zustand vor. Außerdem lassen sich hinsichtlich der Aufspaltung des $^3\Sigma^-$ Grundzustands (T_e -Wert von X_21) für NBr, NI und PI noch keine Aussagen treffen. Letztere kann man durch Extrapolieren auf ca. 100 cm^{-1} abschätzen. Stellt man nun die bekannten Energiewerte der Elektronenzustände sämtlicher 25 Moleküle in einem Diagramm gegenüber (vgl. Bild 39), so fallen einige interessante Tendenzen, aber auch gewisse Unregelmäßigkeiten auf. So steigt beispielsweise die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands mit der Masse bzw. Größe des Halogenatoms, was man aufgrund des zunehmenden Abschirmungseffektes durch innere Elektronenschalen auf die Kernverbindungsachse auch annehmen darf (Ausnahme BiX). Allerdings scheint dabei das V-Atom einen wesentlich größeren Stellenwert zu besitzen, zumal es die Aufspaltung in viel größerem Maße beeinflusst. Dies wird vor allem deutlich, wenn man zwei Moleküle mit etwa gleicher Masse vergleicht z. B. AsI und SbBr bzw. PBr und AsCl; dabei zeigt sich, daß die Energie der X_21 -Zustände bei schwererem V-Atom mehr als doppelt so hoch liegt. Betrachtet man die Gruppe des sehr großen Bismutatoms, so hat die Gewichtszunahme des Halogens sogar einen gegenteiligen Einfluß auf die Feinstrukturaufspaltung.

Bei einem Vergleich der Moleküle bezüglich ihrer beiden Singulett-Zustände lassen sich für die „mittelschweren“ Vertreter (PX, AsX, SbX) recht deutliche Parallelen aufzeigen. So nehmen die Termenergien in jeder der drei Gruppen mit steigender Halogenmasse leicht ab, ohne daß sich das Verhältnis [$T_e(a2) / T_e(b0^+)$] aber maßgeblich ändert. Auch die absolute Lage der Singulett-Zustände weist eine erstaunlich gute Übereinstimmung der besagten Gruppen aus. Berücksichtigt man nun aber noch die Stickstoff- und Bismuthalogenide, dann treten beträchtliche Unterschiede in den Vordergrund. Die z. T. deutlich höheren Termenergien in diesen Gruppen sind wahrscheinlich auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen. Da die π^* -Elektronen in den leichten Molekülen stärker gebunden sind, was sich wiederum auf eine erhöhte Elektronegativität der Atome zurückführen läßt, ist ihre gegenseitige Wechselwirkung größer. Eine Spinumkehr, die ja den primären Schritt für die Anregung beider Elektronenzustände darstellt (vgl. Kapitel 2), ist daher mit höherer Energie verbunden. Besonders deutlich tritt dies beim NF, dem leichtesten aller Radikale, in Erscheinung. Das scheinbar abnorme Verhalten der Bismuthalogenide ist damit natürlich nicht zu erklären. Eine Erklärung hierfür liefern vielmehr Berechnungen von Wayne und Colbourn [53]. In den von ihnen untersuchten leichten Molekülen (NF, NCl, NH, PH und PF) kommt es vornehmlich zu einer $^3\Sigma^- - ^1\Sigma^+$ Wechselwirkung. Da nur Zustände mit identischen Omega miteinander kommunizieren, bleibt die $^3\Sigma_1$ Komponente unbeeinflusst, während sich $^3\Sigma_{0+}$ und $^1\Sigma^+$ gegenseitig abstoßen. Die Aufspaltung des Grundzustands und die damit verknüpfte Energieanhebung des $^1\Sigma^+$ Niveaus sind in ihrem Betrag also gleich. Demzufolge wäre die extrem hohe energetische Lage des $b0^+(^1\Sigma^+)$ Zustands der Bismuthalogenide als ein Ergebnis der starken Feinstrukturaufspaltung zu sehen. Nimmt man zu Vergleichszwecken z. B. für BiF einmal $T_e(X_21) = 1000\text{ cm}^{-1}$ an, also etwas mehr als den Antimonhalogeniden entspricht, dann würde sich der Energienullpunkt um 5750 cm^{-1} anheben; der $a2$ -Zustand läge dann bei ca. 6300 cm^{-1} und der $b0^+$ Zustand bei ca. 14500 cm^{-1} (hier muß der Betrag der Nullpunktsänderung infolge der Abstoßung ja doppelt berücksichtigt werden). Somit ließen sich die Termenergien durch-

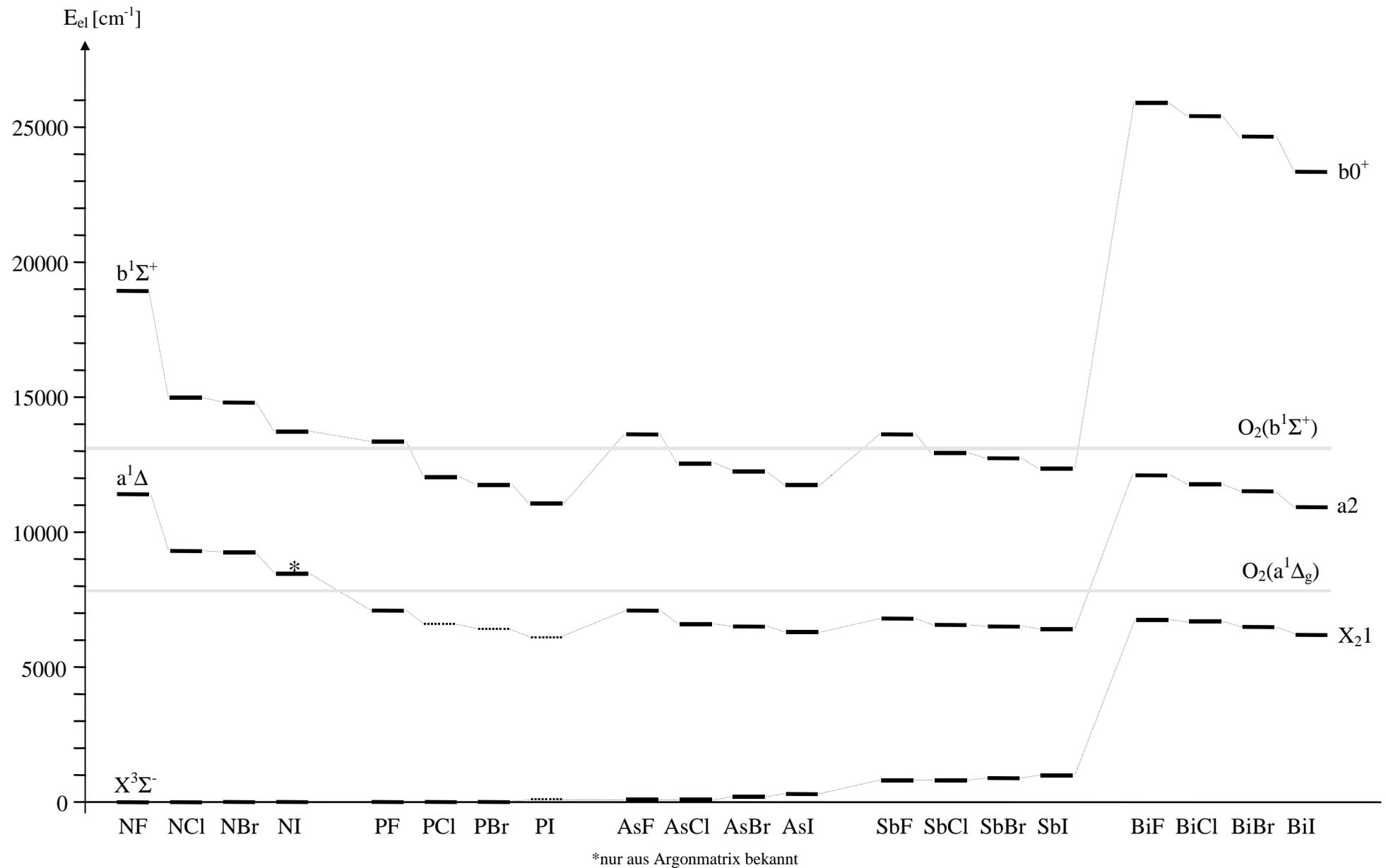


Bild 39: Energiediagramm der tiefliegenden Elektronenzustände der V-VII Moleküle

aus wieder denen der leichteren Vertreter gegenüberstellen, was die Berechnungen von Wayne und Colburn auch für schwere Moleküle bestätigen würde. Eine weitere Parallele ergibt sich aus den schon angesprochenen Verhältnissen $[T_e(a_2) / T_e(b_0^+)]$, die in nachfolgender Tabelle gegenübergestellt sind:

Hal.	NX	PX	AsX	SbX	BiX
F	0,605	0,531	0,517	0,499	0,466
Cl	0,617	-----	0,525	0,505	0,461
Br	0,626	-----	0,530	0,509	0,464
I	0,619	-----	0,537	0,517	0,465

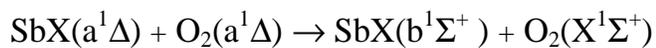
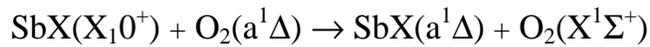
Tabelle 45: $[T_e(a_2) / T_e(b_0^+)]$ Verhältnisse der V-VII Gruppe

Man erkennt, daß der a_2 -Zustand etwa halb so hoch liegt wie das energiereichere b_0^+ Elektronenniveau; lediglich bei den Stickstoffhalogeniden verschiebt sich diese Relation in deutlichem Maße auf über 60 %. Der Quotient aus beiden T_e -Werten fällt mit zunehmender Masse des V-Atoms jeweils um ein paar Prozent ab. Die genau umgekehrte Tendenz läßt sich interessanterweise bei den Halogenatomen erkennen, nur ist dieser Effekt deutlich geringer und nicht an jeder Stelle nachvollziehbar (z.B. $\text{BiF} \rightarrow \text{BiCl}$). Eine Neuberechnung der Elektronenniveaus unter der Annahme, daß die $X_1 0^+$ und b_0^+ Komponenten keine repulsiven Kräfte aufeinander ausüben (s.o.), würde übrigens zu einer weiteren Divergenz der $[T_e(a_2) / T_e(b_0^+)]$ Verhältnisse zueinander führen.

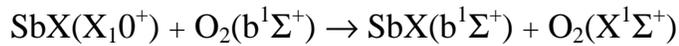
Anhand der Grundzustandsaufspaltung läßt sich eine wachsende Bevorzugung des Hundschen Kopplungsfalls (c) in der Reihe $\text{NX} \rightarrow \text{BiX}$ festhalten. Ein systematischer Test der Fälle (b) und (c) hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit war nur für PCl und PBr möglich, da ansonsten keine hochaufgelösten Spektren beider Feinstrukturübergänge $b_0^+ \rightarrow X_1 0^+$ und $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ oder alternativ $a_2 \rightarrow X_2 1$ verfügbar waren. Diesbezüglich zeigte sich, daß bei PBr mit einer Grundzustandsaufspaltung von 28 cm^{-1} nach Fall (c) keine befriedigende Interpretation der Rotationslinien möglich war. Nur das schwerste Phosphorhalogenid PI ließ sich mit diesem Kopplungsfall beschreiben. Leider ist davon der T_e Wert des $X_2 1$ -Zustands nicht bekannt, so daß ein direkter Bezug fehlt. Der von mir abgeschätzte Wert von 100 cm^{-1} geht aus Vergleichen mit den übrigen Molekülen hervor und ist daher allenfalls als Richtgröße zu sehen.

Anhand der aufgenommenen Spektren ließ sich die empirische Regel von Colin et al. [68] bestätigen, wonach der $b_0^+ \rightarrow X_1 0^+$ gegenüber dem $b_0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergang eine höhere Intensität aufweist, sofern das Halogen das schwerere Atom im Molekül darstellt. Lediglich die Bismuthalogenide zeigen eine eher umgekehrte Tendenz.

Um der Bedeutung des in fast allen Experimenten verwendeten Singulett-Sauerstoffs als Energieüberträger gerecht zu werden, wurden die Termenergien von $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ und $\text{O}_2(b^1\Sigma^+)$ ebenfalls in Bild 39 eingetragen. Man erkennt eine akzeptable Resonanz der aktiven $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ -Spezies mit den $a_2(^1\Delta)$ Zuständen der Arsen- und Antimonhalogenide, wobei die überschüssige Energie für Anregungen in höhere Schwingungsniveaus (mit anschließender Relaxation) verbraucht werden kann. Die wesentlich höhergelegenen $b_0^+(^1\Sigma)$ Zustände sind dagegen nur durch sogenannte „Pooling-Prozesse“ zugänglich, also zweifachem Energietransfer auf das jeweils betrachtete Halogenid:



Eine weitere Möglichkeit wäre natürlich noch die direkte Beteiligung des Singulett-Sigma-Sauerstoffs $\text{O}_2(b^1\Sigma^+)$, dessen Energie völlig ausreichen würde:



Allerdings beobachtet man in den meisten Experimenten hauptsächlich den Rückgang des $a^1\Delta \rightarrow X^1\Sigma^+$ Signals von Sauerstoff, sobald man die entsprechenden Halogenidradikale zugibt, was eher für die erste Möglichkeit spricht. Analog kann man sich eine entsprechende Anregung der a_2 -Zustände vom BiX vorstellen, die ja allesamt bei 11000-12000 cm^{-1} liegen. Die noch wesentlich energiereicheren b_0^+ Elektronenniveaus wären dagegen nur noch durch drei- bzw. vierfache Energieübertragung zugänglich, was dann aber in zunehmendem Maße unwahrscheinlicher werden dürfte. Ein entsprechendes Kontrollexperiment blieb allerdings bisher aus, da alle bekannten $b_0^+ \rightarrow X_10^+$ Spektren (und teilweise auch $b_0^+ \rightarrow X_21$) bereits mit Hilfe der Hochspannungsentladung beobachtet wurden.

9. Das Phosphorhydrid (-deuterid)

Der Grundzustand des Phosphorhydrids und -deuterids ist aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt, die sich u.a. mit UV-Spektren [101-102], LMR-Spektroskopie [103-104], Diodenlaser-Messungen [105] und FT-Spektrometrie [106] beschäftigen. Sämtliche Informationen über den $b^1\Sigma^+$ Zustand stammen aus Messungen des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs bei ca. 14300 cm^{-1} [37-40]. Auch von dem $a^1\Delta$ -Elektronenniveau liegen schon detaillierte Daten aus Absorptionsmessungen der $^1\Phi \leftarrow a^1\Delta$ und $^1\Pi \leftarrow a^1\Delta$ Übergänge vor [32]. Die genauesten Rotationskonstanten diesbezüglich wurden jedoch mittels LMR-Spektroskopie ermittelt [33-34].

Da die tiefliegenden Zustände im PH und PD schon sehr genau charakterisiert sind, lag die primäre Zielsetzung weniger auf einer Verbesserung der zugehörigen Schwingungs- und Rotationskonstanten, sondern vielmehr auf der Messung und Analyse des bislang unbekanntem $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems. Zudem wurde neben der für dieses Molekül standardmäßig verwendeten Auswertung nach Kopplungsfall (b) auch einmal Fall (c) getestet, um die beiden Beschreibungsformalismen direkt miteinander vergleichen zu können. Außerdem lag es nahe, mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Simulationsprogramms die Bandenformen beider Übergänge möglichst exakt zu reproduzieren und somit u.a. das Verhältnis $\mu_{\text{parallel}}/\mu_{\text{senk}}$ zu bestimmen.

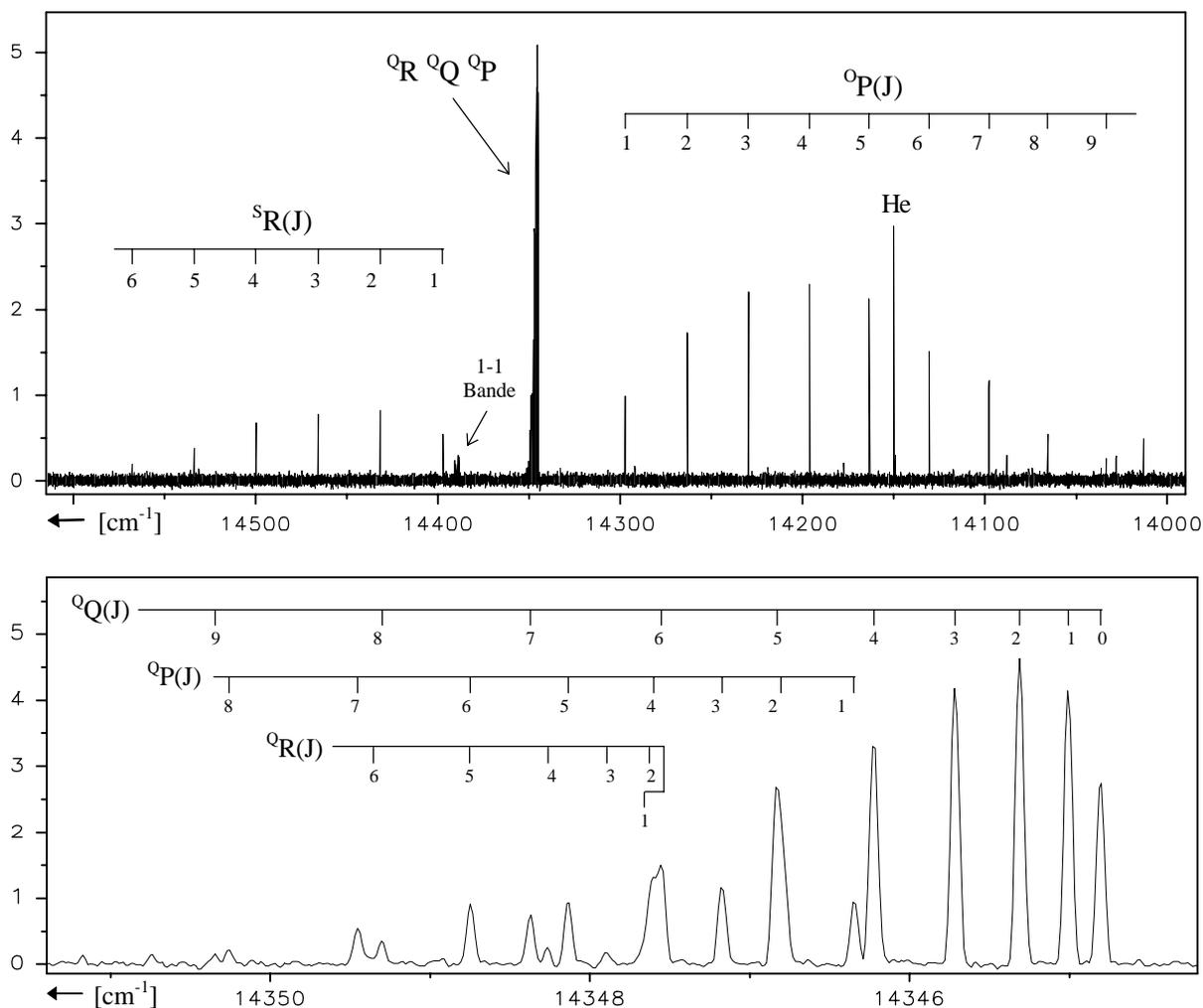


Bild 40: 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von PH

9.1 Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

In dem mit einer Auflösung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektrum des PH (Bild 40, vorige Seite) finden sich alle fünf erwarteten Zweige wieder. Bei dem zu beobachtenden Intensitätsunterschied der stark auseinanderlaufenden 0P und 5R Zweige muß allerdings die unterschiedliche Empfindlichkeit des Germaniumdetektors bedacht werden. Das tatsächliche Verhältnis liegt daher nicht bei 3:1 sondern etwas niedriger. Die relative Intensität der drei teilweise überlagerten Q-Zweige (0Q , 0P und 0R) läßt sich mit etwa 20:5:1 angeben. Neben der 0-0 Bande erkennt man auch noch die aufgrund der geringen Potentialkurvenverschiebung wesentlich schwächere 1-1 Bande. Für die Eichung des Spektrums bot sich die Heliumlinie bei 14150 cm^{-1} an.

Zur Rotationsanalyse, die zunächst einmal nach Kopplungsfall b durchgeführt wurde, fand lediglich der 0R Zweig infolge seiner geringen Intensität und starken Überlagerung keine Berücksichtigung. Die Konstanten des elektronischen Grundzustands wurden aus den Ergebnissen des im folgenden Kapitel behandelten $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems übernommen. Für den 3-Parameter Fit (genaue Angabe der Linien im Anhang) ergab sich eine Standardabweichung von guten $1,64 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ mit folgenden Resultaten:

Konst.	Diese Arbeit	Droege et al. [39]
T_e	14325,2(2)*	14325,5(1)
v_{00}	14344,7067(7)	-----
B_0	8,46274(4)	8,461(5)
D_0	$4,340(5) \times 10^{-4}$	$4,00(5) \times 10^{-4}$ **

*umgerechnet mit w_e und $w_e x_e$ von [39] ** D_e -Wert

Tabelle 46: Rotationskonstanten des $b(^1\Sigma^+)$ -Zustands von PH

Die in Tabelle 46 verzeichneten Werte stimmen mit den bislang aktuellen Literaturdaten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Für das schwerere Deuterid wurden bisher keine Messungen dieses Übergangs vorgenommen, da es sich lediglich um Isotopieverschiebung handelt, die keinerlei Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls (T_e Wert) ausübt. Die abweichenden Rotationskonstanten lassen sich über das veränderte Trägheitsmoment bestimmen.

Mit den gleichen Linien wurde weiterhin eine Auswertung nach Kopplungsfall c vorgenommen, also die 5R und 0P Zweige dem $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_1 0^+$ Übergang und die 0Q und 0P Zweige dem $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_2 1$ System zugeordnet. Dabei zeigte sich allerdings, daß mit dieser Methode keinerlei sinnvolle Ergebnisse zu erzielen waren. So betrug die Standardabweichungen der beiden Übergänge indiskutable $3,8$ bzw. $0,95 \text{ cm}^{-1}$ und drei der vier D_e Werte besaßen zudem ein negatives Vorzeichen.

Eine weitere Methode zur „Gütebestimmung“ der beiden Kopplungsfälle stellt die Spektrensimulation dar, die im folgenden für Fall (b) durchgeführt wurde. Fall (c) dagegen beinhaltet sehr einfache Hoenl-London-Faktoren (Formel 23), so daß gilt: $I_R \approx I_P < I_Q$ (x2). Mag dies für den $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_1 0^+$ Übergang noch näherungsweise zutreffen, so unterscheidet sich die Intensität des 0P von dem 0R Zweig (entspricht dem P und R-Zweig des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_2 1$ Systems) um etwa das zehnfache, womit eine gute Simulation unmöglich ist.

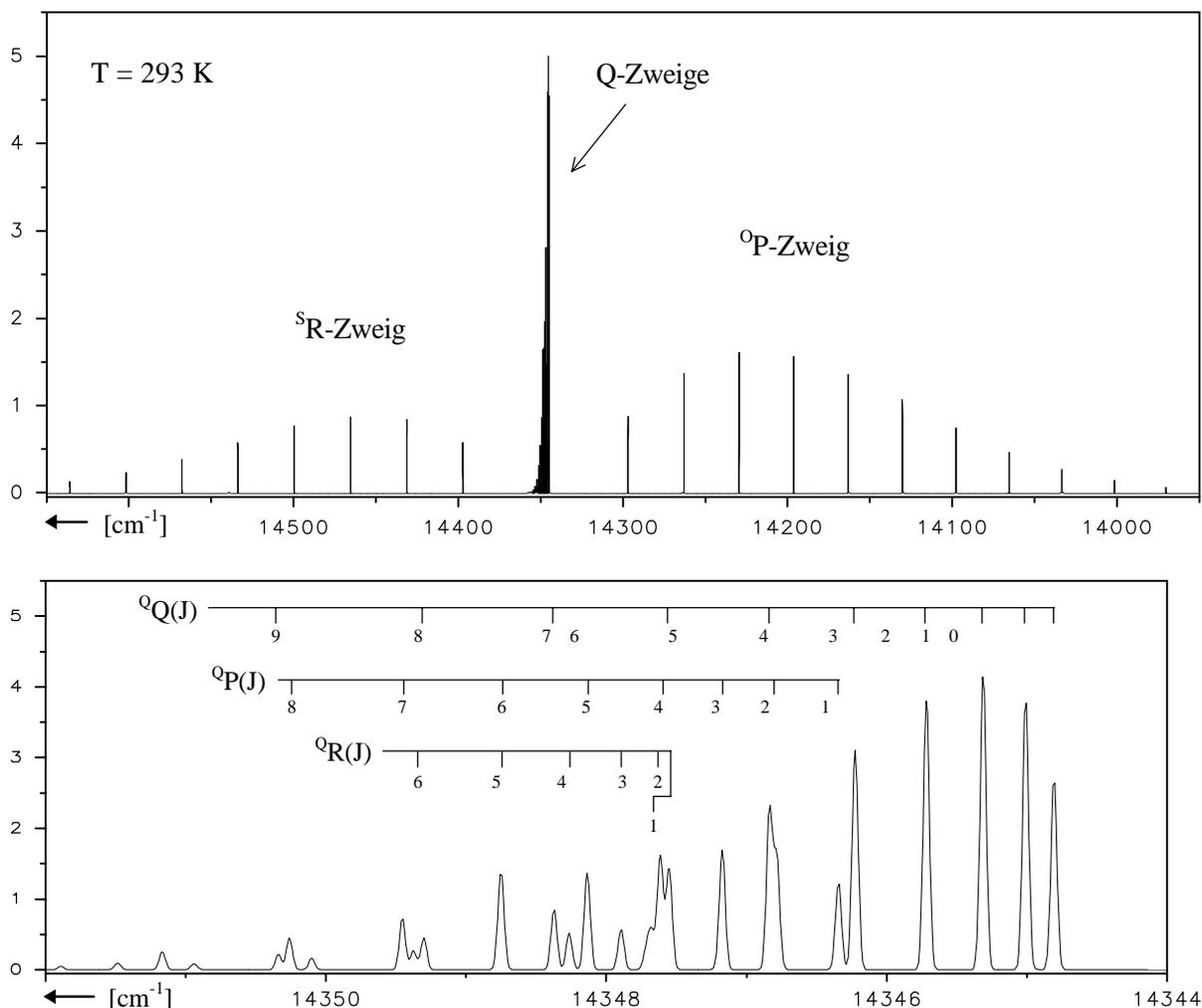


Bild 41: Simulation der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von PH

Wie man aus Bild 41 erkennt, läßt sich die 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs recht gut simulieren. Bei einem Vergleich mit dem Original fällt lediglich der 0R Zweig ein wenig zu intensiv aus. Weiterhin ist das Intensitätsverhältnis des ${}^S R / {}^0 P$ etwas geringer als in dem aufgenommenen Spektrum, was aber teilweise auf die schon angesprochene unterschiedliche Empfindlichkeit des Germaniumdetektors zurückgeführt werden kann. Der Quotient der Übergangsmomente $\mu_{\text{parallel}} / \mu_{\text{senk}}$ wurde so lange variiert, bis eine möglichst realitätsnahe Simulation gegeben war. Dabei stellten sich die genauesten Übereinstimmungen bei einem Wert von null ein.

9.2 Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

Den eigentlichen Ausgangspunkt zur Messung der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergänge bei den Hydriden der Gruppe V bildeten theoretische Vorhersagen über hohe Übergangswahrscheinlichkeiten für AsH [107] und BiH [98]. Demzufolge erschien eine umfangreiche Untersuchung dieser beiden Moleküle und ihrer isovalenten Spezies im infraroten Bereich äußerst vielversprechend. Lediglich die Stickstoffhomologen (NH und ND) wurden nicht mehr behandelt, da von ihnen der angesprochene Übergang bereits bekannt ist [28]. Im Falle des Phosphorhydrids gestaltete sich die experimentelle Optimierung der Meßapparatur besonders einfach, da aus Photoelektronen-Spektrometrie-Experimenten mit PH bereits die Termenergie des $a^2(1\Delta)$ -Zustands in guter Näherung bekannt ist [35].

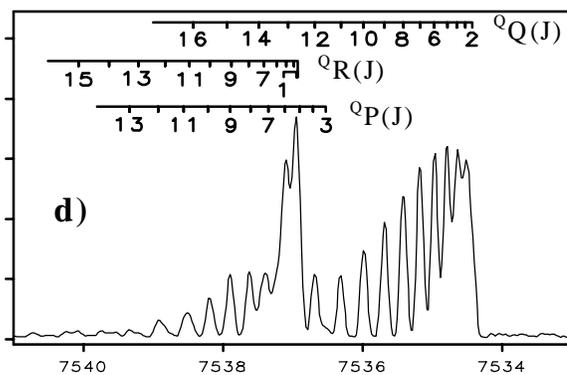
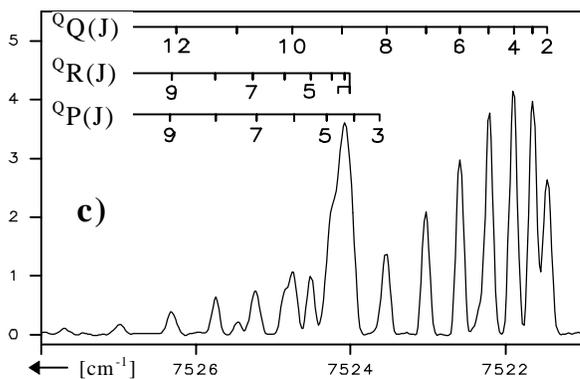
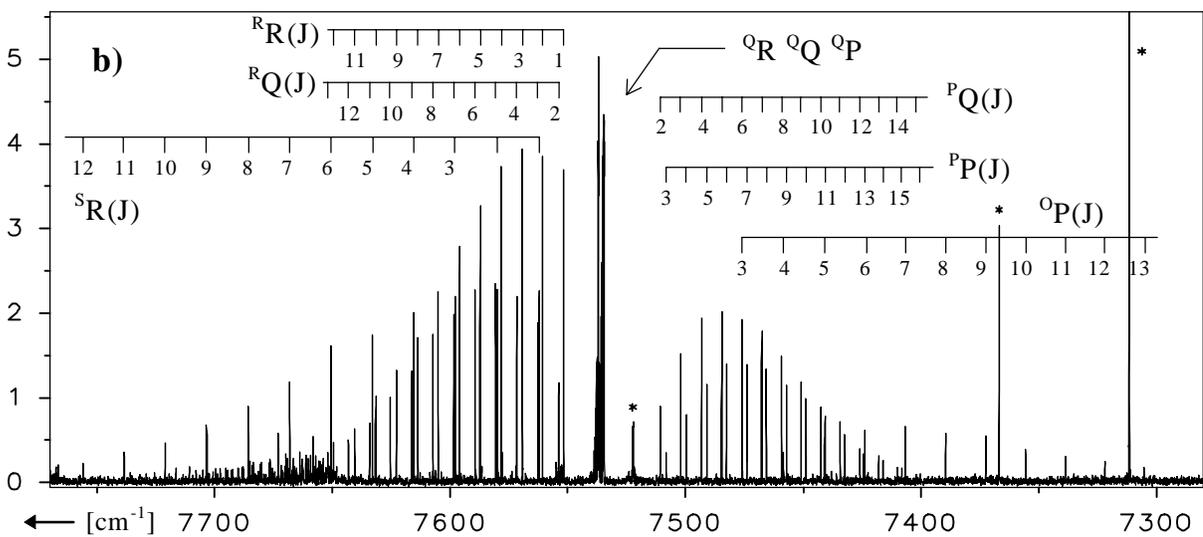
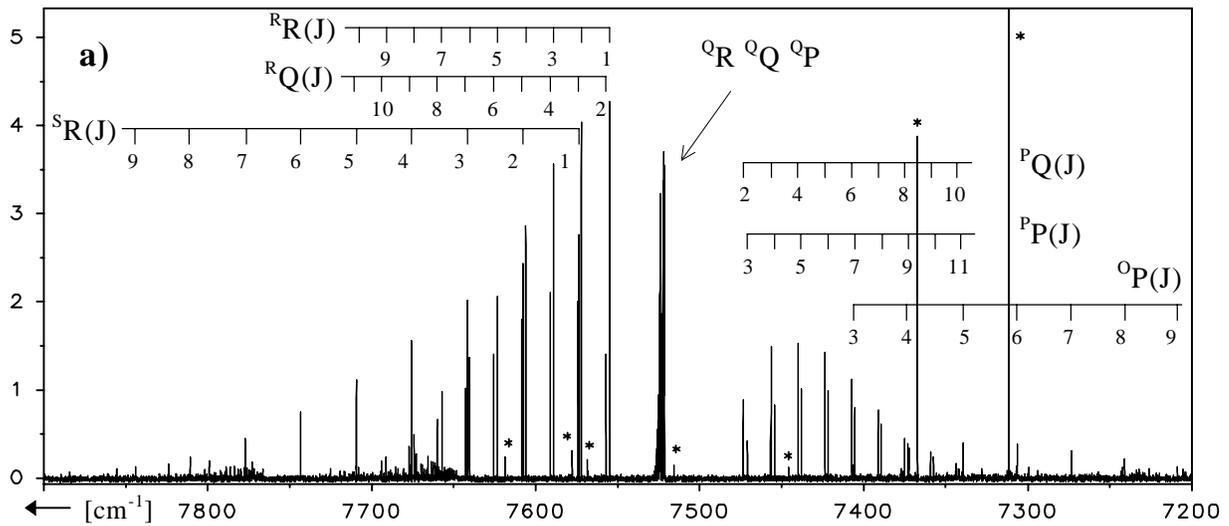


Bild 42: 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von PH (a c) und PD (b d)

Die in Bild 42 abgebildeten 0-0 Banden des PH und PD (Auflösung jeweils $0,1 \text{ cm}^{-1}$) weisen erwartungsgemäß alle neun Zweige auf, wobei die 0P Linien allerdings infolge ihrer geringen Intensität und Überlagerungserscheinungen nur ansatzweise erkennbar sind. Besonders charakteristisch an den $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergängen sind die großen Lücken zwischen den Q-typischen Zweigen und den ersten Signalen der P- und R-Zweige, was auf das Fehlen der Rotationsniveaus mit $J = 0$ und $J = 1$ im oberen Zustand zurückzuführen

ren ist. Weitere Banden waren neben dem 0-0 Übergang übrigens nicht zu finden, was einerseits an den sehr großen Schwingungsabständen und damit einer geringen Besetzung höherer Vibrationsniveaus liegt. Andererseits kann man, wie schon bei den Halogeniden, auf eine ähnliche Form der zugehörigen Potentialkurven schließen. Die in den Spektren auftretenden Atomlinien von Argon und Helium bzw. die sogenannten Meinel-Banden des OH sind jeweils mit einem Stern markiert. Letztere wurden zur Kalibrierung des FTIR-Spektrometers verwendet.

Zur Rotationsanalyse, die zunächst wieder einmal nach Kopplungsfall (b) durchgeführt wurde, fanden die ^QR und ^QP Zweige aufgrund der starken Überlagerungseffekte keine Berücksichtigung. Ansonsten wurden insgesamt 55 Linien (PH) bzw. 83 Linien (PD) von den verbleibenden sieben Zweigen für die Auswertung verwendet. Die Standardabweichung des 8-Parameter Fits (genaue Angabe der Linien im Anhang) ergab $2,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für das Hydrid und $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für das Deuterid.

		PH [cm^{-1}]		PD [cm^{-1}]	
Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Ram [106]*	Diese Arbeit	Ohashi [104]
$X^3\Sigma^-$	B_0	8,41236(8)	8,412445(30)**	4,36286(4)	4,3628675(25)
	D_0	$4,414(5) \times 10^{-4}$	$4,423(3) \times 10^{-4}$	$1,179(2) \times 10^{-4}$	$1,1803(8) \times 10^{-4}$
	λ_0	2,2091(6)	2,2089(17)***	2,2082(4)	2,20848(20)
	γ_0	-0,0770(3)	-0,07668(22)	-0,0399(2)	-0,03900(11)
	γ_D	$1,2(2) \times 10^{-5}$	$1,29(6) \times 10^{-5}$	$3,5(6) \times 10^{-6}$	$3,23(22) \times 10^{-6}$
$a^1\Delta$	T_0	7555,0779(8)	7662(80)	7551,8938(6)	-----
	B_0	8,43993(8)	8,4392925(46)	4,37667(4)	-----
	D_0	$4,362(7) \times 10^{-4}$	$4,18 \times 10^{-4}$	$1,170(2) \times 10^{-4}$	-----

*Lit. für $a^1\Delta$: $T_0 = [35]$ $B_0 = [34]$ $D_0 = [32]$ **zus. H_0 und L_0 bestimmt ***zus. λ_D bestimmt

Tabelle 47: Rotationskonstanten des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs für PH und PD

Die in Tabelle 47 aufgeführten Konstanten stimmen weitgehend mit den bislang aktuellen Literaturdaten innerhalb der Fehlergrenzen überein, stellen allerdings abgesehen von den T_0 Werten keine nennenswerten Verbesserungen dar. Aus eben diesen T_0 -Werten lassen sich nun aber die bisher unbekanntenen Schwingungskonstanten des $a^1\Delta$ -Zustands in erster Näherung berechnen. Dabei gilt unter Vernachlässigung der Anharmonizität:

$$\text{Für PH: } T_0 - T_e = 0,5(\omega_e' - \omega_e'') \quad (28a)$$

$$\text{Für PD: } {}^*T_0 - {}^*T_e = 0,5({}^*\omega_e' - {}^*\omega_e'') \quad (28b)$$

Da T_e nur von den elektronischen Eigenschaften des Moleküls abhängt, ist diese Größe praktisch isotopenunabhängig, so daß gilt: $T_e \approx {}^*T_e$. Desweiteren stehen die Schwingungskonstanten zweier Isotope für jeden Elektronenzustand stets im gleichen Verhältnis zueinander, weswegen sich ${}^*\omega_e'$ durch $\omega_e'({}^*\omega_e''/\omega_e'')$ ersetzen läßt. Berücksichtigt man diese Umstände und addiert Gleichungen 28a und 28b, so erhält man nach Umstellung:

$$\omega_e' = [2(T_0 - {}^*T_0) + \omega_e'' - {}^*\omega_e''] / (1 - {}^*\omega_e'' / \omega_e'') \quad (29)$$

Mittels der bekannten Schwingungskonstanten des Grundzustands ($\omega_e'' = 2363,779 \text{ cm}^{-1}$ [106] und ${}^*\omega_e'' = 1699,2 \text{ cm}^{-1}$ [102]) ergab sich daraus ein Wert von $\omega_e' = 2386,4 \text{ cm}^{-1}$, so daß die hypothetische 1-1 Bande des PH um ca. 23 cm^{-1} nach links gegenüber dem 0-0 Ursprung verschoben sein müßte. Die nun leicht zu errechnende Schwingungskonstante des PD (${}^1\Delta$) beträgt $1715,5 \text{ cm}^{-1}$, der T_e -Wert $7543,8 \text{ cm}^{-1}$.

Daß die Spin-Bahn Kopplung für das sehr leichte Phosphorhydrid erwartungsgemäß gering ausfällt, zeigt sich an dem kleinen λ_0 -Wert. Demzufolge beträgt die Grundzustandsaufspaltung in die X_10^+ und X_21 -Komponenten gerade mal $4,4 \text{ cm}^{-1}$; eine Betrachtungsweise nach Fall (c) erscheint daher als nicht besonders zutreffend, was durch den gescheiterten Interpretationsversuch des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs ja bereits gezeigt wurde (s.o.). Noch deutlicher tritt dies bei einem 7-Parameter-Fit des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs nach Kopplungsfall (c) in den Vordergrund, bei dem mit einer Standardabweichung von ca. 50 cm^{-1} überhaupt keine verwertbaren Ergebnisse mehr zu erwarten sind. Die Differenz der Linien $R_R(1)$ und $Q_R(1)$ stellen übrigens die Aufspaltung des ersten Rotationsniveaus im X_21 -Zustand infolge der Ω -Verdopplung dar. Diese liegt mit ca. 30 cm^{-1} auch in einer völlig anderen Größenordnung als bei „typischen“ Auwertungen nach Fall (c).

Zu der abschließend durchgeführten Simulation kann man nicht mehr viel anmerken. Wie aus Bild 43 ersichtlich, ließen sich die gemessenen Spektren sehr gut nachbilden.

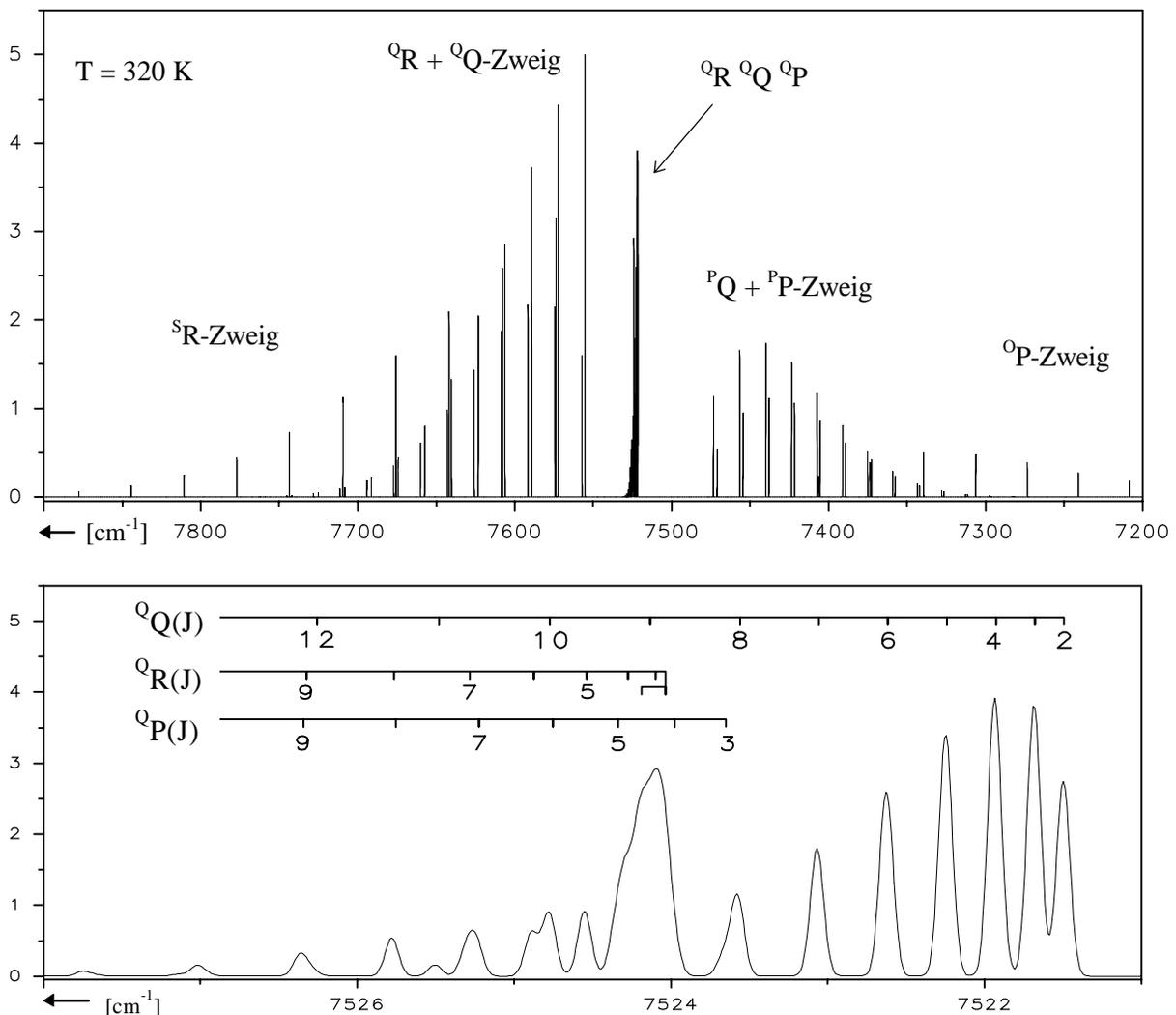


Bild 43: Simulation der 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von PH

10. Das Arsenhydrid (-deuterid)

Vom Arsenhydrid sind bislang erst zwei verschiedene Elektronenspektren aufgenommen und ausgewertet worden. Das eine resultiert aus Absorptionsmessungen des $A^3\Pi_i \leftarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs im UV-Bereich von Dixon et al. [108], das andere wird in einer Veröffentlichung von Arens et al. [41] beschrieben, der mittels HV-Entladung das $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ System beobachten konnte. Letzteres erlaubte eine recht genaue Bestimmung der Schwingungs- und Rotationskonstanten des oberen Zustands. Die detaillierte Charakterisierung des elektronischen Grundzustands erfolgte dagegen mit Hilfe von LMR und Diodenlaserspektroskopie [109-111]. Das in Rahmen dieser Arbeit interessante $^1\Delta$ -Niveau ist bisher nur in theoretischer Hinsicht beleuchtet worden; so gibt man die Termenergie mit 9968 cm^{-1} [112] bzw. 8709 cm^{-1} [107] an. Vom AsD ist demgegenüber weit weniger bekannt, lediglich die Arbeit von Dixon bezieht es mit ein. Entsprechende Konstanten können aber über die Isotopenverschiebung leicht ausgerechnet werden.

Die primäre Zielsetzung bezog sich natürlich auf die Suche nach dem noch unbekanntem $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ System. Desweiteren wurde auch der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang mit hoher Auflösung gemessen, wobei es weniger um die Verbesserung aktueller Daten ging. Vielmehr interessierte das Verhältnis $\mu_{\text{parallel}}/\mu_{\text{senk}}$, das aus Angleichung simulierter Spektren bestimmt werden konnte. Schließlich wurde neben der für dieses Molekül standardmäßig verwendeten Auswertung nach Kopplungsfall (b) auch einmal Fall (c) getestet, um die beiden Beschreibungsformalisten direkt miteinander vergleichen zu können.

10.1 Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

In dem mit einer Auflösung von $0,02\text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektrum des AsH (Bild 44) finden sich die fünf erwarteten Zweige ausnahmslos wieder, sie weisen allerdings zum Teil extreme Intensitätsunterschiede auf. Besonders deutlich tritt dies bei einem Vergleich der drei Q-Zweige (0Q , 1Q und 2Q) in Erscheinung, die aufgrund der größeren Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zum Arsenhydrid leicht gegeneinander verschoben sind.

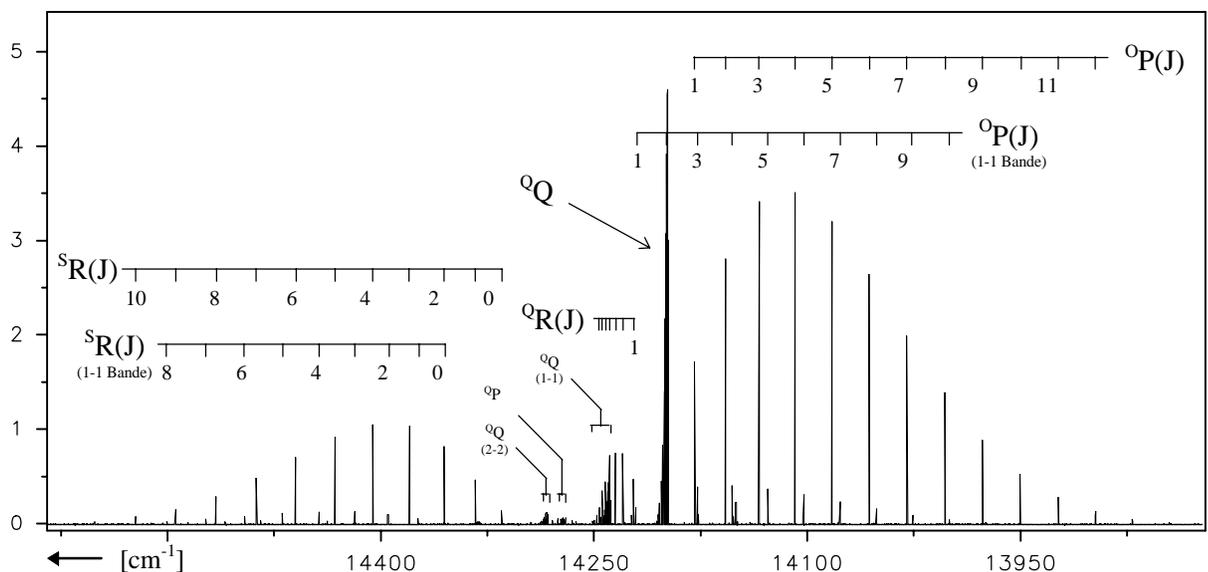


Bild 44: 0-0 und 1-1 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von AsH

Das Verhältnis ihrer Linienstärken kann man mit etwa 70:12:1 angeben. Die beiden stark auseinanderlaufenden 3R und 3P -Zweige zeigen unter Berücksichtigung der wellenzahlabhängigen Detektorempfindlichkeit eine relative Intensität von max. 3:1. Neben der dominanten 0-0 Bande erkennt man auch noch die wesentlich schwächere 1-1 Bande, deren Ursprung etwa 40 cm^{-1} nach links versetzt liegt.

Insgesamt waren acht Banden für eine Rotationsanalyse geeignet, von denen fünf aus benachbarten Sequenzen $\Delta v = 1$ bzw. -1 stammten. Da jedoch meist nur zwei oder drei Zweige zur Verfügung standen, wurden die Konstanten für den unteren Zustand aus Fits der $\Delta v = 0$ Sequenz übernommen (s. Tabelle 48). Diese Konstanten (B'' , D'' , λ , λ_D , γ , γ_D) werden im Nachhinein allerdings nicht explizit aufgeführt, zumal es hauptsächlich um die Charakterisierung des $^1\Sigma^+$ Zustands ging. Für die Kalibrierung des FTIR-Spektrometers fanden Heliumlinien Verwendung.

Bande	B' [cm^{-1}]	D' [cm^{-1}]	ν_{00} [cm^{-1}]	σ [cm^{-1}]	Bemerkungen
0-0	7,24703(4)	$3,261(2) \times 10^{-4}$	14197,2371(5)	$1,30 \times 10^{-3}$	9-Parameter Fit
1-1	7,04253(7)	$3,24(1) \times 10^{-4}$	14238,0166(5)	$9,57 \times 10^{-4}$	„ „
2-2	6,8387(8)	-----	14282,0819(5)	$1,33 \times 10^{-3}$	9-Para. $\Delta D' \gg D'$
1-0	7,04211(8)	$3,19(1) \times 10^{-4}$	16314,966(2)	$2,85 \times 10^{-3}$	3-Parameter Fit
2-1	6,8385(1)	$3,22(2) \times 10^{-4}$	16280,182(2)	$3,64 \times 10^{-3}$	„ „
3-2	6,6232(2)	$4,92(3) \times 10^{-4} *$	16248,590(4)	$6,50 \times 10^{-3}$	4-Para. λ_D und $\gamma_D = 0$
0-1	7,24711(3)	$3,267(3) \times 10^{-4}$	12120,3048(3)	$6,39 \times 10^{-4}$	9-Parameter Fit
1-2	-----	-----	12239,924(1)	$1,85 \times 10^{-3}$	7-Para. B'/D' aus 1-1

* D'' wurde auch variiert, da es in der 2-2 Bande $> 100\%$ fehlerhaft war. Da D' und D'' stark korrelieren, ist D' ungenau

Tabelle 48: Ergebnisse der hochaufgelösten Banden des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Um nun die Konstanten für die einzelnen Schwingungsniveaus zu erhalten, wurde ein fehlerorientiert gewichteter Mittelwert der Daten aus Tabelle 48 gebildet (genauere Werte fanden stärkere Berücksichtigung). Mit diesen Ergebnissen (B_{0-3} und D_{0-2}) ließen sich dann mittels linearer Regression die ν -unabhängigen Konstanten B_e , α_B , D_e und α_D bestimmen. Der Zusammenhang wird durch folgende einfache Formeln beschrieben:

$$B_\nu = B_e - \alpha_B(\nu + 0,5) \quad (30a)$$

$$D_\nu = D_e - \alpha_D(\nu + 0,5) \quad (30b)$$

Desweiteren wurde von den acht Bandenursprüngen eine Schwingungsanalyse mit fünf Parametern (keine $w_e y_e$ -Terme, da nur geringe ν -Niveaus) angefertigt, deren Standardabweichung gerade noch akzeptable $1,77 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ betrug. Aufgrund der wenigen Banden kann diese Zahl allerdings nicht als besonders aussagekräftig bewertet werden. Hinsichtlich der daraus hervorgehenden Termenergie des $b^1\Sigma^+$ Zustands muß allerdings bedacht werden, daß die Rotationsanalysen nach Kopplungsfall (b) erfolgten und sich der Ursprung somit auf die F_2 -Komponente bezieht, die definitionsgemäß dem X_21 -Zustand entspricht. Hinsichtlich des X_10^+ Niveaus würde T_e etwa 14281 cm^{-1} betragen.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit [cm ⁻¹]	Arens [41] [cm ⁻¹]
X ₁ 0 ⁺	ω _e	2155,77(4)	2155,503*
	ω _e x _e	39,42(2)	39,2227(9)*
b0 ⁺	T _e	14178,04(3)	14178,0(5)
	ω _e	2193,34(3)	2213
	ω _e x _e	37,80(1)	47,5
	B _e	7,35286(9)	B ₀ = 7,2467(9)
	α _B	-0,20753(9)	-----
	D _e	3,27(5) x 10 ⁻⁴	D ₀ = 3,15(7) x 10 ⁻⁴
	α _D	-2,2(8) x 10 ⁻⁶	-----

*Daten von Hensel et al. [109]

Tabelle 49: Konstanten des b¹Σ⁺ → X³Σ⁻ Übergangs

Nicht alle der in Tabelle 49 verzeichneten Werte stimmen mit den bislang aktuellen Literaturdaten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Vor allem die Abweichungen der Schwingungskonstanten des b0⁺ Zustands sind auffällig. Dies mag u. a. daran liegen, daß Arens et al. nur drei Bandenursprünge zur Verfügung standen und die Ergebnisse daher nicht allzu genau sind. Über das schwerere Deuterid wurden bisher keine Messungen dieses Übergangs vorgenommen; die abweichenden Konstanten lassen sich über das veränderte Trägheitsmoment bestimmen, während T_e sich kaum ändern dürfte.

Mit den gleichen Linien wurde weiterhin eine Auswertung nach Kopplungsfall (c) vorgenommen, also die ^sR und ^oP Zweige dem b¹Σ⁺ → X₁0⁺ Übergang und die ^oQ und ^oP Zweige dem b¹Σ⁺ → X₂1 System zugeordnet. Dabei zeigte sich allerdings, daß mit dieser Methode keinerlei sinnvolle Ergebnisse zu erzielen waren. So betragen die Standardabweichungen der beiden Übergänge indiskutable 1,6 bzw. 2,3 cm⁻¹, und alle vier D_e Werte besaßen zudem ein negatives Vorzeichen.

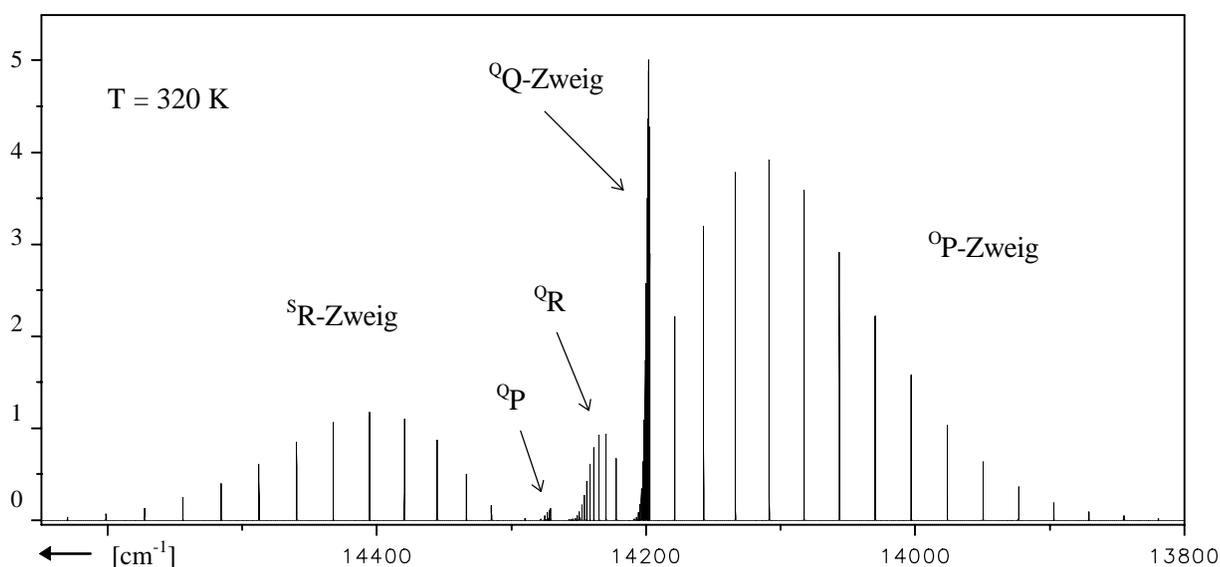


Bild 45: Simulation der 0-0 Bande des b¹Σ⁺ → X³Σ⁻ Übergangs von AsH

Für die mit den errechneten Parametern der 0-0 Bande durchgeführte Spektrensimulation wurde zunächst die Temperatur variiert, bis die Maxima der einzelnen Zweige mit denen im Original übereinstimmten. Um die relativen Intensitätsverhältnisse der Zweige untereinander anzugleichen, wurde der Quotient der Übergangsmomente $\mu_{\text{parallel}}/\mu_{\text{senk}}$ in kleinen Schritten verändert. Als optimaler Wert hierfür stellte sich schließlich -0,4 heraus. Bild 45 verdeutlicht die nahezu exakte Korrespondenz des Simulationsspektrums mit der gemessenen 0-0 Bande (Bild 44). Die einfachen Hoenl-London-Faktoren für Fall (c) (Formel 23) führen dagegen zu keinem zufriedenstellendem Ergebnis, zumal hiernach gilt: $I_R \approx I_P$. Dies trifft aber weder für den $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_10^+$ noch $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_21$ Übergang zu.

10.2 Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

Die Suche nach dem noch unbekanntem Elektronensystem gestaltete sich sehr einfach. So wurde die 0-0 Bande von AsH und AsD im infraroten Bereich zwischen 6900 cm^{-1} und 7600 cm^{-1} schon nach kurzer Zeit des Optimierens der Apparatur entdeckt. Daneben traten auch die 1-1 und 2-2 Banden in viel geringerer, aber für Analysezwecke ausreichender Intensität auf. Benachbarte Sequenzen konnten bislang nicht gefunden werden.

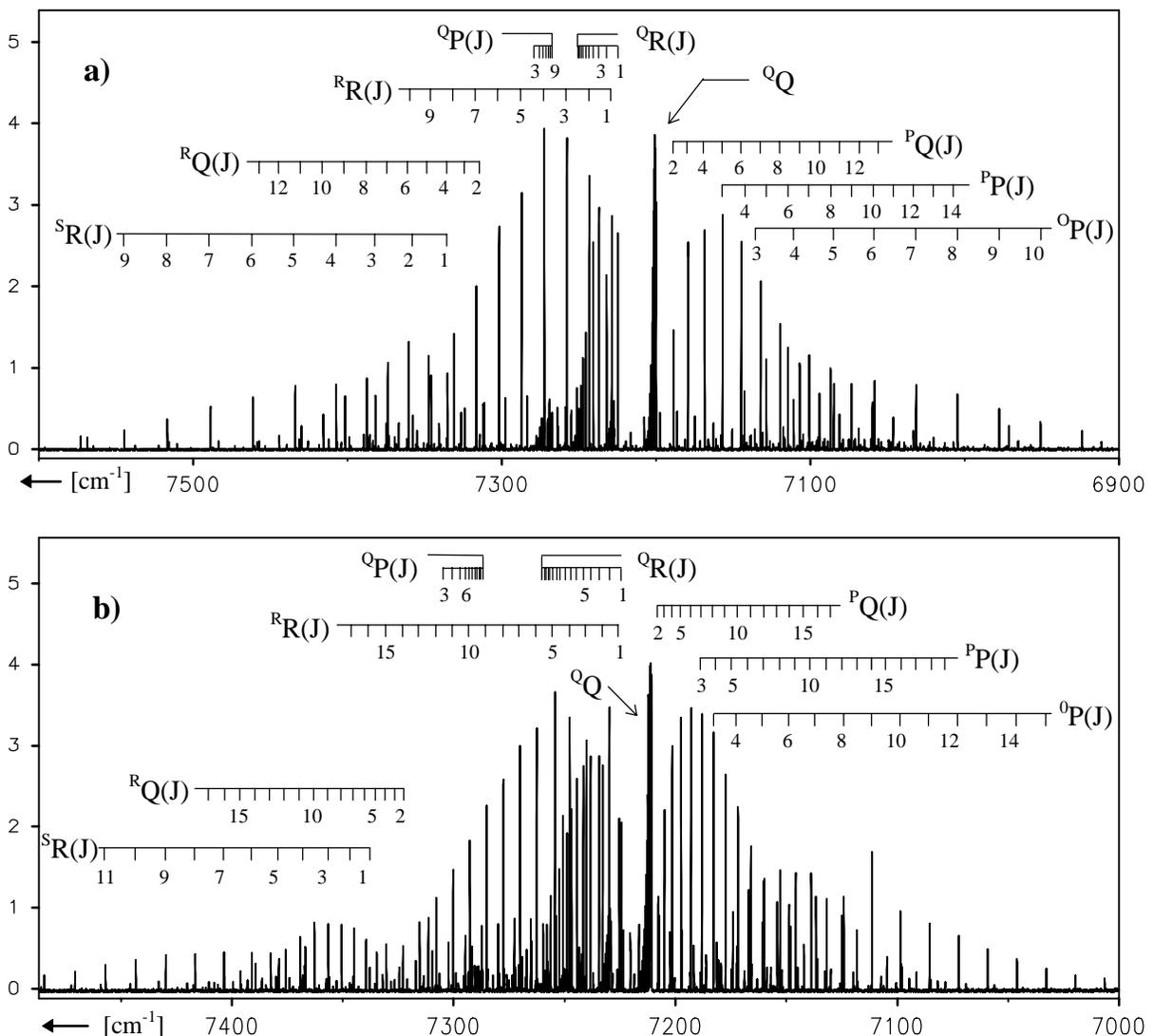


Bild 46: 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von AsH (a) und AsD (b)

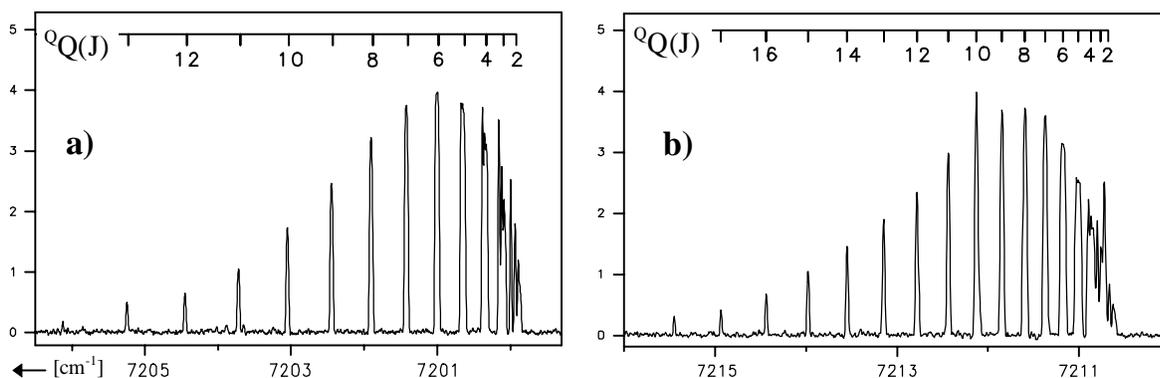


Bild 47: ${}^Q\text{Q}$ -Zweig des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von AsH (a) und AsD (b)

In den mit einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Übersichtsspektren aus Bild 46 finden sich alle neun der für diesen Übergang erwarteten Zweige wieder. Daneben treten auch die Zweige der etwa fünffach schwächeren 1-1 Bande auf, die allerdings durch Überlagerungseffekte teilweise nicht mehr zu erkennen sind. Bei starker Vergrößerung lassen sich sogar noch einige Linien der 2-2 Bande zuordnen, was in dieser Darstellung allerdings nicht mehr nachvollziehbar ist. In den mit $0,022 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessenen Teilspektren (Bild 47) zeigt sich eine Verbreiterung und schließlich sogar Aufspaltung der Linien des ${}^Q\text{Q}$ -Zweiges bei kleinen J-Werten. Dieser Effekt wird durch Kopplung des Kernspins mit dem Bahndrehimpuls der beteiligten Elektronenzustände hervorgerufen, so daß niedrige Rotationsniveaus in Multiplettkomponenten übergehen. Leider reichte die vorliegende Auflösung noch nicht aus, um die auftretende Hyperfeinstruktur quantitativ zu analysieren. Allerdings läßt sich festhalten, daß die Wechselwirkung des $X^3\Sigma^-$ Grundzustands mit dem Kernspin vergleichsweise gering ausfällt, zumal keinerlei Verbreiterung in den Zweigen des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs zu verzeichnen war. Das liegt aller Voraussicht nach daran, daß in beiden Molekülen gemäß Kopplungsfall (b) keine allzu starken Spin-Spin bzw. Spin-Bahn Wechselwirkungen auftreten, weswegen man den Grundzustand nur bedingt als getrennte X_10^+ und X_21 Komponenten ansehen kann. Lediglich Letztere vermag durch $\Omega \neq 0$ mit dem Kernspin zu koppeln.

Neben den AsH (AsD) Banden finden sich in den Spektren auch Atomlinien von Argon, Helium und Linien der $\Delta v = 2$ Meinel-Banden von OH bzw. OD, so daß eine Kalibrierung des FTIR-Spektrometers ohne weiteres möglich war.

Für die nachfolgende Auswertung wurden natürlich vorwiegend Spektren mit der höchsten gemessenen Auflösung ($0,022 \text{ cm}^{-1}$) verwendet, sofern die entsprechenden Signale eine noch verwertbare Intensität aufwiesen. Dies war bei den schwachen Linien der 1-1 Bande von AsH und beiden 2-2 Banden nicht mehr zutreffend, so daß auf Spektren mit $0,1 \text{ cm}^{-1}$ zurückgegriffen werden mußte. Neben den standardmäßig durchgeführten 9-Parameter-Fits wurden versuchsweise auch einmal die Konstanten des Grundzustands nach Vorgaben von Kawaguchi und Hirota [111], Anaconda et al. [110] sowie Hensel et al. [109] festgehalten und verglichen. In allen drei Fällen war die Standardabweichung jedoch erheblich schlechter (bis Faktor 20). Desweiteren wurde auch eine Integration von H-Termen getestet und bei deutlicher Verbesserung mit insgesamt elf Parametern gefittet.

Die meisten der Molekülkonstanten in Tabelle 50 (nächste Seite) weisen eine lineare Abhängigkeit vom Schwingungszustand auf. Demzufolge wurden aus den Ergebnissen der untersten drei Schwingungsniveaus v -unabhängige Werte (B_e D_e λ_e γ_e) durch lineare Regression gemäß Formel 30 bestimmt, die in Tabelle 51 aufgelistet sind. Der ω_e und $\omega_e x_e$ Wert wurde in einem 3-Parameter Fit mit Daten von Hensel et al. [109] errechnet.

	Arsenhydrid [cm ⁻¹]			Arsendeuterid [cm ⁻¹]		
	0-0	1-1	2-2	0-0	1-1	2-2
ν_0	7228,6846(6)	7255,003(2)	7284,812(5)	7225,3246(3)	7243,3656(8)	7263,067(3)
$B_{\nu'}$	7,20089(3)	6,98917(7)	6,7785(6)	3,668262(9)	3,59186(5)	3,5152(2)
$D_{\nu'}$	$3,319(2) \times 10^{-4}$	$3,307(2) \times 10^{-4}$	$3,37(6) \times 10^{-4}$	$8,54(3) \times 10^{-5}$	$8,54(2) \times 10^{-5}$	$8,41(9) \times 10^{-4}$
$H_{\nu'}$	$2,4(4) \times 10^{-9}$	$5,3(17) \times 10^{-9}$	-----	-----	-----	-----
λ	58,8527(5)	58,8884(9)	58,923*	58,8078(3)	58,844(2)	58,860(3)
λ_D	$5,1(8) \times 10^{-5}$	$2,2(2) \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-5}$ **	$3,6(2) \times 10^{-5}$	$2,0(12) \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-4}$ **
γ	-0,2736(2)	-0,2597(3)	-0,247(3)	-0,13940(4)	-0,1338(2)	-0,1289(8)
γ_D	$5,5(2) \times 10^{-5}$	$5,9(6) \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$ **	$1,34(3) \times 10^{-5}$	$1,2(2) \times 10^{-5}$	$1,7(7) \times 10^{-5}$
B_{ν}	7,22782(3)	7,02257(9)	6,8191(5)	3,681439(9)	3,60725(5)	3,5330(2)
D_{ν}	$3,295(3) \times 10^{-4}$	$3,308(9) \times 10^{-4}$	$3,32(5) \times 10^{-4}$	$8,43(3) \times 10^{-5}$	$8,42(2) \times 10^{-5}$	$8,25(9) \times 10^{-5}$
H_{ν}	$7,0(7) \times 10^{-9}$	$2,6(3) \times 10^{-8}$	-----	-----	-----	-----
σ	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3}$	7×10^{-4}	$1,6 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$
N	88	61	15	108	61	52

N = Verwendete Linien *extrapolierter, festgehaltener Wert **Wert des $\nu = 0$ Niveaus verwendet

Tabelle 50: Ergebnisse der Rotationsanalysen der Banden des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

		AsH [cm ⁻¹]			AsD [cm ⁻¹]
Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Anaconaa [110]	Hensel [109]	Diese Arbeit
$X^3\Sigma^-$	B_e	7,3063(6)	7,3067(2)	7,307031 *	3,7066(2)
	α_B	-0,2112(3)	-0,2117(3)	-0,21174(7) **	-0,07653(8)
	D_e	$3,313 \times 10^{-4}$	$3,30(2) \times 10^{-4}$	$3,3623 \times 10^{-4}$ *	$8,54 \times 10^{-5}$
	α_D	≈ 0	$3(3) \times 10^{-6}$	$-2,6(7) \times 10^{-6}$	≈ 0
	λ_e	58,835	-----	58,81855 *	58,798(10)
	α_λ	0,0357	-----	0,078(2) ***	0,026(6)
	γ_e	-0,2801(6)	-----	-0,28058 *	-0,1419(4)
	α_γ	0,0133(4)	-----	0,0144(2)	0,0053(3)
$a^1\Delta$	T_e	7216,84(12)	-----	-----	s. AsH
	w_e	2179,8(2)	-----	-----	''
	$w_e x_e$	37,69(7)	-----	-----	''
	B_e	7,3297(9)	-----	-----	3,71856(4)
	α_B	-0,2044(6)	-----	-----	-0,07422(2)
	D_e	$3,302 \times 10^{-4}$	-----	-----	$8,43 \times 10^{-5}$
	α_D	≈ 0	-----	-----	≈ 0

*Aus den Literaturdaten extrapolierter Wert ** $\beta_B = -4,7(2) \times 10^{-5}$ *** $\beta_B = -0,0210(4)$

Tabelle 51: Konstanten des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs

Die meisten der in Tabelle 51 aufgeführten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit bisherigen Literaturdaten überein. Für einige Konstanten (D_e , α_D , λ_e und a_λ) konnte allerdings kein Fehler angegeben werden, da die entsprechende Regression nur mit Daten der 0-0 und 1-1 Bande, also gerade mal zwei Wertepaaren durchgeführt wurde. Hinsichtlich der Schwingungskonstanten war ein separater 3-Parameter-Fit für AsD nicht möglich, da keine genauen ω_e -Werte des Grundzustands aus der Literatur bekannt waren. Daher bot es sich an, die Banden des AsD über Isotopieverschiebung umzurechnen und für das Hydrid mit einzubeziehen. Die Standardabweichung der mit nunmehr sechs Ursprüngen durchgeführten Schwingungsanalyse betrug $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Ein Vergleich des T_e Wertes mit den ab initio Berechnungen von Matsushita et al. [107] und Balasubramanian et al. [112] zeigt, daß die Ergebnisse der Autoren mit 1492 cm^{-1} bzw. 2751 cm^{-1} deutlich zu hoch lagen. Für den Termwert des $^1\Delta$ -Zustand muß allerdings wieder bedacht werden, daß sich der Ursprung auf die F_2 Komponente (X_21) bezieht (vgl. 9.1).

Daß die Spin-Bahn Kopplung gegenüber dem leichteren Phosphorhydrid schon wesentlich höher ausfällt, zeigt sich an dem größeren λ_e -Wert. Demzufolge beträgt die Grundzustandsaufspaltung in die X_10^+ und X_21 -Komponenten immerhin schon über 117 cm^{-1} , was auf eine gewisse Tendenz zum Kopplungsfall (c) hindeutet. Um dies zu überprüfen, wurde trotz des bereits gescheiterten Interpretationsversuchs von dem $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang ein 7-Parameter Fit des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems nach Kopplungsfall (c) durchgeführt. Die daraus resultierende Standardabweichung von ca. 38 cm^{-1} spricht jedoch klar dagegen. Die Differenz der Linien $R_R(1)$ und $Q_R(1)$ stellen die Aufspaltung des ersten Rotationsniveaus im X_21 -Zustand infolge der Ω -Verdopplung dar. Diese liegt mit ca. 4 cm^{-1} zwar schon bedeutend niedriger als im PH, allerdings immer noch in einer anderen Größenordnung, als bei „typischen“ Auwertungen nach Fall (c).

Das abschließend erstellte und in Bild 48 wiedergegebene Simulationsspektrum zeigt recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Infolge der Linienverbreiterung durch Hyperfeinstruktur, die bei der Simulation natürlich unberücksichtigt bleibt, kommt es allerdings zu geringfügigen Abweichungen. So scheint beispielsweise der 0Q -Zweig, dessen Intensitätsmaximum ja schon bei kleinen J-Werten erreicht ist, im gemessenen Spektrum (Bild 46a) etwas schwächer auszufallen. Gerade diese Linien mit kleinen J-Werten sind aber von der Verbreiterung betroffen.

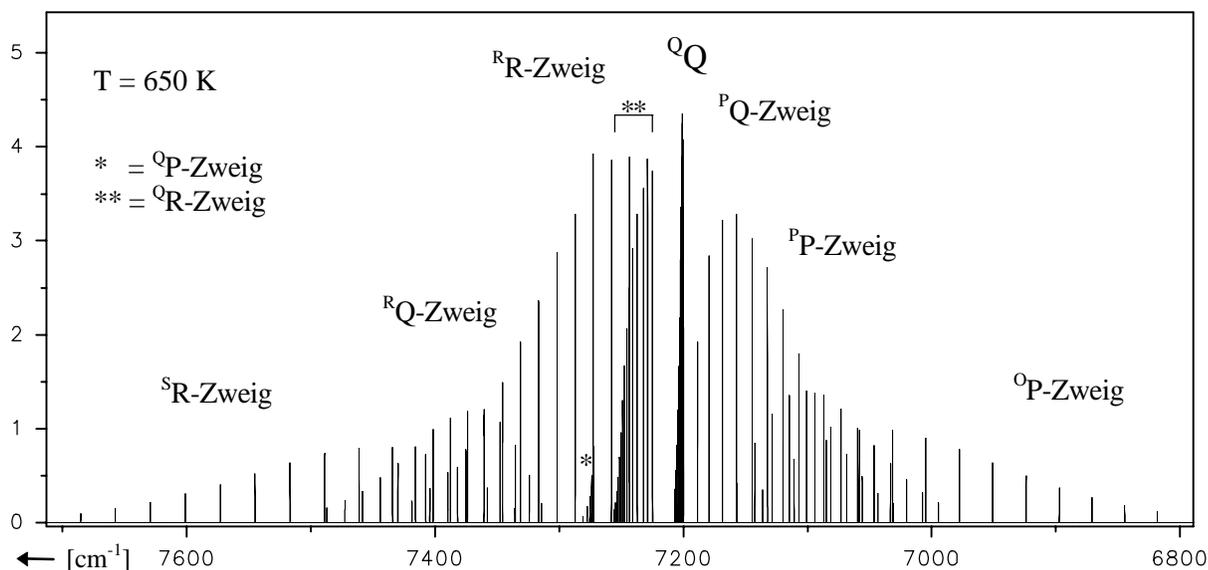


Bild 48: Simulation der 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von AsH

11. Das Antimonhydrid (-deuterid)

Antimonhydrid und -deuterid sind die einzigen Moleküle innerhalb der untersuchten Gruppe, von denen bis vor kurzem weder der $b^1\Sigma^+$ noch der $a^1\Delta$ -Zustand aus Veröffentlichungen bekannt waren. Die ersten SbH und SbD Spektren wurden bei der Blitzlichtphotolyse von Stibin beobachtet und beschäftigten sich mit dem $A^3\Pi_i \leftarrow X^3\Sigma^-$ System in Absorption [113-115]. Bollmark et al. [116] entdeckte einige Zeit später neue Elektronenübergänge im UV-Bereich, die eine Charakterisierung verschiedener hochliegender Zustände erlaubten. Neuere Untersuchungen mittels Laser-Spektroskopie [117-118] gewährleisteten schließlich sehr exakte Konstanten des $X^3\Sigma^-$ Grundzustands. Eine theoretische Betrachtung des Antimonhydrids stammt von Balasubramanian et al. [119]; darin werden für $b^1\Sigma^+$ und $a^1\Delta$ Termenergien von 15772 cm^{-1} bzw. 9362 cm^{-1} vorhergesagt.

In Anlehnung an die anderen Hydride der Gruppe V war die Aufgabenstellung in erster Linie auf die Suche nach den noch unbekanntenen $a^1\Delta^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ und $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systemen gerichtet. Während ersteres mit $0,1\text{ cm}^{-1}$ Auflösung für AsH und AsD gemessen werden konnte, ergab sich für letzteres ein experimentelles Problem. Ähnlich wie bei den Hydriden des Phosphors und Arsens traten keinerlei Banden des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs auf, sofern die Radikalerzeugung über die Elemente erfolgte. Als Standardmethode hierfür hatte sich ja die Hochspannungsentladung von PH_3 bzw. AsH_3 herauskristallisiert (vgl. 3.1). Da es sich bei dem entsprechenden SbH_3 allerdings um eine sehr instabile Verbindung handelt, die nur unter Trockeneiskühlung längere Zeit haltbar bleibt, ist diese Chemikalie leider nicht kommerziell verfügbar. In einem aufwendigen Syntheseverfahren gelang es uns, ein bis zwei Gramm davon bereitzustellen, was von der Menge her aber nicht ausreichte, um die entsprechende Emission lange genug aufrecht erhalten zu können. Demzufolge versuchte O. Shestakov, ein Mitglied unseres Arbeitskreises, den $b^1\Sigma^+$ Zustand mit laser-induzierter Fluoreszenz anzuregen, was auch auf Anhieb glückte. Seine Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt kurz zusammengefaßt.

11.1 Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

Der 1998 von Shestakov et al. [120] mittels LIF entdeckte Übergang besteht aus zwei deutlich voneinander getrennten Banden bei 13800 cm^{-1} bzw. 13100 cm^{-1} , die den Subsystemen $b0^+ \leftarrow X_10^+$ und $b0^+ \leftarrow X_21$ entsprechen. Letzteres beinhaltet neben dem standardmäßig auftretenden P- Q- und R-Zweig auch sehr schwache Linien mit magnetischem Dipolcharakter, welche dem PQ -Zweig angehören.

Die mit einer Auflösung von $0,1\text{ cm}^{-1}$ gemessene 0-0 Bande von AsH und AsD wurde nach den beiden Kopplungsfällen (b) und (c) ausgewertet, wobei sich jeweils Standardabweichungen im Bereich von $0,01\text{ cm}^{-1}$ ergaben. Auch wenn die starke Aufspaltung des $^3\Sigma^+$ Grundzustands in seine Feinstrukturkomponenten X_10^+ und X_21 sich unbestrittenermaßen dem Kopplungsfall (c) annähert und diese in den Fits als getrennte Elektronenniveaus angesehen werden können, so entspricht die relative Intensität der einzelnen Zweige noch nicht ganz dem typischen Fall (c) Charakter. Demnach sollten die P- und R-Zweige nämlich etwa die gleiche Intensität aufweisen; diese unterscheiden sich aber z. B. in dem $b0^+ \rightarrow X_10^+$ System um den Faktor 2. Dagegen lassen sich mit den Hoenl-London-Faktoren nach Fall (b) alle fünf Zweige im richtigen Verhältnis zueinander simulieren.

Weiterhin konnte Shestakov die 1-0 Banden von AsH und AsD messen und über Isotopiebeziehung die Schwingungskonstanten des $b0^+$ Niveaus bestimmen (vgl. Kapitel 12).

11.2 Der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

Ebenso wie schon beim Phosphor- und Arsenhydrid stellte die Suche nach dem unbekanntem $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang kein allzu großes Problem dar. Die entsprechende Emission der 0-0 Bande von AsH und AsD wurde schon nach kurzer Zeit im Bereich von 6000 cm^{-1} bis 6300 cm^{-1} entdeckt. Desweiteren zeigte sich auch die deutlich schwächere, aber immer noch auswertbare 1-1 Bande. Andere Sequenzen mit $\Delta v \neq 0$ traten dagegen nicht auf.

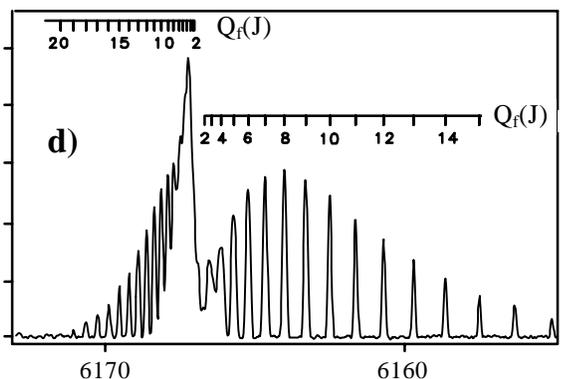
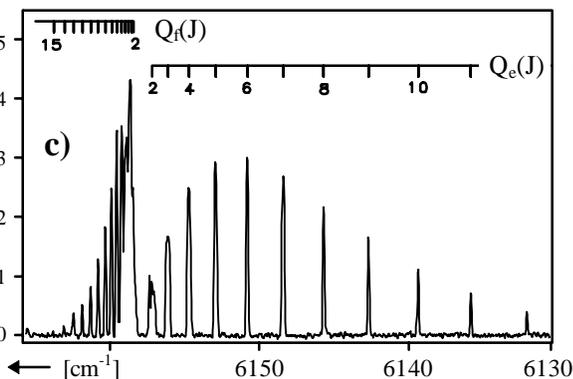
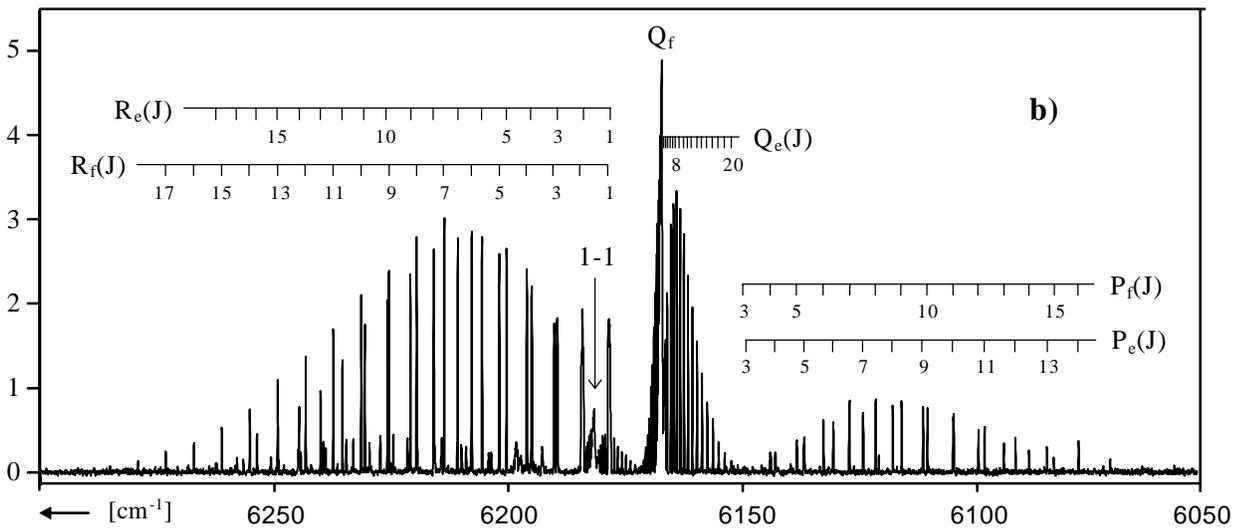
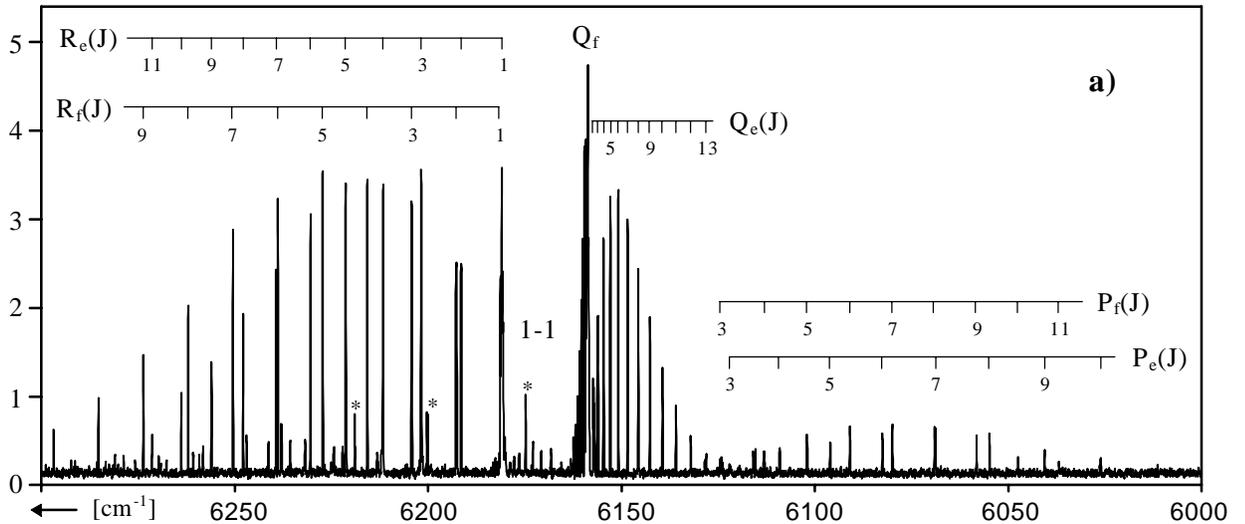


Bild 49: 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von SbH (a c) und SbD (b d)

In den mit einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Spektren des SbH und SbD (Bild 49) finden sich neben den 0-0 und 1-1 Banden des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs auch Atomlinien von Helium und Argon wieder, sowie Meinel Banden der Moleküle OH bzw. OD [121]. Letztere wurden, sofern in der obigen Darstellung erkennbar, mit einem Sternchen gekennzeichnet und dienen zur Kalibrierung des Spektrometers.

Anders als bei den zuvor behandelten, leichteren Hydriden des Phosphors und Arsens treten im SbH (SbD) nur noch insgesamt sechs Zweige in Erscheinung, die sich auf jeweils zwei Q-, R-, und P-Zweige aufteilen. Sie entstammen den entarteten F_e' und F_f' Niveaus des $a_2(^1\Delta)$ -Zustands bzw. den durch Λ -Verdopplung stark aufgespaltenen F_e'' und F_f'' Niveaus der X_21 Komponente (vgl. Bild 6). Die X_21 und X_10^+ Feinstrukturkomponenten des $X^3\Sigma^-$ Grundzustand sind durch eine verstärkte Spin-Bahn bzw. Spin-Spin-Kopplung um mehr als 650 cm^{-1} voneinander getrennt und können daher in gewissem Sinn schon als separate Elektronenzustände gemäß Kopplungsfall (c) angesehen werden. Die fehlenden drei Zweige des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_10^+$ Subsystems wären bei etwa 6800 cm^{-1} zu erwarten, konnten aber nicht gefunden werden, so daß man ihnen eine mindestens 50 mal schwächere Intensität zuschreiben darf.

Versuche, die vorliegenden Spektren mit einer Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ zu messen, entpuppten sich als wenig erfolgreich, da unter diesen Bedingungen kein zufriedenstellendes Signal-Rausch-Verhältnis mehr vorlag. Trotzdem erkennt man zumindest in Bild 49c eine Verbreiterung der Linien bei geringen J-Werten, hervorgerufen durch magnetische Hyperfeinstruktur-Aufspaltung in den X_21 und $a_2(^1\Delta)$ Zuständen. Demgegenüber spiegelt sich der Isotopieeffekt von ^{121}SbH (57,3 %) und ^{123}SbH (42,7 %) bei der vorliegenden Auflösung in keiner der Banden wider. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man für $J = 15$ eine Verschiebung von gerade mal $0,025 \text{ cm}^{-1}$ kalkuliert. Trotzdem erscheinen die Linien natürlich leicht verbreitert (wenn auch nicht unbedingt sichtbar), so daß die errechneten Konstanten als Durchschnittswerte beider Isotopenspezies anzusehen sind.

Die eigentliche Auwertung der vier beobachteten Banden erfolgte standardmäßig nach dem einfacheren Fall (c), da keine Linien des F_1 Niveaus (X_21 -Komponente) vorlagen. Zu Vergleichszwecken wurde aber auch eine Betrachtung von AsH nach Fall (b) getätigt.

	Antimonhydrid [cm^{-1}]		Antimondeuterid [cm^{-1}]	
	0-0	1-1	0-0	1-1
ν_0	6175,349(2)	6196,281(4)	6175,6705(5)	6178,625(5)
$B_{v''}$	5,78520(8)	5,6197(7)	2,90596(3)	2,8482(3)
$D_{v''}$	$2,481(5) \times 10^{-4}$	$2,24(6) \times 10^{-4}$	$5,602(6) \times 10^{-5}$	$5,6(2) \times 10^{-5}$
$q_{v''}$	0,20402(4)	0,1916(2)	0,051922(7)	0,04949(7)
q_D	$-8,59(4) \times 10^{-5}$	$-0,89(3) \times 10^{-5}$	$-7,65(3) \times 10^{-6}$	$-8,7(5) \times 10^{-6}$
$B_{v'}$	5,70465(8)	5,5498(6)	2,89033(3)	2,8355(4)
$D_{v'}$	$2,041(4) \times 10^{-4}$	$1,90(4) \times 10^{-4}$	$5,163(6) \times 10^{-5}$	$5,1(2) \times 10^{-5}$
σ	$2,9 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
N	51	21	77	26

N = Verwendete Linien

Tabelle 52: Ergebnisse der hochaufgelösten Banden des $a_2(^1\Delta) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_21)$ Übergangs

Die Wellenzahlen der unter Vakuum gemessenen Linien aller vier Banden, bzw. deren Abweichung von berechneten Werten finden sich im Anhang wieder. Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit vom Schwingungszustand gemäß Formel 30 konnten nun die v -unabhängigen Rotationskonstanten für B, D und q ermittelt werden. Da allerdings nur zwei Wertepaare mit $v = 0$ und $v = 1$ für die jeweilige Regression zur Verfügung standen, ließen sich natürlich keine Fehler dafür angeben.

Zust.	Konst.	SbH [cm ⁻¹]	SbD [cm ⁻¹]
X ₂ 1	B _e	5,86795	2,93484
	α _B	-0,1655	-0,05776
	D _e *	2,36 x 10 ⁻⁴	5,6 x 10 ⁻⁵
	q _e	0,21023	0,05314
	α _q	-0,0124	-0,0243
a ¹ Δ	B _e	5,78207	2,91774
	α _B	-0,1548	-0,05483
	D _e *	1,97 x 10 ⁻⁴	5,13 x 10 ⁻⁵

*Durchschnittswerte der Parameter für $v = 0$ und $v = 1$

Tabelle 53: Konstanten des a2(¹Δ) → X₂1 Übergangs

Neben den Konstanten aus Tabelle 53 läßt sich auch noch den T₀-Wert des a2(¹Δ) Zustands bestimmen, indem man den Ursprung der 0-0 Bande (v₀ aus Tabelle 52) und die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands mit 2λ₀ = 666,78 cm⁻¹ [117] addiert. Die so für SbH errechnete Größe ergibt sich zu 6842,1 cm⁻¹ und liegt damit etwa 2520 cm⁻¹ tiefer als der theoretisch vorhergesagte T_e-Wert [119]. Aus der Differenz der Bandenursprünge der 0-0 und 1-1 Bande erkennt man, daß der Schwingungsabstand ΔG_{1/2} im a2(¹Δ) Zustand gegenüber dem X₂1-Zustand um 20,93 cm⁻¹ höher liegt. Nimmt man nun an, daß ΔG_{1/2} (X₂1) näherungsweise dem v₀-Wert der Fundamentalbande des nach Fall (b) beschriebenen X³Σ⁻ Zustands entspricht (vgl. [117]), so würde sich ΔG_{1/2} im a2(¹Δ) Zustand zu 1876 cm⁻¹ ergeben. Wenn ω_ex_e (¹Δ) ≈ ω_ex_e (³Σ⁻) zuträfe, dann ergäbe sich ω_e (¹Δ) zu 1944,5 cm⁻¹, was sich mit den theoretischen Vorhersagen von Balasubramanian et al. [119] gut deckt. Der T_e-Wert des a2(¹Δ) Zustands ergäbe sich dann zu 6831,5 cm⁻¹.

Eine Auswertung des a2(¹Δ) → ³Σ⁻ Übergangs nach dem Hundschen Kopplungsfall (b) ist nicht so ohne weiteres möglich, da keiner der sechs beobachteten Zweige die untere Feinstrukturkomponente X₁0⁺ (F₁-Niveau) einschließt. Das System ist demzufolge unterbestimmt, so daß nicht alle Konstanten eindeutig kalkulierbar sind. Daher wurden die bereits von Stackmann et al. [117] veröffentlichten Konstanten des Grundzustands eingesetzt und nur mit 3 Parametern (B', D' und T₀) gefittet. Die erhaltene Standardabweichung von 1,4 x 10⁻² cm⁻¹ ist zwar fünfmal schlechter als in den Analysen nach Tabelle 52, allerdings dürfte dies dem Isotopieeffekt zuzuschreiben sein, da Stackmanns Werte sich auf das ¹²¹SbH Molekül beziehen, während die von uns gemessenen Linien ja nur leicht verbreitert sind und somit eine Mischung aus beiden Isotopen darstellen (s.o.). Rein rechnerisch läßt sich das a2(¹Δ) → X₂1 System also mit beiden Fällen beschreiben.

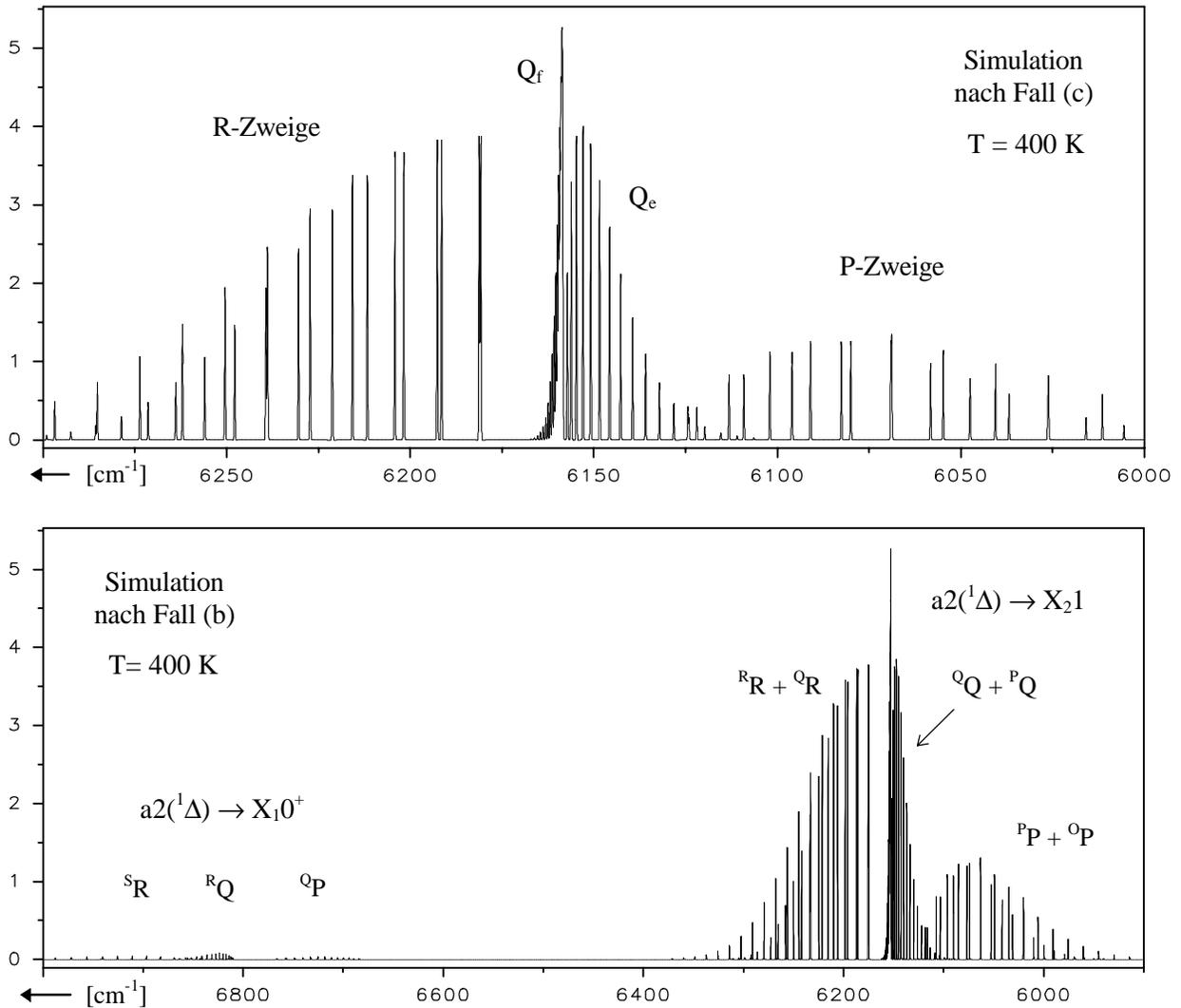


Bild 50: Simulation der 0-0 Bande des $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs von SbH

Das aufgenommene Spektrum des $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21$ Systems läßt sich mittels beider Beschreibungsformalisen in zufriedenstellender Weise simulieren. Wie man aus Bild 50 erkennt, macht es keinen Unterschied, ob die Simulation nach Fall (b) oder (c) erfolgt; die relevanten sechs Zweige der 0-0 Bande zwischen 6000 cm^{-1} und 6300 cm^{-1} stimmen im Bezug auf Lage und relative Intensität in beiden Fällen haargenau miteinander überein. Bei einem Vergleich mit dem Original (Bild 49a) stellt man jedoch kleinere Abweichungen fest. So erscheinen die ersten Linien der R-Zweige in der Simulation etwas intensiver, was sich allerdings mit der nicht berücksichtigten Verbreiterung durch Hyperfeinstruktur leicht erklären läßt. Auch der Grund für die etwas zu hoch anmutende Intensität der P-Zweige ist leicht zu finden, wenn man bedenkt, daß die 0-0 Bande gerade am Grenzbereich des Germaniumdetektors liegt. Besonders in dieser Region ist seine Empfindlichkeit stark wellenzahlabhängig, so daß beide P-Zweige leicht abgeschwächt werden. Genau wie nach den Experimenten vorhergesagt, zeigt sich das $a2(^1\Delta) \rightarrow X_10^+$ Subsystems auch innerhalb der Simulation nach Fall (b) mindestens 50mal schwächer.

Abschließend läßt sich konstatieren, daß SbH keine eindeutige Tendenz zu einem der Kopplungsfälle aufweist, zumal sich die betrachteten Übergänge nach beiden Formalismen auswerten und simulieren lassen. Mag die klare Trennung der Komponenten X_10^+ und X_21 von 666 cm^{-1} eher Fall (c) bevorzugen, so deutet die unterschiedliche Intensität der P- und R-Zweige im $b0^+ \rightarrow X_21/X_10^+$ Übergang in genau die andere Richtung (s.o.).

12. Das Bismuthydrid (-deuterid)

Die ersten spektroskopischen Untersuchungen am BiH datieren aus den frühen dreißiger Jahren und beschäftigen sich vorwiegend mit den Systemen $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ und $b0^+ \rightarrow X_2 1$, die seinerzeit noch fälschlicherweise die Bezeichnung $^1\Sigma^* - ^1\Sigma$ bzw. $^1\Sigma^* - ^1\Pi$ trugen [122-123]. Kurz darauf wurden diesbezüglich von Heimer erste Rotationsanalysen verschiedener elektronischer Schwingungsbanden angefertigt [42] sowie das entsprechende $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ System auch für BiD erforscht [45]. Gut zwanzig Jahre später gelang es Hulthen und Neuhaus [43] die in den $b0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergängen beider Moleküle beobachtete Hyperfeinstruktur aufzulösen und erstmalig zu charakterisieren, was Neuhaus [44] 1966 mit verbesserter Technik erfolgreich weiterführte. Daß es sich bei den damals mit $^1\Sigma$ und $^1\Pi$ benannten Zuständen tatsächlich um die Feinstrukturkomponenten $X_1 0^+$ und $X_2 1$ des $^3\Sigma^-$ Grundzustands handelte, wurde u.a. durch die Analyse eines Systems im UV-Bereich mit der Bezeichnung $E0^+ \rightarrow X0^+$ bestätigt. Dieser von Khan [124] in Absorption gemessene Übergang wurde 1975 von Lindgren und Nilsson [125] noch einmal genauer untersucht und zusammen mit schon bekannten Literaturdaten Wechselwirkungskonstanten λ_0 und γ_0 gemäß Kopplungsfall (b) bestimmt. Erst 1990 glückte es Fink et al. [126], den entsprechenden Feinstrukturübergang $X_2 1 \rightarrow X_1 0^+$ im infraroten Bereich zu messen und nach dem Fall (b) Formalismus zu analysieren, wobei auch die beobachtete Hyperfeinstrukturaufspaltung mitberücksichtigt werden konnte. Inzwischen wurden weitere Spektren dieses Systems von Fink et al. [127] mit erheblich besserer Qualität aufgenommen, so daß u.a. auch schwächere Linien magnetischen Ursprungs zum Vorschein kamen. Eine rechnerische Betrachtung erfolgte diesmal allerdings gemäß Kopplungsfall (c). Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des Grundzustands von BiH/BiD stammen aus den frühen neunziger Jahren und wurden mittels Diodenlasern [128-129] und FTIR-Spektroskopie [130] durchgeführt. Abschließend sei noch auf die zahlreichen theoretischen Publikationen über das Bismuthydrid hingewiesen. Balasubramanian [131-132] erstellte 1985 die ersten genaueren quantenmechanischen ab initio Berechnungen, gefolgt von weiteren Kalkulationen von Ramos et al. [133] bezüglich relativistischer Effekte und Dipolmomente. Von besonderem Interesse ist die Arbeit von Alekseyev et al. [98], in der ab initio Berechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung unter Nutzung eines relativistischen Core-Potentials für das Bismutatatom durchgeführt wurden, um daraus neben Potentialkurven und spektroskopischen Konstanten auch Strahlungslebensdauern und Übergangswahrscheinlichkeiten zu bestimmen. Da diese theoretische Arbeit sehr exakte Informationen für ein quantitatives Verständnis der Spektroskopie beim BiH lieferte, wurden diese Ergebnisse in unserer Forschungsgruppe anhand von LIF-Messungen der Übergänge $b0^+ \rightarrow X_2 1$ und $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ überprüft [134]. Die letzten Berechnungen von T_e und ω_e -Werten stammen von DiLabio und Christiansen [135].

Das primäre Interesse im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand natürlich darin, Banden des bislang noch unbekanntes $a2 \rightarrow X_2 1$ Übergangs zu finden, was für BiH und BiD schließlich auch gelang. Nebenbei wurden auch noch einmal die Systeme $b0^+ \rightarrow X_2 1$ und $b0^+ \rightarrow X_1 0^+$ mit dem FTIR-Spektrometer aufgenommen und ausgewertet. Dabei ging es weniger um eine Verbesserung bereits bekannter Rotationskonstanten, sondern eher um eine vergleichende Betrachtung nach den Kopplungsfällen (b) und (c) sowie die Bestimmung des Übergangsdipolmomentsquotienten μ_0/μ_1 . Da von den Isotopieverschiebungen einmal abgesehen keine gravierenden Unterschiede innerhalb der Spektren des BiH und BiD zu finden waren, wird die ausführliche Bebilderung im Folgenden auf das Hydrid beschränkt. Ebenso wurde im Kapitel 12.1 auf Auswertungen am BiD verzichtet.

12.1 Der $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergang

Infolge der beträchtlichen Spin-Bahn Wechselwirkungen erfährt der $X^3\Sigma^-$ Grundzustand des BiH eine Aufspaltung in seine Feinstrukturkomponenten X_10^+ und X_21 , die um fast 5000 cm^{-1} auseinanderliegen. Aus diesem Grund hat sich in der Literatur mittlerweile auch eine standardmäßige Betrachtungsweise bzw. Nomenklatur nach dem Hundschen Kopplungsfall (c) durchgesetzt. Der in der Überschrift als $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ bezeichnete Übergang setzt sich demzufolge aus den Teilsystemen $b0^+ \rightarrow X_21$ und $b0^+ \rightarrow X_10^+$ zusammen, die in dem Übersichtsspektrum aus Bild 51 als deutlich voneinander getrennte Banden erscheinen. Besonders auffällig ist dabei der hohe Intensitätsunterschied beider Übergänge um etwa das Zwanzigfache, was nur bedingt auf die wellenzahlabhängige Empfindlichkeit des Detektors zurückzuführen ist. Neben der 0-0 Bande trat lediglich in dem wesentlich stärkeren $b0^+ \rightarrow X_10^+$ System auch noch die 1-1 Bande auf. Weitere Sequenzen wurden nicht gefunden; dies spricht für eine ähnliche Form sowie geringe horizontale Verschiebung der beteiligten Potentialkurven.

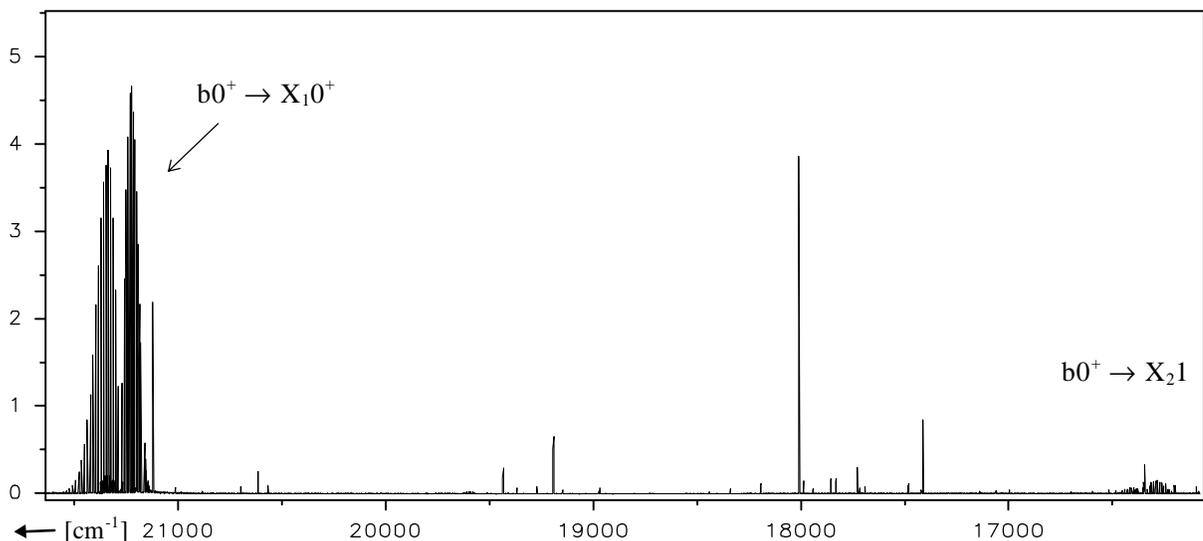


Bild 51: Übersichtsspektrum des $b0^+ \rightarrow X^3\Sigma^- (X_10^+, X_21)$ Übergangs von BiH

Während innerhalb des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Übergangs keine nennenswerten Besonderheiten auftreten (Bild 52a), zeigen der P- und R-Zweig des $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems scheinbar irreguläre relative Intensitäten, wie sie für den typischen Fall (c) normalerweise nicht vorkommen. Daß sich diese „abnormen“ Intensitätsunterschiede aber mit Hilfe der Watson-Formeln (vgl. Formel 21-23) weitgehend nachempfinden lassen, wird in der anschließend durchgeführten Simulation gezeigt (s.u.).

Desweiteren erkennt man in Bild 52 c (Auflösung $0,02 \text{ cm}^{-1}$) die in der Literatur bereits analysierte Hyperfeinstruktur von Linien mit kleinen J-Werten. Diese in allen drei Zweigen wiederzufindende Aufspaltung rührt vom Kernspin des Bismuts ($9/2$) her, der mit dem Bahndrehimpuls des X_21 Zustands koppelt. Auf diese Weise spaltet das $J'' = 1$ Niveau in drei Komponenten mit $F = 11/2, 9/2$ und $7/2$ auf. Die Energiezustände mit $J'' = 2, 3, 4$ ergeben sich dementsprechend zu 5, 7 bzw. 9 Komponenten, während aus allen Niveaus mit höheren J'' -Werten insgesamt zehn immer dichter zusammenrückende Komponenten entstehen. Aufgrund der geringer werdenden Aufspaltung erscheinen Linien mit $J'' > 5$ bei der vorliegenden Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ nur noch als verbreiterte Signale.

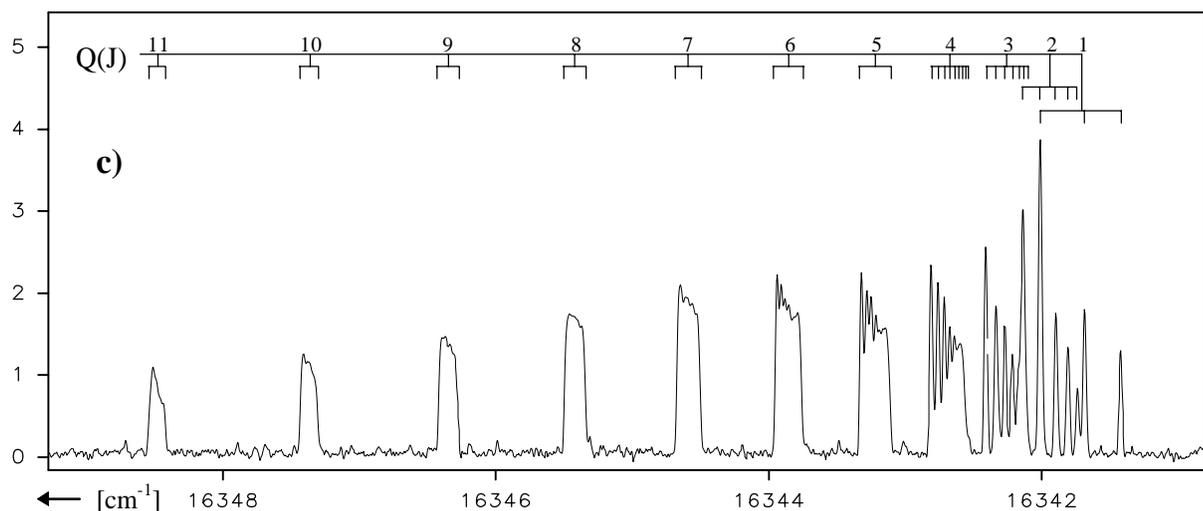
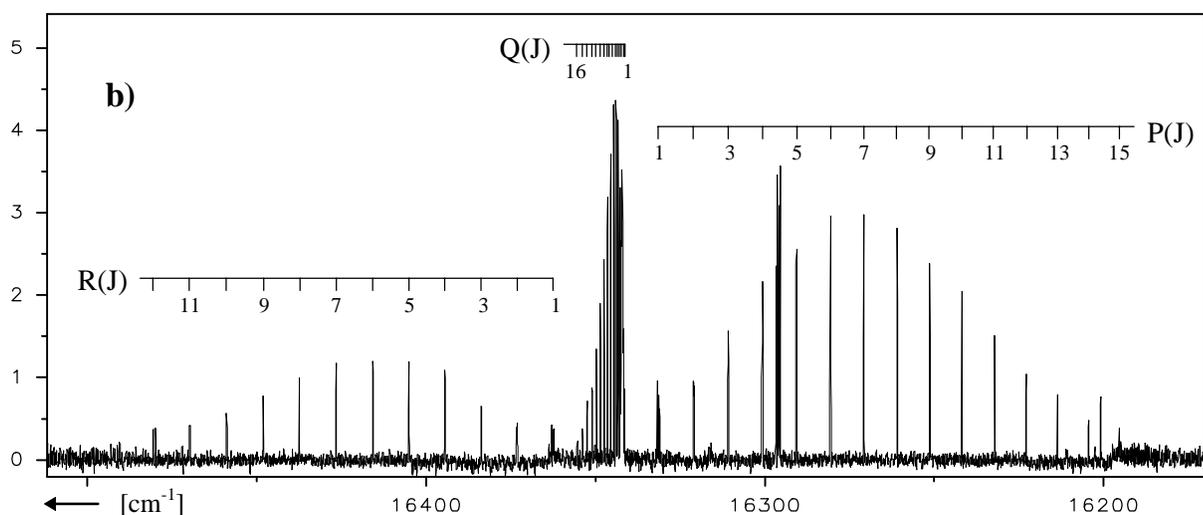
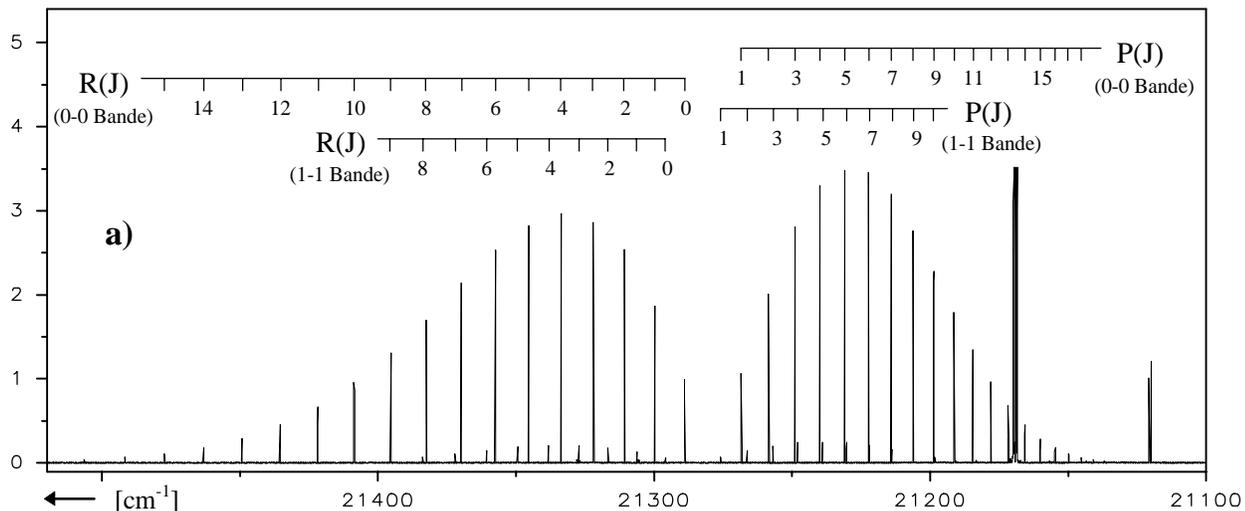


Bild 52: $b_0^+ \rightarrow X_{10}^+$ (52a) und $b_0^+ \rightarrow X_{21}$ Übergang (52b und c) von BiH

Die Rotationsanalyse der mit $0,02 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessenen 0-0 und 1-1 Bande des $b_0^+ \rightarrow X_{10}^+$ Übergangs erfolgte ohne Schwierigkeiten. Aus den beiden 5-Parameter Fits ergaben sich Standardabweichungen von guten $1,14 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $8,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Mittels der berechneten B_0 , B_1 , D_0 und D_1 Werte wurden gleich die v -unabhängigen

Konstanten nach Formel 30 bestimmt (Tabelle 54). Etwas problematischer gestaltete sich dagegen die Auswertung des $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs infolge der Linienverbreiterung durch Hyperfeinstruktur. Es zeigte sich diesbezüglich, daß Signale in Spektren mit weniger als $0,1 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung nicht mehr wesentlich schmaler wurden, dafür aber eine zackigere und somit schlechter auswertbare Form aufwiesen. Desweiteren stellte es sich als vorteilhaft heraus, die ersten, besonders breiten und asymmetrischen Linien jedes Zweiges unberücksichtigt zu lassen. Die Standardabweichung des mit sieben Parametern durchgeführten Fits betrug immerhin noch zufriedenstellende $3,38 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Heimer [42]	Shestakov [134]
X_10^+	B_e	5,13804	5,141	5,138302
	α_B	-0,14849	0,159	0,148836
	D_e	$1,844 \times 10^{-4}$	$D_0 = 1,83 \times 10^{-4}$	$1,8602 \times 10^{-4}$
	α_D	$<10^{-7}$	-----	-0,011635
X_21	B_0	5,16196(13)	5,181	$B_e = 5,25025$
	D_0	$1,911(7) \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$	$D_e = 1,92 \times 10^{-4}$
	q_0	0,02032(4)	-----	0,020059**
	q_D	$-3,7(3) \times 10^{-6}$	-----	-----
$b0^+$	T_e	21262,006(4)*	21266,7	21262,01
	B_e	5,30850	5,308	5,30785
	α_B	-0,18684	0,187	0,1861
	D_e	$1,954 \times 10^{-4}$	$D_0 = 2,00 \times 10^{-4}$	$1,942 \times 10^{-4}$
	α_D	$1,08 \times 10^{-5}$	-----	$-1,36 \times 10^{-5}$

*bestimmt aus v_{00} und Schwingungsk. von [135] **Wert von Fink et al. [127]

Tabelle 54: Konstanten der $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergänge

Wie man aus Tabelle 54 erkennt, stimmen die meisten der Rotationskonstanten mit den bisher bekannten Literaturdaten gut überein. Ein genauerer Vergleich hinsichtlich der Fehlergrenzen ist allerdings nicht möglich, da weder Heimer noch Shestakov statistische Abweichungen angeben. Zudem ist eine Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der B_e und D_e -Werte nicht möglich, da zur jeweiligen Regression wieder nur je zwei Wertepaare zur Verfügung standen. Auf eine Bestimmung der Hyperfeinstrukturkonstanten b und c wurde verzichtet; hierzu eignete sich der im nächsten Kapitel beschriebene $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergang weitaus besser, der bei gleicher Auflösung ($0,02 \text{ cm}^{-1}$) Linien bis $J = 8$ als Multiplett erkennen ließ.

Unter Verwendung aller fünf Zweige der beiden $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ Übergänge wurde zum Vergleich ein Rotationsfit mit neun Parametern nach dem Kopplungsfall (b) angefertigt. Die dabei ermittelte Standardabweichung von $\sigma = 3,24 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ lag ebenfalls noch in einem akzeptablen Bereich, allerdings war die Berücksichtigung der λ_D Konstante unbedingt erforderlich; andernfalls verschlechterte sich σ auf 10^{-2} cm^{-1} .

Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Fink et al. [126]
$X^3\Sigma^-$	B_0	5,13743(6)	5,13678(17)
	D_0	$1,892(2) \times 10^{-4}$	$1,90(2) \times 10^{-4}$
	λ_0	2473,529(2)	2473,422(4)
	λ_D	0,03678(2)	0,037605(23)
	γ_0	-0,1421(3)	0,040(8)
	γ_D	$3,09(3) \times 10^{-4}$	-----
$b^1\Sigma^+$	B_0	5,21505(6)	-----
	D_0	$2,007(2) \times 10^{-4}$	-----

Tabelle 55: Konstanten des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^+$ Übergangs nach Fall (b)

Die ermittelten Werte stimmen nicht alle innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturdaten überein, zumal die Hyperfeinstrukturaufspaltung des X_21 -Zustands ja im Gegensatz zu der Arbeit von Fink et al. unberücksichtigt blieb. Ein direkter Vergleich der Konstanten ist daher nur unter Vorbehalt möglich.

Abschließend stellt sich nun noch die Frage, ob die starken Intensitätsunterschiede der insgesamt fünf Zweige mit den Watson-Formeln (21-22) erklärbar sind, insbesondere die angesprochene Anomalie innerhalb des $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems. Aus diesem Grund und zwecks Bestimmung des Quotienten μ_0/μ_1 wurde die 0-0 Bande nach Fall (b) simuliert.

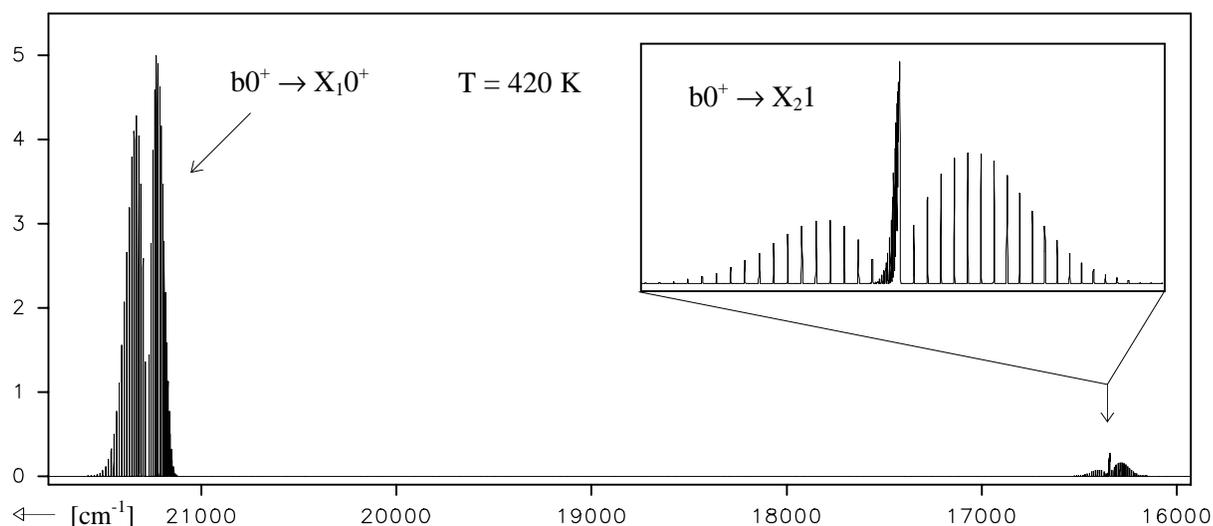


Bild 53: Simulation des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^+$ Übergangs von BiH nach Fall (b)

Wie man aus Bild 53 erkennt, lassen sich die Spektren sehr gut simulieren. Das dabei ermittelte Verhältnis μ_0/μ_1 betrug -4,3. Interessanterweise sind sogar die einfachen Honen-London-Faktoren nach Fall (c) (Formel 23) dazu geeignet, zumindest tendenziell die richtigen Intensitäten wiederzugeben. Eine danach durchgeführte Simulation mit ebenfalls $T = 420$ K ergab ein Intensitätsquotienten des P- und R-Zweiges im $b0^+ \rightarrow X_21$ System von 1,75 was dem wahren Wert mit ca. 2,4 aber noch ein wenig fernliegt.

12.2 Der $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergang

Infolge der großen Aufspaltung des $^3\Sigma^-$ Grundzustands in seine Feinstrukturkomponenten X_10^+ und X_21 ist dieser Übergang, anders als bei den leichteren Hydriden, mit der FTIR-Methodik gut zugänglich. Die 0-0 Bande dieses Systems wurde 1990 erstmals von Fink et al. [126] bei etwa 5000 cm^{-1} gemessen und unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur nach Fall (b) ausgewertet (s.o.). Inzwischen gelang es unserem Arbeitskreis, weitere fünf Banden (1-1, 2-2, 1-0, 2-1 und 3-2) in einer Hochspannungsentladung zu sichten, sowie einige schwache Linien magnetischen Ursprungs zu finden. Da ich an diesen Experimenten bzw. den nachfolgenden Analysen nur indirekt beteiligt war, werden im Folgenden nur die wichtigsten daraus resultierenden Ergebnisse zusammengefaßt. Bezüglich weiterer Details sei auf die in naher Zukunft zu erwartende Veröffentlichung [127] verwiesen.

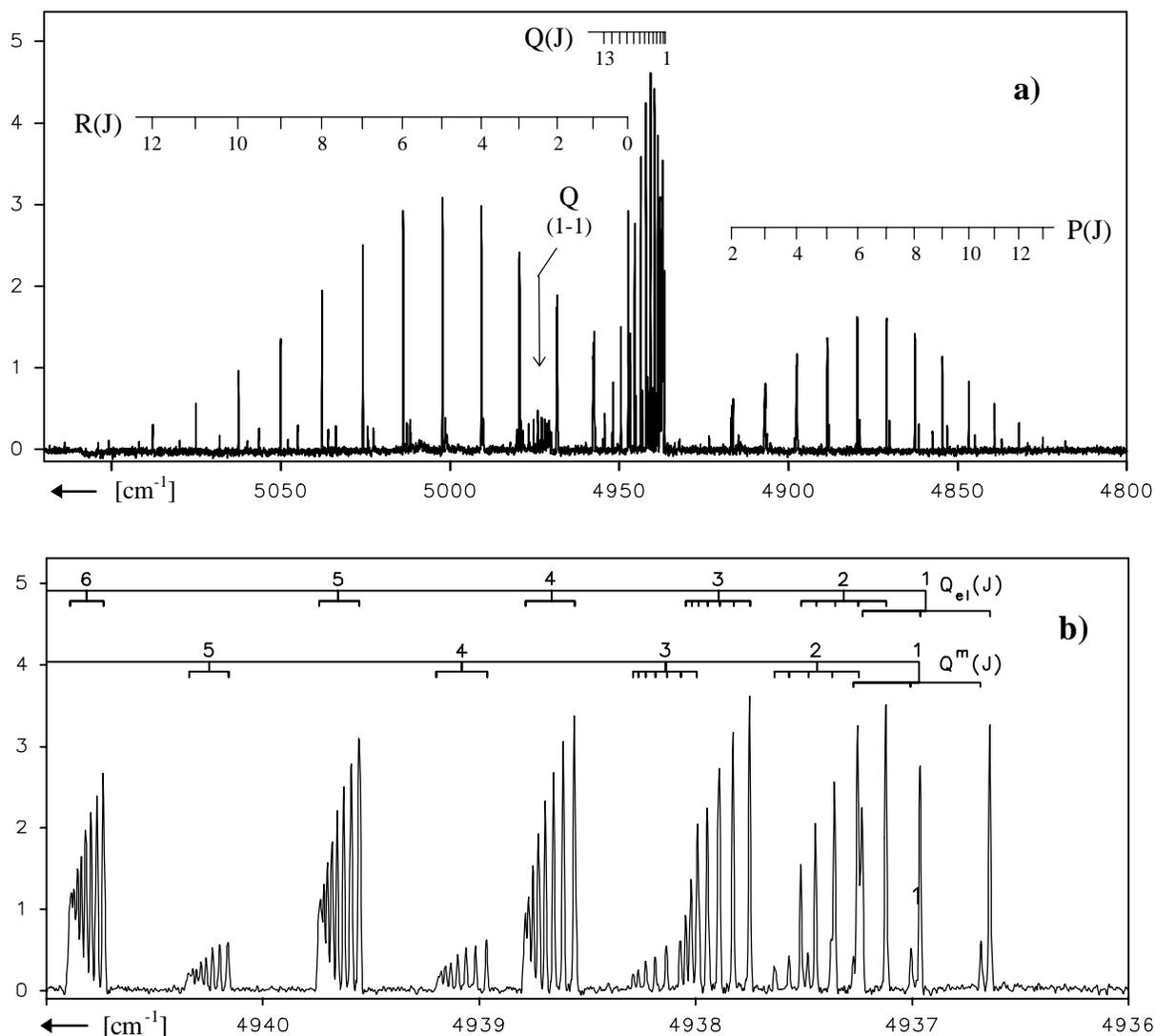


Bild 54: 0-0 Bande des $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergangs von BiH

Die 0-0 Bande des $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergangs weist einige interessante Eigenschaften auf. Zum einen zeigen P- und R-Zweig irreguläre, relative Intensitätsverhältnisse, die sich in der folgenden Simulation nur teilweise nachvollziehen lassen (s.u.). Zum anderen erscheinen neben den elektrischen Dipollinien auch recht starke Signale mit magnetischem Charakter (Bild 54b), wie man sie nur selten in Spektren vorfindet. Die Intensitätsquoti-

enten I_m/I_{el} reichen von 0,18 in der 0-0 Bande bis 0,38 in der 2-2 Bande. Dagegen finden sich innerhalb der $\Delta v = +1$ Sequenz keine magnetischen Linien, was auf die starke Abhängigkeit des Übergangsmomentes μ_1 vom Kernabstand zurückzuführen ist. Nach Rechnungen von Alekseyev et al. [98] wird es für $\Delta v = +1$ Banden sehr groß und erhöht somit die Intensität der elektrischen Linien, während magnetische Signale unbeeinflusst bleiben (vgl. [127]). Dadurch nimmt das Verhältnis I_m/I_{el} beträchtlich ab. Infolge der ähnlichen Form und horizontalen Lage der beiden $X_1 0^+$ und $X_2 1$ Potentialkurven besitzt jedoch die $\Delta v = 0$ Sequenz erheblich größere Franck-Condon-Faktoren als alle anderen und erscheint insgesamt trotz kleinerer μ_1 -Werte als intensivste Bandenfolge.

Das durch Hyperfeinstruktur hervorgerufene Aufspaltungsmuster in den Linien mit niedrigen J-Werten ist verglichen mit dem zuvor behandelten $b0^+ \rightarrow X_2 1$ Übergang genau spiegelverkehrt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da der vom Kernspin beeinflusste $X_2 1$ -Zustand nun das obere Elektronenniveau darstellt.

Eine Besonderheit ist die unterschiedliche Schattierung des Q-Zweiges in der 0-0 und 1-1 Bande (keine Abbildung), was bedeutet, daß die Differenz der Rotationskonstanten ihr Vorzeichen ändert, also $B_0' - B_0'' > 0$ und $B_1' - B_1'' < 0$.

Die insgesamt sechs ausgewerteten Banden wurden mit einer Auflösung von 0,01 oder 0,02 cm^{-1} gemessen, wodurch sich sehr exakte Konstanten bestimmen ließen. Die Hyperfeinstrukturkonstante (b+c) und Ω -Verdopplung q zeigte dabei keine Abhängigkeit vom Schwingungsniveau. Für die mit den Ursprüngen durchgeführten Schwingungsanalysen wurden die Daten des $X_1 0^+$ Zustands von Heddrich und Bernath [130] verwendet.

Zust.	Konst.	Diese Arbeit	Kapitel 12.2
$X_1 0^+$	B_0	5,063924(6)	5,06379(3)
	D_0	$1,8547(3) \times 10^{-4}$	$1,8441(7) \times 10^{-4}$
	H_0	$2,19(5) \times 10^{-9}$	-----
$X_2 1$	T_e	4917,99(1)	-----
	ω_e	1737,83(2)	-----
	$\omega_e x_e$	33,387(10)	-----
	$\omega_e y_e$	-0,530(2)	
	B_0	5,17198(2)	5,16196(13)
	D_0	$1,920(2) \times 10^{-4}$	$1,911(7) \times 10^{-4}$
	q	0,020059(7)	0,02032(4)
	b+c	-0,11768	-----
b	0,0025(84)*	-----	

* Wert von Fink et al. [126]

Tabelle 56: Konstanten des $X_2 1 \rightarrow X_1 0^+$ Übergangs von BiH nach Fall (c)

Wie man erkennt, weicht vor allem die Rotationskonstante B_0 von den Ergebnissen aus Kapitel 12.2 ab, zumal dort die Hyperfeinstruktur ja nicht mitberücksichtigt wurde.

Die Simulation der 0-0 Bande wurde wieder nach beiden Kopplungsfällen durchgeführt und das Ergebnis mit dem Original verglichen. Da allerdings die Hoenl-London-Faktoren für Fall (b) und (c) identisch sind (s.u.), weisen die simulierten Spektren untereinander keinerlei Unterschiede auf. Die Bestimmung der Rotationstemperatur ist mit Vorsicht zu genießen, da sich wegen der J-abhängigen Feinstrukturaufspaltung das Maximum in allen drei Zweigen ein wenig zu höheren Quantenzahlen verschiebt.

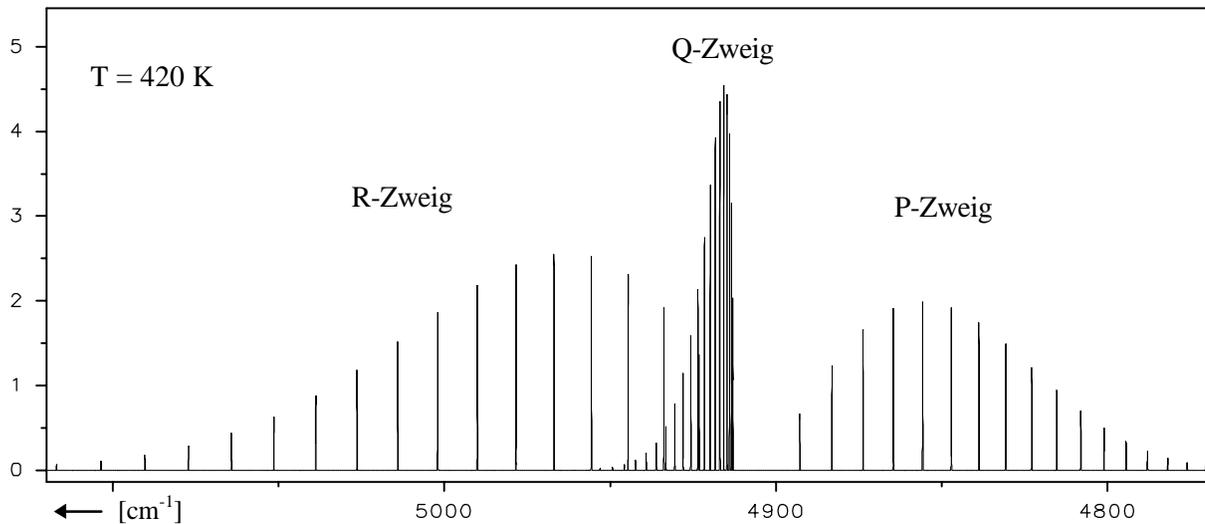


Bild 55: Simulation der 0-0 Bande des $X_{21} \rightarrow X_{10^+}$ Übergangs von BiH

Gemäß Bild 55 läßt sich zumindest bestätigen, daß anders als im $b0^+ \rightarrow X_{21}$ Übergang tatsächlich der R-Zweig die höhere Intensität besitzen muß. Das wird auch deutlich, wenn man die zur Simulation herangezogenen Hoenl-London-Faktoren mit Formel 23 c-e vergleicht:

$$P = J-1 \quad Q = 2J + 1 \quad R = J + 2 \quad (31a-c)$$

Allerdings liegt der Intensitätsquotient I_R / I_P nicht etwa bei 2,0 so wie im Experiment, sondern bei ca. 1,3. Dieser Umstand rührt mit Sicherheit ebenfalls nicht von experimentellen Gegebenheiten her, zumal die Detektorempfindlichkeit in diesem Bereich ziemlich linear verläuft.

Aus der theoretischen Arbeit von Alekseyev [98] ist bekannt, daß der X_{10^+} Zustand zu 18 % $b0^+$ Charakter besitzt, weswegen der $X_{21} \rightarrow X_{10^+}$ Feinstrukturübergang seine Intensität hauptsächlich aus dem $b0^+ \rightarrow X_{21}$ System bezieht. Daher lassen sich möglicherweise die Linienstärken des P- und R-Zweiges in den $X_{21} \rightarrow X_{10^+}$ Banden mit denen des $b0^+ \rightarrow X_{21}$ Systems in Verbindung bringen. Daß sie sich fast genau umgekehrt zueinander verhalten, spricht jedenfalls eindeutig dafür.

12.3 Der $a_2 \rightarrow X_21$ Übergang

Sämtliche der neu entdeckten Banden dieses bislang unbekanntes Übergangs gehören der $\Delta v = 0$ Sequenz an und tauchen bei etwa 5440 cm^{-1} auf. Dabei kamen zwei der in Kapitel 3 beschriebenen Meßmethoden zum Einsatz: Das Chemiluminiszenzsystem mit $\text{O}_2(^1\Delta)$ war mit einer starken Schwingungsrelaxation im oberen Zustand gekoppelt, so daß nur die 0-0 Bande des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs in Erscheinung trat. Demgegenüber tauchten in den Spektren der Hochspannungsentladung die scharfen Q-Zweige der 0-0, 1-1 und 2-2 Banden auf; für BiD war sogar noch die 3-3 Bande zu erkennen.

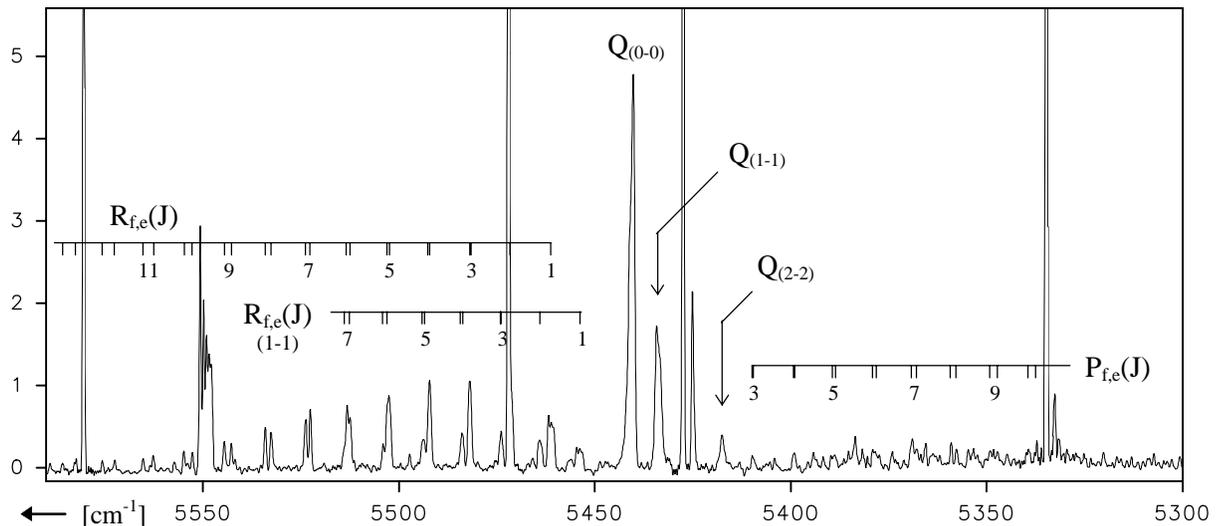


Bild 56: 0-0 und 1-1 Bande des $a_2 \rightarrow X_21$ Übergangs von BiH

Wie man aus dem mit $0,5 \text{ cm}^{-1}$ Auflösung gemessenen Spektrum erkennt, bestehen die Banden der $\Delta v = 0$ Sequenz aus einem scharfen, intensiven Q-Zweig, der nur ein einzelnes Signal darstellt, sowie einem schwachen R-Zweig. Sämtliche Linien des P-Zweiges sind dagegen so niedrig, daß sie schon fast im Rauschen untergehen und nur unter Schwierigkeiten zu identifizieren sind. Wie schon in den $b_0^+ \rightarrow X_21$ und $X_21 \rightarrow X_10^+$ Übergängen macht sich auch in diesem System die Hyperfeinstruktur durch eine Verbreiterung der Linien bei geringen J-Werten bemerkbar, was allerdings nur für den R-Zweig einigermaßen erkennbar ist. Daß er bei höheren Rotationsquantenzahlen in ein Dublett aufspaltet, hängt dagegen mit der Ω -Verdopplung des X_21 -Zustands zusammen.

Leider war es bisher noch nicht möglich, die Hyperfeinstruktur quantitativ in die Rotationsanalysen miteinzubeziehen, da bei Auflösungen um $0,02 \text{ cm}^{-1}$ das S/R-Verhältnis sehr klein wird. Zudem stört in den Linien mit niedrigen J-Werten die Überlagerung der beiden Ω -Komponenten in erheblichem Maße. Allerdings geht aus höher aufgelösten Spektren klar hervor, daß das hfs-Aufspaltungsmuster nicht dem des $b_0^+ \rightarrow X_21$ Systems entspricht, was nur damit zu erklären ist, daß der $a_2(^1\Delta)$ -Zustand ebenfalls Hyperfeinstrukturaufspaltung aufweist. So besitzt beispielsweise das $R_e(6)$ -Linienset des einen Ω -Niveaus eine Gesamtbreite von $0,55 \text{ cm}^{-1}$, während das entsprechende des $b_0^+ \rightarrow X_21$ Übergangs mit $0,2 \text{ cm}^{-1}$ bereits wesentlich schmaler ist. Weitere Untersuchungen diesbezüglich stehen noch aus und sind für die nahe Zukunft bereits eingeplant.

Da nicht allzu viele Rotationslinien zu Auswertungszwecken zur Verfügung standen, wurden die Konstanten des unteren Zustands aus Tabelle 56 in den Fits mitverwendet.

Konst.	Diese Arbeit
T_e	10361,5(11)
ω_e	1732(3)
$\omega_e x_e$	32(3)
$\omega_e y_e$	-2,0(6)
B_0	5,1680(13)
D_0	$1,94(4) \times 10^{-4}$

Tabelle 57: Konstanten des a₂-Zustands von BiH

Wenn man die Rotationskonstanten des a₂ und X₂1-Zustands miteinander vergleicht, stellt man gerade mal eine Abweichung von 0,1 % fest. Dieser Umstand erklärt die im Gegensatz zu den anderen Übergängen extrem schmalen Q-Zweige und ist zudem ein wesentlicher Grund für das Fehlen von Banden mit $\Delta v \neq 0$. Aufgrund der geringeren Ω -Aufspaltung und einer damit verbundenen stärkeren Überlagerung ist eine Rotationsanalyse des Bismutdeuterids ein wenig ungenauer. Aus diesem Grund sind über Isotopieverschiebung ermittelte Konstanten wahrscheinlich exakter, weswegen auf eine Auswertung bisher verzichtet wurde.

Die Simulation der 0-0 Bande wurde nach beiden Kopplungsfällen durchgeführt und das Ergebnis mit dem Original verglichen. Dabei wiesen die simulierten Spektren untereinander nur minimale Differenzen hinsichtlich der relativen Intensität aller drei Zweige auf, so daß letztendlich mit den Konstanten aus Tabelle 56 gearbeitet wurde. Wie man aus Bild 55 erkennt, läßt sich die stark unterschiedliche Intensität der R- und P-Zweige durchaus nachvollziehen. Das Verhältnis von 5 : 1 entspricht in etwa auch den realen Gegebenheiten. Zu beachten ist, daß im experimentellen Spektrum die ersten R-Linien deutlich schwächer auftreten, was allerdings auf die Verbreiterung infolge der Hyperfeinstruktur zurückführbar ist. Die bestimmte Rotationstemperatur von $T = 400$ K ist daher auch nicht so exakt.

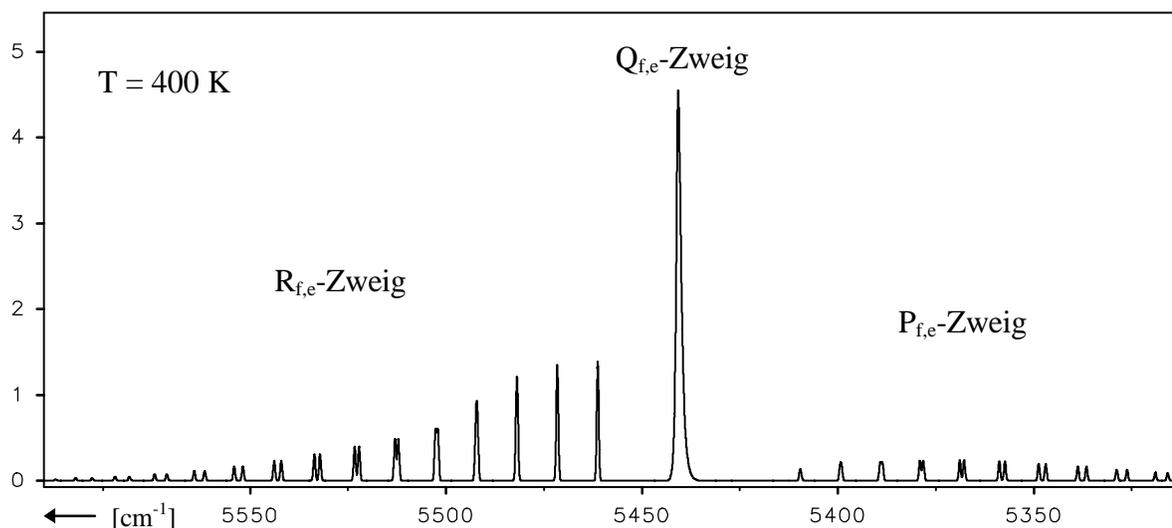


Bild 57: Simulation der 0-0 Bande des a₂ → X₂1 Übergangs von BiH

13. Übersicht über die V-Hydride

Zusammen mit den im Zuge dieser Arbeit neu entdeckten und analysierten $a_2(^1\Delta)$ -Zuständen sind nun alle tiefliegenden Elektronenniveaus [$b_0(^1\Sigma^+)$, $a_2(^1\Delta)$ sowie X_21 , $X_10^+(^3\Sigma^-)$] der fünf Moleküle bekannt und hinreichend charakterisiert. Allein die Schwingungskonstanten des $a_2(^1\Delta)$ -Zustands von PH konnten noch nicht bestimmt werden, da der dementsprechende $a_2(^1\Delta) \rightarrow X_21(^3\Sigma^-)$ Übergang lediglich die 0-0 Bande zeigte. Hinsichtlich der fünf Deuteride ist der Informationsstand etwas geringer, allerdings sind auch hiervon mittlerweile alle niedrigen Zustände bekannt. Da die Daten elektronischen Ursprungs (T_e oder λ_0) in der Regel fast gleich ausfallen und Schwingungs- bzw. Rotationskonstanten nur eine genau kalkulierbare Isotopenverschiebung erfahren, sei auf eine ausführliche Wiedergabe der bislang bekannten Ergebnisse für BiD verzichtet. Sämtliche im Folgenden festgestellten Tendenzen gelten für beide Isotope gleichermaßen.

Zust.	Konst.	NH [cm ⁻¹]	PH [cm ⁻¹]	AsH [cm ⁻¹]	SbH [cm ⁻¹]	BiH [cm ⁻¹]
$X^3\Sigma^-$	ω_e	3282,58(3)* ^a	2363,78(4)* ^c	2155,503 ^g	1923,18 ^h	1699,5* ^k
	$\omega_e x_e$	78,92(3)	43,91(3)	39,2227(9) ^g	34,21	31,93
	B_0	16,343278(5)* ^b	8,41236(8)	7,20089(3)*	5,68441(8) ^h	5,13743(6)
	D_0	$1,70279 \times 10^{-3}$	$4,414(5) \times 10^{-4}$	$3,319(2) \times 10^{-4}$	$2,043(2) \times 10^{-4}$	$1,892(2) \times 10^{-4}$
	λ_0	0,92006(15) ^b	2,2091(6)	58,8527(5)	333,297 ^h	2473,529(2)
	λ_D	$-9,1(14) \times 10^{-6}$	-----	$5,1(8) \times 10^{-5}$	0,00104(5)	0,03678(2)
	γ_0	-0,05484(2) ^b	-0,0770(3)	-0,2736(2)	-0,232(2) ^h	-0,1421(3)
$a^1\Delta$	γ_D	$1,510(8) \times 10^{-5}$	$1,2(2) \times 10^{-5}$	$5,5(2) \times 10^{-5}$	$8,5(13) \times 10^{-5}$	$3,09(3) \times 10^{-4}$
	$T_e \{T_e\}$	12616,1	{7555,0779(8)}	7216,84(12)	(6831,5)	10361,5(11)
	ω_e	3331,2(4)* ^c	-----	2179,8(2)	(1944,1)	1732(3)*
	$\omega_e x_e$	74,8(3)	-----	37,69(7)	-----	32(3)
	B_0	16,4323 ^c	8,43993(8)	7,22782(3)*	5,70465(8)	5,1680(13)
$b^1\Sigma^+$	D_0	$1,675 \times 10^{-3}$	$4,362(7) \times 10^{-4}$	$3,295(3) \times 10^{-4}$	$2,041(4) \times 10^{-4}$	$1,94(4) \times 10^{-4}$
	T_e	21201,3	14325,5(1) ^f	14178,04(3)	13740,4 ⁱ	21262,006(4)
	ω_e	3354,7 ^d	2403,0(1) ^f	2193,34(3)	1949,84 ⁱ	1740,64 ^l
	$\omega_e x_e$	74,4	42,0(1)	37,80(1)	34,19	48,786 ^l
	B_0	16,4301(9) ^d	8,46274(4)	7,24707(4)	5,7175(3) ⁱ	5,21505(6)
μ_0 / μ_1	D_0	16,39(7)	$4,340(5) \times 10^{-4}$	$3,264(3) \times 10^{-4}$	$2,04(1) \times 10^{-4}$	$2,007(2) \times 10^{-4}$
		-0,3	0,0	-0,4	-0,6	-4,3

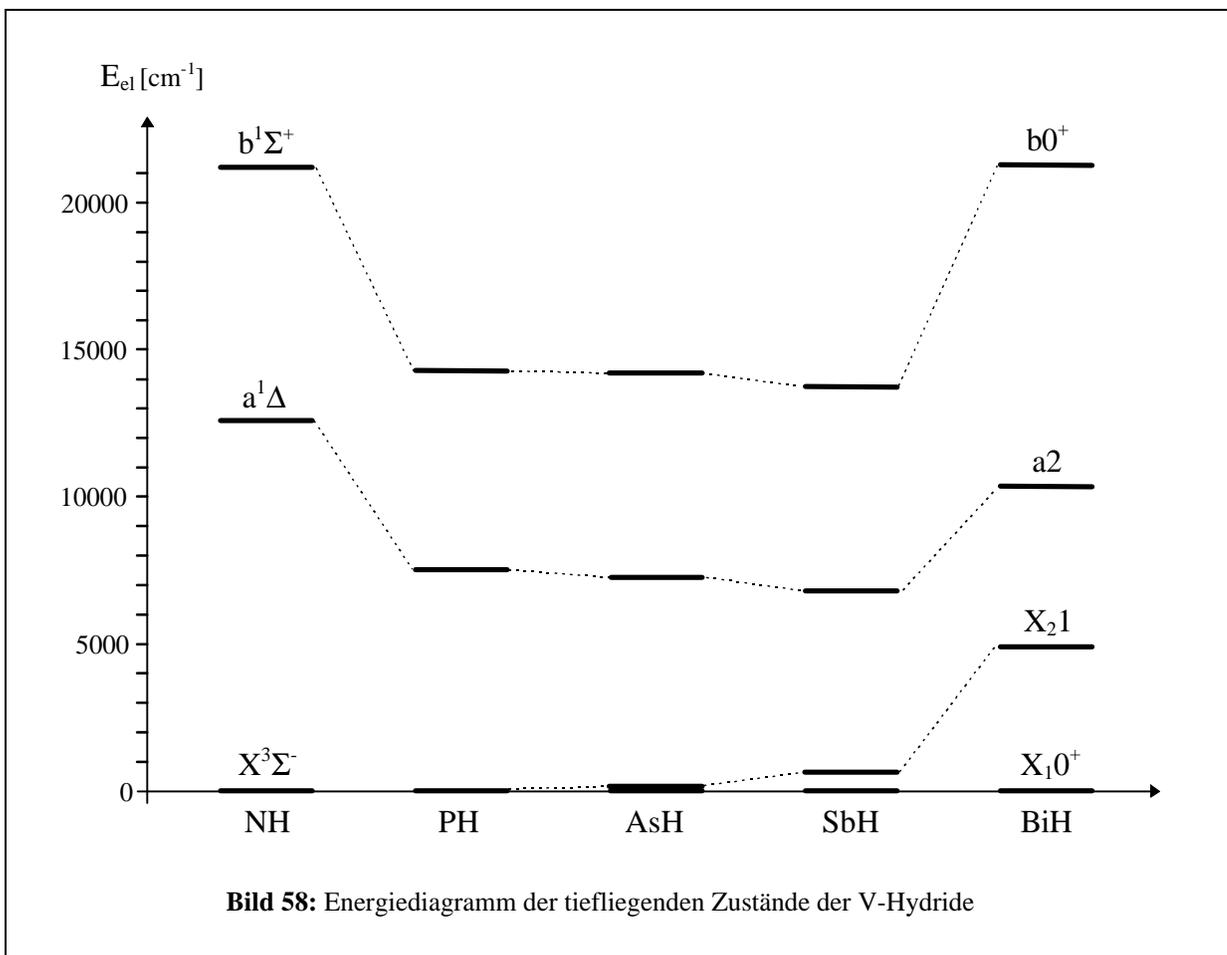
a=[136] b=[137] c=[30] d=[138] e=[106] f=[39] g=[41] h=[118] i=[120] k=[130] l=[134] * $\omega_e x_e$ bzw. H_0 gerechnet

Tabelle 58: Molekülkonstanten der V-Hydride

Um einen einfachen und direkten Vergleich zwischen den Hydriden der Gruppe V zu gewährleisten, sind die neuen Ergebnisse unseres Arbeitskreises (Kapitel 9-11) sowie alle anderen bereits bekannten Schwingungs- und Rotationskonstanten in Tabelle 58 einmal gegenübergestellt. Auf die Angabe der B_e und D_e -Werte wurde dabei verzichtet, da diese in Ermangelung höherer Banden nicht für alle Zustände bestimmbar sind und somit ein umfassender Vergleich nur mit Einschränkungen möglich wäre.

Neben den logischerweise in der Richtung NH \rightarrow BiH aufgrund der Massenzunahme abnehmenden Schwingungs- und Rotationskonstanten stellt man auch einige weniger

selbstverständlich anmutende Tendenzen fest. So findet sich in jedem der fünf Moleküle die Reihenfolge $\omega_e(X^3\Sigma^-) < \omega_e(a^1\Delta) < \omega_e(b^1\Sigma^+)$ wieder, wobei die Differenzen mit 1-2 % allerdings extrem niedrig liegen. Dies deutet auf eine ähnliche Form der zugehörigen Potentialkurven hin. Zum Vergleich: Die entsprechenden Schwingungskonstanten des BiF und BiCl weisen demgegenüber Unterschiede bis zu 25 % auf (s. Tabelle 44). Ein ähnliches Bild ergibt sich hinsichtlich der B_0 -Werte. Auch hierfür gilt mit Ausnahme des $b^1\Sigma^+$ und $a^1\Delta$ -Zustands von Stickstoffhydrid die Anordnung $B_0(X^3\Sigma^-) < B_0(a^1\Delta) < B_0(b^1\Sigma^+)$. Sieht man einmal von der $B_0(b^1\Sigma^+)$ -Konstante des BiH ab, die mit 1,6 % den größten Zuwachs gegenüber dem Grundzustand erfährt, liegen die Abweichungen bei max. 0,6 %. Auch dieser Wert stellt sich in Relation zu anderen Molekülen als sehr gering heraus. So differieren z.B. $B_0(A_2O^+)$ und $B_0(X_1O^+)$ im BiF um ganze 10% [57]. In den Spektren macht sich dies dadurch bemerkbar, daß man zum einen keine Bandenköpfe in den P- und R-Zweigen vorfindet, zum anderen eine starke Dominanz der 0-0 Bande bzw. $\Delta v = 0$ Sequenz beobachtet, zumal die zugehörigen Potentialkurven kaum eine horizontale Verschiebung zueinander erfahren. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß in allen drei elektronischen Zuständen die energiereichsten Elektronen stets in π^* Orbitalen zu finden sind (vgl. Bild 1). Eine nennenswerte Veränderung des Bindungscharakters und damit des Gleichgewichtsabstands findet aber nur bei einem Elektronensprung zwischen zwei „artfremden“ Orbitalen statt.



Interessant ist auch die energetische Entwicklung der Termwerte von den leichten zu den schweren Hydriden. Um einen korrekten Vergleich zu gewährleisten, wurden die nach Fall (b) bestimmten T_e -Werte des PH und AsH vom $X^3\Sigma^-$ Zustand auf die untere Kompo-

nente X_10^+ umgerechnet, was einer Addition von 2λ entspricht. Stellt man nun für alle Moleküle die Energiewerte der vier Elektronenzustände in einem Diagramm gegenüber (vgl. Abb. 58), so ergibt sich ein ähnliches Bild wie schon bei den Halogeniden. So steigt beispielsweise die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands mit der Masse bzw. Größe des Radikals, was man aufgrund des zunehmenden Abschirmungseffektes durch innere Elektronenschalen auf die Kernverbindungsachse auch annehmen darf (vgl. Kapitel 2.1).

Die beiden Singulett-Zustände der „mittelschweren“ Vertreter (PH, AsH und SbX) erfahren mit steigender Molekülmasse nur eine kleine Verringerung ihrer Energiewerte. Dagegen liegen die Termenergien $T_e(a^1\Delta)$ und $T_e(b^1\Sigma^+)$ der übrigen zwei Hydride um $4000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ darüber. Im Falle des NH ist die Ursache wahrscheinlich auf eine deutlich erhöhte Elektronegativität des Stickstoffs zurückzuführen, wodurch die in den kleineren π^* -Orbitalen befindlichen Elektronen stärker gebunden werden und demzufolge eine größere Wechselwirkung aufeinander ausüben. Eine Spinumkehr, die ja den primären Schritt für die Anregung beider Elektronenzustände darstellt (vgl. Kapitel 2), ist daher mit höherer Energie verbunden. Der Grund für die wesentlich höherliegenden Elektronenzustände des BiH geht aus Berechnungen von Wayne und Colbourn [10] hervor und wurde bereits in Kapitel 8 ausführlich behandelt. Vergleicht man den Quotienten $[T_e(a2) / T_e(b0^+)]$ innerhalb der Hydridgruppe, so stellt man die gleiche Tendenz wie schon bei den Halogeniden fest. Zur besseren Übersicht seien Letztere noch einmal mitaufgeführt:

X	NX	PX	AsX	SbX	BiX
H	0,595	0,527	0,512	0,497	0,487
F	0,605	0,531	0,517	0,499	0,466
Cl	0,617	-----	0,525	0,505	0,461
Br	0,626	-----	0,530	0,509	0,464
I	0,619	-----	0,537	0,517	0,465

Tabelle 59: $[T_e(a2) / T_e(b0^+)]$ Verhältnisse der V-VII und V-H Gruppe

Der Versuch, den Wasserstoff als besonders leichtes Halogenatom anzusehen, scheint in diesem Fall voll gerechtfertigt; jedenfalls gliedern sich die Hydride in hervorragender Weise in die Halogengruppen ein, indem sie jeweils das geringste $T_e(a2) / T_e(b0^+)$ Verhältnis aufweisen. Lediglich auf das BiH trifft dies nicht zu, allerdings zeigen die Bismuthalogenide ohnehin keine eindeutige Massenabhängigkeit des besagten Quotienten. Dagegen ist er genau wie bei jedem der Halogenide auch für die Hydride stark abhängig von der Masse des V-Atoms.

Anhand der Grundzustandsaufspaltung sollte man eine wachsende Bevorzugung des Hundschen Kopplungsfalls (c) in der Reihe $NH \rightarrow BiH$ vermuten. Wie sich aber zeigte, lassen sich die Spektren der schwereren SbH und BiH Radikale ebensogut nach dem Fall (b) Formalismus auswerten bzw. simulieren. Der umgekehrte Versuch, Fall (c) auf die leichten Hydride anzuwenden, scheiterte dagegen. Dies würde eigentlich dafür sprechen, Fall (b) universell einzusetzen, um für jedes Molekül vergleichbare Molekülkonstanten zu erhalten. Andererseits erscheint es nicht sehr sinnvoll, die X_10^+ und X_21 Niveaus als einen einzigen Elektronenzustand anzusehen, sofern diese um mehrere tausend Wellenzahlen auseinanderliegen. An welcher Stelle nun die Grenze gezogen werden sollte, ist

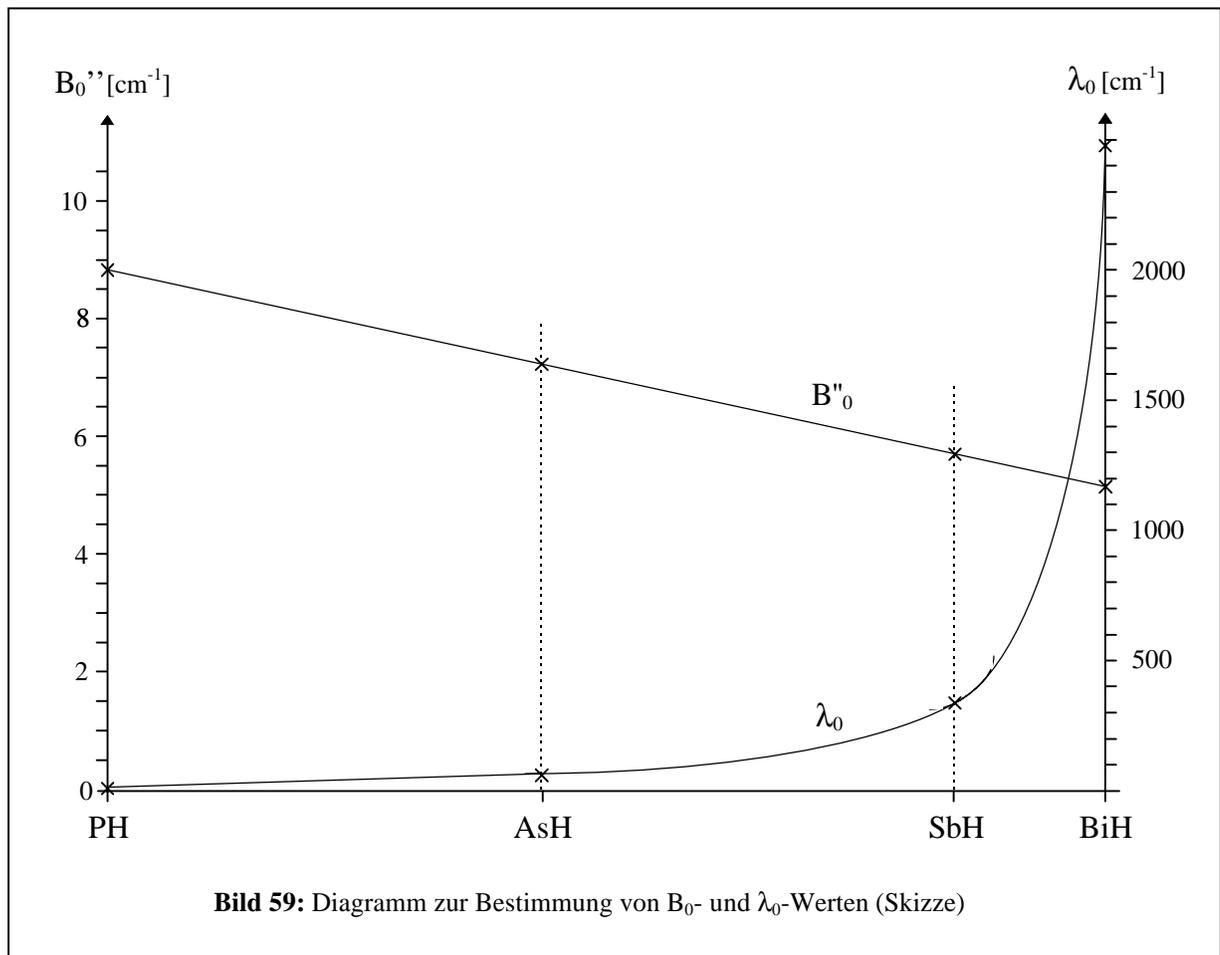
nur zum Teil Definitionssache, zumal eine vernünftige Auswertbarkeit ja auf jeden Fall gegeben sein muß. Legt man als naheliegendstes Kriterium die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ zugrunde, so stellt sich die Frage, ab welcher Größe von λ eine zufriedenstellende Behandlung nach beiden Fällen gleichermaßen möglich ist. In der Praxis läßt sich für diesen Mindestwert allenfalls ein bestimmter Bereich angeben, da die Anzahl der Moleküle mit einem $^3\Sigma^-$ Zustand beschränkt ist. Die Eckdaten der Hydride kommen vom AsH mit $\lambda \approx 59 \text{ cm}^{-1}$ (Fall (c) nicht anwendbar) und SbH mit $\lambda \approx 333 \text{ cm}^{-1}$ (beide Fälle mit akzeptablen Ergebnissen). Eine exaktere Angabe des entsprechenden Grenzwertes ist nur rechnerisch möglich, indem man Spektren mit geeigneten Konstanten simuliert, die gewissermaßen zwischen denen des AsH und SbH liegen. Die Simulation dieser „virtuellen“ Hydridspektren würde nach Fall (b) erfolgen, die dann wiederum auf eine Auswertbarkeit nach Fall (c) getestet werden müßten (vgl. Kapitel 14).

14. Simulation virtueller Hydridspektren

Während die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halogenidradikale insgesamt zu wenig detaillierte Informationen aufwiesen, um einen lückenlosen Test der Hundschens Kopplungsfälle auf den $^3\Sigma^-$ Grundzustand anwenden zu können, zeigten sich die Hydride der Gruppe V als geradezu prädestiniert hierfür. So existieren nicht nur exakte Rotationskonstanten aller fünf Hydride, die ja zu einer Simulation unbedingt erforderlich sind, sondern es liegen auch hochaufgelöste Spektren sämtlicher $b0^+(^1\Sigma^+) \rightarrow ^3\Sigma^+(X_10^+, X_21)$ und $a2(^1\Delta) \rightarrow ^3\Sigma^-$ Übergänge vor, anhand derer die Güte der Auswertungsmethodik und Simulation erst einmal überprüft werden konnte. Dabei stellte sich heraus, daß eine Rotationsanalyse bzw. Simulation nach Fall (c) nur für die schweren Hydride SbH und BiH in zufriedenstellender Weise gelingt, während Fall (b) universell einsetzbar war. Aus diesem Grund sind natürlich auch nur die charakteristischen Konstanten für den Kopplungsfall (b) dazu geeignet, um aus ihnen sogenannte Zwischengrößen zu extrapolieren, mit deren Hilfe sich Spektren gleicher Übergänge, aber verschiedener Moleküle nahezu stufenlos ineinander überführen lassen. Ein solcher Morphingprozess, wie er heutzutage in der Computertechnik als Standardverfahren eingesetzt wird, ist an dieser Stelle selbstverständlich nur in groben Schritten möglich, da aus Platz- und Zeitgründen nur eine beschränkte Bilderzahl wiedergegeben werden kann. Der eigentliche Sinn und Zweck der auf diese Weise errechneten Spektren besteht letztendlich darin, die Entwicklung der einzelnen Zweige mit wachsender Spin-Bahn-Aufspaltung optisch besser verfolgen und nachvollziehen zu können, als es durch Vergleich der Hydride alleine möglich wäre.

Um eine allzu aufwendige Verfahrensweise zu vermeiden, wurde auf die Konstanten zweiter Ordnung λ_D und γ_D generell verzichtet, da diese das Erscheinungsbild der Spektren nur in minimaler Hinsicht mitbestimmen. Die ständige Neuberechnung des T_0 -Wertes ist ebenfalls nicht notwendig, da sich dabei lediglich die Skalenbeschriftung ändert. Eine bessere Übersicht ist dagegen eher noch mit einem festen Orientierungspunkt gewährleistet. Aus diesem Grund wurde der Ursprung für alle 0-0 Banden des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs willkürlich auf 10000 cm^{-1} gesetzt.

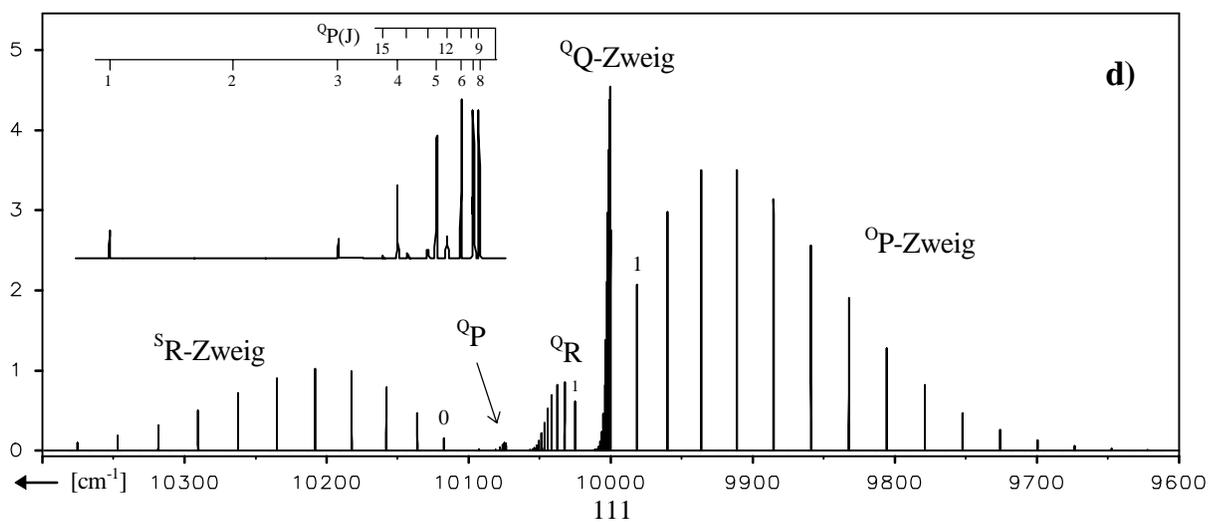
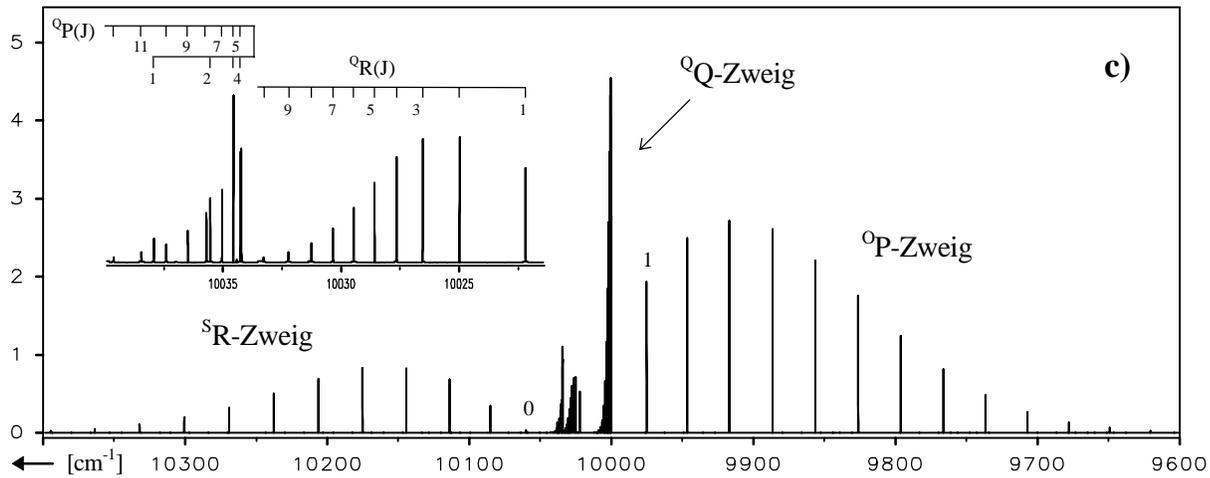
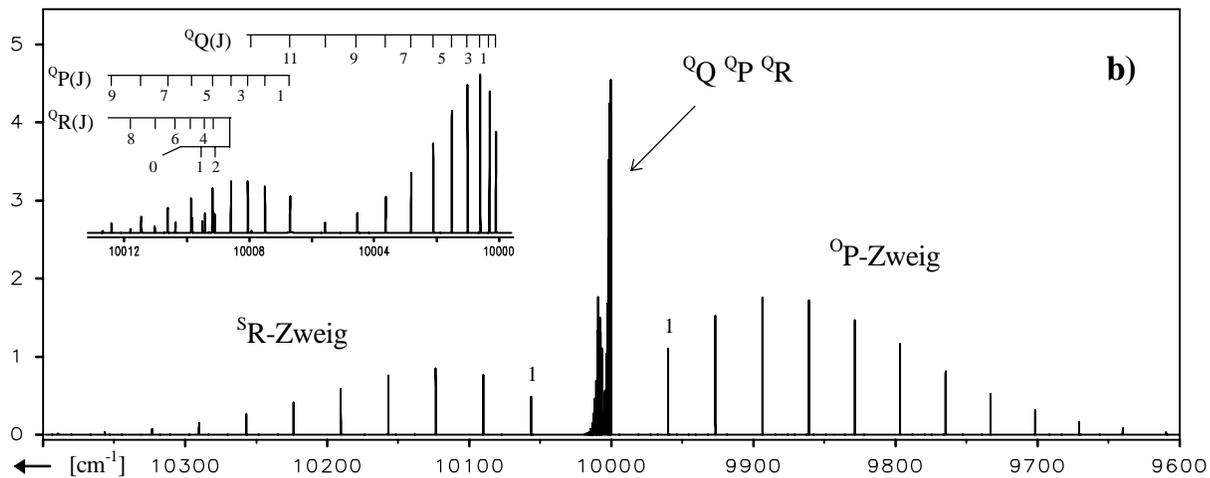
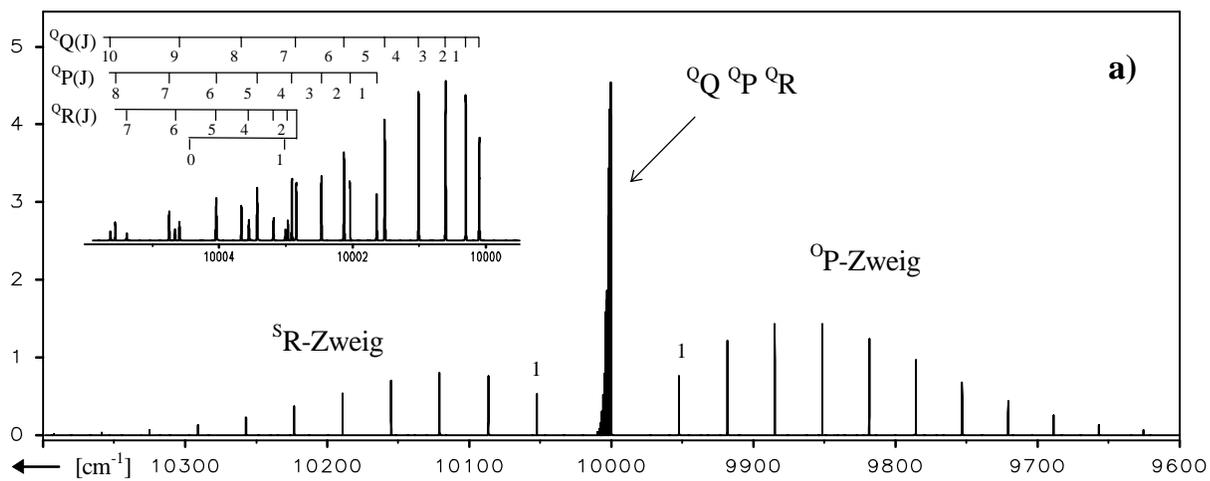
Die eigentliche Bestimmung der verbleibenden Konstanten B_0' , B_0'' , D_0' , D_0'' , λ_0 und γ_0 verlief auf graphischem Wege: Zunächst wurden die B_0'' -Werte von NH und BiH als Extreme in ein x,y-Diagramm mit möglichst weitem horizontalem Abstand eingetragen und eine Gerade hindurchgelegt (vgl Bild 59). Die Rotationskonstanten der übrigen Moleküle wurden dann entsprechend eingepaßt, wobei natürlich unterschiedliche Abstände auf der x-Achse auftraten. Nimmt man nun einen beliebigen Punkt auf dieser Gerade, so kann man aus der zugehörigen B_0'' -Konstante über das fast gleichbleibende Verhältnis $B_0(^1\Sigma^+) / B_0(^3\Sigma^-)$ der Moleküle von ca 1,006 auch sofort B_0' bestimmen. Das eigentliche Problem, an dem auch die Grenzen dieser Extrapolierung deutlich werden, stellte die Festlegung der λ_0 Konstante dar. Da die Spin-Bahn-Aufspaltung innerhalb der Reihe NH \rightarrow BiH sehr sprunghaft ansteigt, zeigten auch die entsprechenden λ_0 -Werte, die in dasselbe Diagramm bei anderer y-Skalierung eingezeichnet wurden, keinen linearen, sondern eher exponentiellen Anstieg. Obwohl ein passender Graph auf recht einfache Weise durch die fünf Bezugspunkte erstellbar war, so kann für die absolute Korrektheit seiner Form natürlich keine Garantie übernommen werden. Andererseits ergäbe ein etwas anderer Verlauf bei gleichem λ_0 nur wenig veränderte B_0 -Werte, so daß dieses Verfahren letztendlich für eine rein optische Darstellung voll genügen sollte. Ähnlich unsicher, allerdings von weitaus geringerer Tragweite hinsichtlich der sichtbaren Beeinflussung der simulierten Banden, ist die Bestimmung von D_0'' , D_0' sowie γ_0 . Hierzu wurde jeweils ein



gewichteter Mittelwert aus den Daten der beiden benachbarten Hydriden gebildet, wobei natürlich das im Diagramm nähergelegene Hydrid eine proportional höhere Wichtung bekam. Selbst die testweise Verwendung von einem dieser beiden Extremwerte hatte keinen sichtbaren Effekt auf das Spektrum, so daß grobe Fehler von dieser Seite ausgeschlossen werden können. Auf dieselbe Art und Weise wurde schließlich noch das für die $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergänge wichtige Verhältnis μ_0 / μ_1 ermittelt, welches vom PH zum BiH abfällt. Es beeinflusst die relative Intensität der einzelnen Zweige, so daß sich bei einer anderen Wichtung der Ausgangsdaten auch eine geringfügige Veränderung innerhalb der Banden widerspiegelt.

Aufgrund des sehr kleinen λ_0 -Wertes von NH, der sich bei der zwangsläufig ergebenden Skalierung nicht sichtbar von PH absetzt und somit auch nicht zur Verbesserung des Graphen beiträgt, wurde zwecks genauerer Ablesbarkeit auf NH im Diagramm verzichtet. Die simulierten Spektren (Bild 60a-g) lagen ohnehin alle innerhalb der Zone PH-SbH, da die 0-0 Banden dieser beiden Moleküle eigentlich schon sehr deutlich die typische Charakteristik der Grenzfälle (b) und (c) vergegenwärtigen. Um einen möglichst fließenden Verlauf zwischen den $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergängen dieser Moleküle zu vermitteln, wurden fünf Spektren mit $\lambda_0 = 8 \text{ cm}^{-1}$, 30 cm^{-1} , $58,8527 \text{ cm}^{-1}$ (AsH), 86 cm^{-1} und 135 cm^{-1} simuliert. Der Übersicht halber seien die bereits gezeigten 0-0 Banden von PH und SbH (Bild 41 und 45) noch einmal mit dargestellt.

Während sich die drei Q-Zweige im PH noch mehr oder weniger gegenseitig überlagern (Bild 60a), trennen sie sich mit zunehmender Spin-Bahn-Aufspaltung allmählich auf, um letztendlich separate Positionen einzunehmen. Dabei bleibt der ^QQ-Zweig hinsichtlich Form und Intensität praktisch unverändert. Da er zudem auch noch definitionsgemäß bei



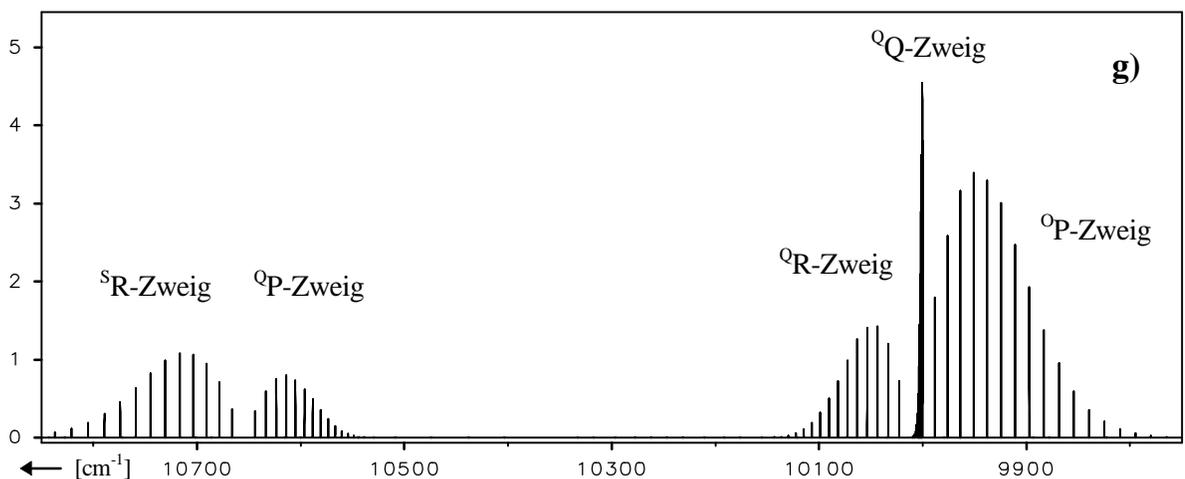
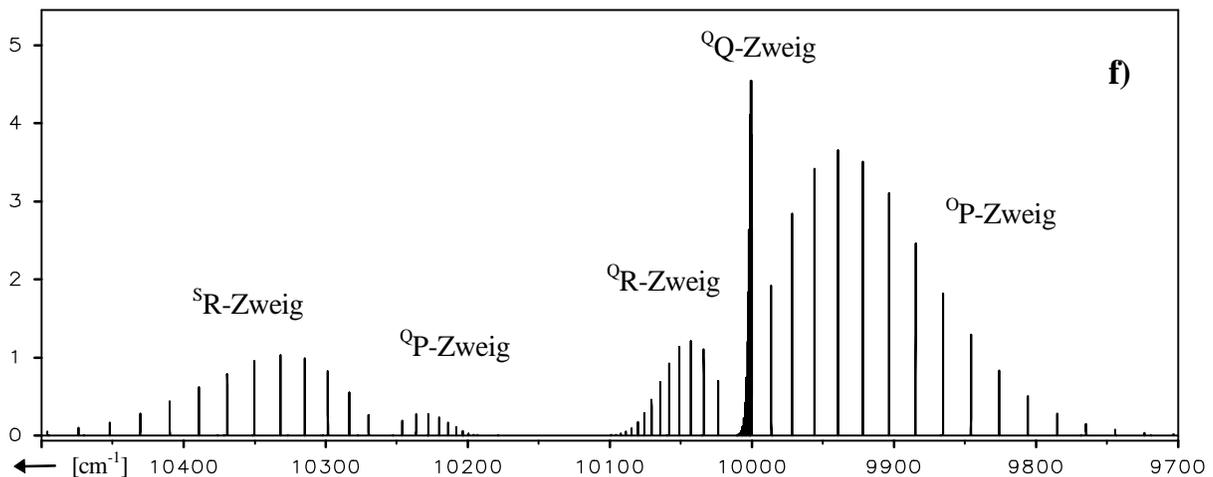
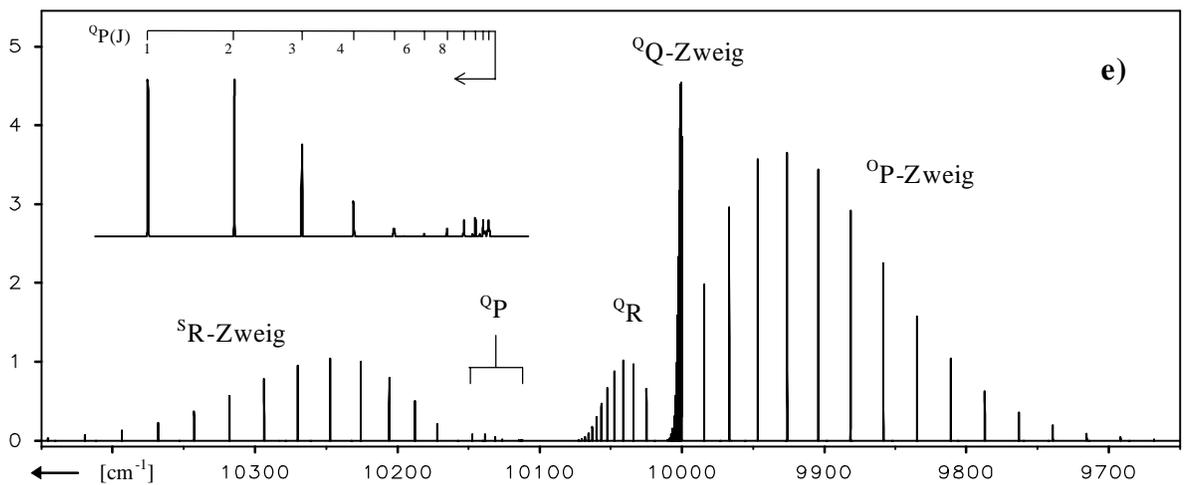


Bild 60: Simulation des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergangs (0-0 Bande) virtueller Hydridspektren

T_0 entspringt, bleibt seine absolute Lage ebenfalls konstant, womit er einen ausgezeichneten Bezugspunkt für Vergleiche der Spektren untereinander bietet. Demgegenüber scheint der ${}^Q\text{P}$ -Zweig ziemlich extremen Veränderungsprozessen unterworfen zu sein. Befindet er sich zunächst noch nahe des Ursprungs und verläuft mit steigendem J -Wert zu höheren Wellenzahlen, so wandert er vom PH zum SbH immer weiter in den UV-Bereich und überholt dabei auch den ${}^Q\text{R}$ -Zweig. Desweiteren bildet er zwischendurch einen Bandenkopf, um dann schließlich seine Vorzugsrichtung genau umzukehren. Hinsichtlich seiner relativen Intensität durchläuft er ein Minimum (Bild 60 d-e), zudem zeigt sich dabei eine Intensitätsanomalie innerhalb des Zweiges selbst. So ist die ${}^Q\text{P}(2)$ -Linie in Bild 60 d

überhaupt nicht mehr zu sehen, ist sie doch ca. hundertmal schwächer als ihre beiden Nachbarn. In Bild 60e setzt sich dieser Trend weiter fort, nur stellt hier die ${}^{\text{Q}}\text{P}(6)$ -Linie das Minimum dar. Dieses seltsame Verhalten, das sich in den folgenden Spektren wieder normalisiert, konnte leider in der Praxis noch nicht bestätigt werden, da das gemessene Spektrum des AsH die ersten drei ${}^{\text{Q}}\text{P}$ -Linien vermissen ließ.

Eine interessante Veränderung ergibt sich hinsichtlich der ${}^{\text{Q}}\text{R}(0)$ -Linie, die ja wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, nach Fall (c) in das R_0 -Signal des $\text{b}0^+ \rightarrow \text{X}_10^+$ Subsystems übergehen sollte, was ${}^{\text{S}}\text{R}(0)$ nach Fall (b) entspricht. Tatsächlich entfernt sie sich schnell vom ${}^{\text{Q}}\text{R}$ -Zweig, um bereits in Bild 60c an den ${}^{\text{S}}\text{R}$ -Zweig Anschluß zu finden. Diese Positionsveränderung ist allerdings nicht fließend sondern hängt damit zusammen, ab welcher Spin-Bahn-Aufspaltung man von dem Simulationsprogramm ${}^{\text{S}}\text{R}(0)$ anstatt ${}^{\text{Q}}\text{R}(0)$ berechnen läßt. Dabei kann es z.B. sinnvoll sein, den mit ansteigendem λ konträren Intensitätsverlauf beider Linien zu betrachten und die Grenze bei gleicher Linienstärke zu ziehen. Das von mir benutzte Simulationsprogramm hatte diesbezüglich den Richtwert $\lambda_0 = \text{B}_0$. Setzer et al. [139] schreiben das Rotationsniveau $J = 0$ in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung ebenfalls der F_1 -Komponente des $\text{X}^3\Sigma^-$ Grundzustands zu, sofern die Spin-Bahn-Kopplung die Rotationskonstante übersteigt. Das von ihnen gemessene SO-Spektrum des $\text{b}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-$ Übergangs bestätigt diese Aussage, indem es bei $\lambda_0 = 5,28 \text{ cm}^{-1}$ und $\text{B}_0 = 0,718 \text{ cm}^{-1}$ eine starke ${}^{\text{S}}\text{R}(0)$ -Linie erkennen läßt, während die ${}^{\text{Q}}\text{R}(0)$ -Linie fehlt.

Noch eine weitere Besonderheit hinsichtlich der Rotationskonstanten ist gut erkennbar. Die im AsH bereits einigermaßen gegeneinander abgegrenzten Übergänge $\text{b}0^+ \rightarrow \text{X}_21$ und $\text{b}0^+ \rightarrow \text{X}_10^+$ zeigen verschiedene Schattierungen, was auf die Tendenz $\text{B}_0(\text{X}_10^+) < \text{B}_0(\text{b}0^+) < \text{B}_0(\text{X}_21)$ hinweist. Mit weiterer Spin-Bahn-Kopplung nimmt der Schattierungseffekt aber in beiden Subsystemen ab, womit sich die Rotationskonstanten allmählich gegenseitig annähern.

Abschließend seien noch die Daten von den jeweiligen Simulationen zusammengefaßt:

	a) PH	b)	c)	d) AsH	e)	f)	g) SbH
B_0''	8,41236	8,21	7,8	7,20089	6,71	6,18	5,68441
D_0''	$4,414 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-4}$	$3,319 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,043 \times 10^{-4}$
λ_0	2,2091	8	30	58,8527	86	135	333,297
γ_0	-0,077	-0,11	-0,17	-0,2736	-0,26	-0,246	-0,232
B_0'	8,46274	8,260081	7,84836	7,24707	6,751602	6,21708	5,7175
D_0'	$4,34 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,264 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-4}$
μ_0 / μ_1	0,00	-0,06	-0,2	-0,4	-0,47	-0,53	-0,6

Tabelle 60: Konstanten der simulierten Spektren aus Bild 60

15. Zusammenfassung und Ausblick

Die spektroskopischen Untersuchungen (FTIR) zu dieser Arbeit wurden an den zum Sauerstoff isovalenten Halogeniden und Hydriden der Gruppe V vorgenommen, wobei das Interesse ausschließlich den tiefliegenden Elektronenniveaus $X^3\Sigma^-$, $b^1\Sigma^+$ und $a^1\Delta$ galt. Dabei gelang es, insgesamt vierzehn der $a2(^1\Delta) \rightarrow X_21(^3\Sigma^-)$ Übergänge erstmalig zu messen und auszuwerten und auf diese Weise Daten über die noch weitgehend unbekanntem $a2(^1\Delta)$ -Zustände zu erhalten. Die ebenfalls untersuchten $b0^+(^1\Sigma^+) \rightarrow X_21$, $X_10^+(^3\Sigma^-)$ Übergänge waren zwar für alle behandelten Moleküle zumindest teilweise bereits bekannt, allerdings glückte es in einigen Fällen (PCl, PI und AsBr) hochaufgelöste Spektren aufzunehmen und dadurch Zugang zu Rotationskonstanten zu bekommen. Speziell für AsI konnte über das extrem schwache $b0^+ \rightarrow X_21$ System außerdem die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustands bestimmt werden. Hinsichtlich der eigentlichen Auswertungen kamen Formalismen nach Kopplungsfall (b) und (c) zum Tragen, deren Güte für die jeweiligen Moleküle direkt verglichen wurde. Sehr hilfreich in diesem Zusammenhang war auch die für jedes hochaufgelöste Spektrum durchgeführte Simulation. Besonders die Hydride eigneten sich infolge ihrer recht großen Rotationskonstanten und damit verbundenen Auffächerung der Spektren besonders gut, um den fließenden Verlauf von Fall (b) zu Fall (c) mit zunehmender Spin-Bahn-Aufspaltung auch einmal optisch zu vermitteln. Zu diesem Zwecke wurden die Rotationskonstanten auch für imaginäre Hydridspektren extrapoliert und entsprechende Banden des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems simuliert (Kapitel 14).

Das Forschungspotential der V-VII Moleküle ist im Hinblick auf die angesprochenen tiefliegenden Elektronenzustände noch nicht erschöpft; zwar sind mittlerweile alle $b^1\Sigma^+$ Zustände bekannt, allerdings nur in einigen Fällen unter Hochauflösung gemessen worden. Besonders die Phosphorhalogenide stellen auch weiterhin ein interessantes Zielgebiet dar, da über den $a^1\Delta$ Zustand des PCl, PBr und PI doch keinerlei Informationen vorhanden sind. Außerdem bleibt noch die Frage nach der Feinstrukturkomponente X_21 des Grundzustands im PI zu klären.

Auch den spektroskopischen Informationsbedarf über die Hydride und Deuteride kann man noch nicht als ausreichend betrachten, obwohl alle tiefliegenden Elektronenniveaus hinsichtlich Schwingung und Rotation charakterisiert sind. Hier gilt es, die beobachtete Hyperfeinstruktur des $a^1\Delta$ -Zustands näher zu untersuchen und Übergänge vom $a^1\Delta$ -Zustand in höherliegende Elektronenniveaus zu finden, die kinetische Untersuchungen an den metastabilen Molekülen mittels LIF erlauben.

16. Literaturverzeichnis

- [1] K. P. Huber and G. Herzberg
Van Nostrand, Princeton (1979)
Constants of diatomic molecules
- [2] R.A. Young, Jay Blauer and R.D. Bower
J. Chem. Phys. **88** (1), 489-490 (1988)
An attempt to observe the $c^1\Pi-a^1\Delta$ transition in NF
- [3] J.M. Dyke, T.Keszthelyi, F. Lee, J.R. Low and R. Richter
J. Chem. Phys. **99** (9), 6360-6368 (1993)
Resonance enhanced multiphoton ionisation spectroscopy of the NF molecule
- [4] M. Bettendorff, R. Klotz and S. Peyerimhoff
Chem. Phys. **110**, 315-327 (1986)
The radicals NF and NCl: The radiative lifetimes of the $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ states
- [5] D.R. Yarkony
J. Chem. Phys. **86** (3), 1642-1643 (1986)
On the radiative lifetimes of the $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$ states in NCl
- [6] T.J. Pritt, D. Patel and R.D. Coombe
J. Mol. Spec. **87**, 401-415 (1981)
Visible and near-infrared electronic Transitions in NCl and NBr
- [7] A.C. Becker, J. Langen, H.M. Oberhoffer and U. Schurath
J. Chem. Phys. **84** (6), 2907-2915 (1986)
Spectra, lifetimes and kinetics of matrix-isolated NI $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$
- [8] A.E. Douglas and M. Frackowiak
Can. J. Phys. **40**, 832-849 (1962)
The electronic spectra of PF and PF^+
- [9] K.K. Yee, D.S. Liu and W.E. Jones
J. Mol. Spec. **35**, 153-157 (1970)
Vibrational analysis of the singulet systems of AsF
- [10] D.S. Liu, K.K. Yee and W.E. Jones
J. Mol. Spec. **38**, 512-523 (1971)
The rotational analysis of four singulett systems of AsF
- [11] A. Chatalic, N. Danon, D. Iacocca and G. Pannetier
J. Chim. Phys. **70**, 1600 (1973)
The $c^1\Pi-a^1\Delta$ and $c^1\Pi-b^1\Sigma^+$ emission spectra of AsF
- [12] G.D. Rochester
Phys. Rev. **51**, 486-490 (1937)
The band spectra of SbF and BiF
- [13] H.G. Howell and G.D. Rochester
Ph. Soc. **51**, 329-334 (1939)
The band spectrum of antimony fluoride

- [14] K.C. Abraham and M.M. Patel
J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **4**, 1398-1402 (1971)
 Fine structure analysis of the c_1 system of the SbF molecule
- [15] F. Prevot, R. Colin and W.E. Jones
J. Mol. Spec. **56**, 432-440 (1975)
 Rotational analysis of the ultraviolet bands of the antimony monofluoride molecule
- [16] R. Vasudev and W.E. Jones
J. Mol. Spec. **59**, 442-458 (1976)
 The near-ultraviolet and visible bands of antimony monofluoride
- [17] O. Shestakov and E.H. Fink
Chem. Phys. Lett. **229**, 273-278 (1994)
 The $a^1\Delta(a_2)$ state of BiF
- [18] H. Kruse, R. Winter, E.H. Fink, J. Wildt and F. Zabel
Chem. Phys. Lett. **93**, 475-479 (1982)
 $b^1\Sigma^+$ emissions from group V-VII diatomic molecules: $b_0^+ \rightarrow X_10^+$, X_21 emissions of SbBr
- [19] R. Winter, H. Kruse, E.H. Fink and J. Wildt
Chem. Phys. Lett. **102**, 404-408 (1983)
 $b^1\Sigma^+$ emissions from group V-VII diatomic molecules: $b_0^+ \rightarrow X_10^+$ emission of PI
- [20] J. Wildt, M. Bielefeld, E.H. Fink, R. Winter and F. Zabel
Bull. Soc. Chim. Belg. **92**, 523-524 (1983)
 Radiative lifetimes of the metastable $b^1\Sigma^+$ states of SO, SeO, PCl and PBr
- [21] R. Winter, H. Kruse, E.H. Wildt and F. Zabel
Chem. Phys. Lett. **111**, 100-104 (1984)
 $b^1\Sigma^+$ emissions from V-VII diatomic molecules: $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_10^+$, X_21 systems of AsCl and AsBr
- [22] R. Winter, H. Kruse, E.H. Wildt and F. Zabel
Chem. Phys. Lett. **104**, 383-388 (1984)
 $b^1\Sigma^+$ emissions from group V-VII diatomic molecules: $b^1\Sigma^+ \rightarrow X_10^+$, X_21 systems of AsI and SbI
- [23] M. Bielefeld, G. Elfers, E.H. Fink, H. Kruse, R. Winter and F. Zabel
J. Photochem. **25**, 419-438 (1984)
 $O_2(a^1\Delta_g)$ -sensitized chemiluminescence of the $a^1\Delta-X^3\Sigma^-$ and $b^1\Sigma^+-X^3\Sigma^-$ transitions of group VI-VI and group V-VII diatomic molecules
- [24] M. Beutel, K.D. Setzer, O. Shestakov and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **175**, 48-53 (1996)
 The $a^1\Delta(a_2)$ states of BiCl, BiBr and BiI
- [25] M. Beutel, K.D. Setzer and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **195**, 147-153 (1999)
 The $b^1\Sigma^+(b_0^+) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+ X_21)$ and $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X_21$ transitions of SbF, SbCl, SbBr and SbI
- [26] M. Beutel, K.D. Setzer and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **194**, 250-255 (1999)
 The $b^1\Sigma^+(b_0^+) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+ X_21)$ and $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X_21$ transitions of AsI
- [27] K.R. Leopold, K.M. Evenson and J.M. Brown
J. Chem. Phys. **85**, 324-330 (1986)
 Far infrared laser magnetic resonance detection of NH and ND ($a^1\Delta$)

- [28] F. Rohrer and F. Stuhl
J. Chem. Phys. **88** (8), 4788-4799 (1988)
 The 193 (and 248) nm photolysis of HN_3 : Formation and internal energy distributions of the NH ($a^1\Delta$, $b^1\Sigma^+$, $A^3\Pi$ and $c^1\Pi$) states
- [29] E. Quinones, J. Chen and P.J. Dagdigian
Chem. Phys. Lett. **174**, 65-69 (1990)
 Observation of NH ($X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$) from the $\text{H} + \text{NCO}$ reaction
- [30] W. Hack and T. Mill
J. Mol. Spec. **144**, 358-365 (1990)
 Spectroscopic constants of NH ($a^1\Delta$) from the $c^1\Pi$ ($v'=0$) - $a^1\Delta$ ($v''<4$) LIF-spectra
- [31] R.W. Randall, C. Chuang and M.I. Lester
Chem. Phys. Lett. **200**, 113-120 (1992)
 Electronic spectroscopy probe of NH ($c^1\Pi$, $a^1\Delta$) + Ar-complexes
- [32] W.J. Balfour and A.E. Douglas
Can. J. Phys. **46**, 2277-2280 (1968)
 The absorption spectrum of PH in the vacuum ultraviolet
- [33] P.B. Davies, D.K. Russel and B.A. Thrush
Chem. Phys. Lett. **36** (3), 280-282 (1975)
 Laser magnetic resonance spectra of the PH radical
- [34] P.B. Davies, D.K. Russell, D.R. Smith and B.A. Thrush
Can. J. Phys. **57**, 522-528 (1978)
 Analysis of the 118,6 μm laser magnetic resonance spectra of PH, $X^3\Sigma^-$ and $a^1\Delta$
- [35] P.F. Zittel and W.C. Lineberger
J. Chem. Phys. **65** (4), 1236-1242 (1976)
 Laser photoelectron spectrometry of PO^- , PH^- and PH_2^-
- [36] A. Gilles, J. Masanet and C. Vermeil
J. Photochem. **3**, 417-429 (1974)
 First observation of the $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ transition of NH and ND
- [37] G.D. Stefano, M. Lenzi, A. Margani and C. Nguyen Xuan
J. Chem. Phys. **68** (3), 959-963 (1978)
 The ($b^1\Sigma^+$) state of PH in the vacuum ultraviolet photolysis of phosphine
- [38] C. Nguyen Xuan, G.D. Stefano, M. Lenzi, A. Margani and A. Mele
Chem. Phys. Lett. **57** (2), 207-210 (1978)
 Radiative lifetime and collisional relaxation of PH ($b^1\Sigma^+$)
- [39] A.T. Droege and P.C. Engelking
J. Chem. Phys. **80** (12), 5926-5929 (1984)
 The $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ transition in PH: A measurement of the term energy, bond length and vibrational frequency of a phosphinidene metastable
- [40] M.N. Ashfold, R.N. Dixon and R.J. Sickland
Chem. Phys. Lett. **111** (3), 226-233 (1984)
 Multiphoton ionisation detection of PH (PD) radicals in their $b^1\Sigma^+$ electronic state

- [41] M. Arens and W. Richter
J. Chem. Phys. **93** (10), 7094-7095 (1990)
 Spectroscopic observation of the $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ transition of AsH
- [42] Alf Heimer
Zeitschrift für Physik **95**, 328-337 (1935)
 Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids
- [43] E. Hulthen and H. Neuhaus
Phys. Rev. **102**, 1415-1416 (1956)
 Magnetic hyperfine structure in bismuth hydride and deuteride
- [44] H. Neuhaus
Zeitschrift für Naturforschung **21a**, 2113-2114 (1966)
 Die Hyperfeinstruktur der BiH- und BiD-Banden
- [45] Alf Heimer
Zeitschrift für Physik **103**, 621-626 (1936)
 Über das Bandenspektrum des Wismutdeutrids
- [46] Shimauchi
Science of Light (Tokyo) **13**, 53 (1964)
 The absorption spectrum of BiBr in the ultraviolet region
- [47] M. Beutel, K.D. Setzer, O. Shestakov and E.H. Fink
Chem. Phys. Lett. **249**, 183-190 (1996)
 The $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions of PH and PD
- [48] M. Beutel, K.D. Setzer, O. Shestakov and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **178**, 165-171 (1996)
 The $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions of AsH and AsD
- [49] M. Beutel, K.D. Setzer, O. Shestakov and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **179**, 79-84 (1996)
 The $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X^3\Sigma^- (X_2)$ transitions of SbH and SbD
- [50] M. Bettendorff and S.D. Peyerimhoff
Chem. Phys **104**, 29-39 (1986)
 Potential energy curves for NCl
- [51] S.L. Miller and C.H. Townes
Phys. Rev. **90**, 537-541 (1953)
 The microwave absorption spectrum of $(O^{16})_2$ and $O^{16}O^{17}$
- [52] J.M. Brown, E.A. Colbourn, J.K. Watson and F.D. Wayne
J. Mol. Phys. **74**, 294-318 (1979)
 An effective Hamiltonian for diatomic molecules
- [53] F.D. Wayne and E.A. Colbourn
Mol. Phys. **34** (4), 1141-1155 (1977)
 Effective spin-spin interactions and singlet-triplet transition of open-shell diatomic molecules
- [54] L. Pauling and E.B. Wilson
 McGraw-Hill, New York (1935)
 Introduction to quantum mechanics

- [55] J.K. Watson
Can. J. Phys. **46**, 1637-1643 (1968)
Rotational line intensities in $^1\Sigma^- \rightarrow ^1\Sigma^-$ electronic transitions
- [56] V.P. Bellary and T.K. Balasubramanian
J. Mol. Spec. **126**, 436-442 (1987)
On the rotational intensity distribution in the $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$
magnetic dipole transition of oxygen molecule
- [57] M. Beutel
Diplomarbeit an der BUGH Wuppertal (1995)
Untersuchung der Elektronenzustände und Spektren von BiX-Radikalen (X = F, Cl, Br, I)
- [58] R. Colin, J. Devillers and F. Prevot
J. Mol. Spec. **44**, 230-235 (1972)
The $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ band system of PF
- [59] R. Colin
Can. J. Phys. **57**, 1051-1058 (1979)
The $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ band system of the PBr molecule
- [60] F. Prevot
Thesis, Universite Libre de Bruxelles (1974)
- [61] J.A. Coxon and M.A. Wickramaaratchi
J. Mol. Spec. **68**, 372-387 (1977)
Visible and near infrared emission spectra of PCl excited in the reaction of $\text{Ar}(^3P_{2,0})$ with PCl_3
- [62] T. Minowa, S. Saito and E. Hirota
J. Chem. Phys. **83** (10), 4939-4944 (1985)
The microwave spectrum of the PCl radical in the $X^3\Sigma^-$ state
- [63] H. Kanamori, C. Yamada, J.E. Butler, K. Kawaguchi and E. Hirota
J. Chem. Phys. **83** (10), 4945-4948 (1985)
Infrared diode laser spectroscopy of the PCl radical
- [64] N. Basco and K.K. Yee
Chem. Commun. 1146-1147 (1967)
Spectrum of the PCl free-radical
- [65] G. Tai and R.D. Verma
J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. **29**, 1381-1384 (1996)
A new electronic transition of the PCl molecule
- [66] Y. Zhao and D.W. Setser
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91** (18), 2979-2987 (1995)
Radiative lifetimes of $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$, $\text{PCl}(b^1\Sigma^+)$ and $\text{PBr}(b^1\Sigma^+)$
- [67] M.T. Nguyen
Mol. Phys. **59**, 547-557 (1986)
Ab initio calculations on low-lying electronic states of PX, PX^+ and PX^- species (X = H, F, Cl)
- [68] R. Colin, M. Herman and F. Prevot
Chem. Phys. Lett. **91** (3), 213-216 (1982)
The $b0^+ - X_10^+$ band system of the PI molecule

- [69] D.S. Liu
 J. Can. Phys. **50**, 1230 (1972)
 The $b_0^+-X_10^+$ and $b_0^+-X_21$ band systems of the AsF
- [70] A. Chatalic, N. Danon and G. Pannetier
 J. Chim. Phys. **71**, 243 (1974)
 The $X^3\Sigma^- (X_10^+, X_21)$ ground state of AsF
- [71] T.A. Rao and P.T. Rao
 Ind. J. Phys. **36**, 85-92 (1961)
 The emission spectra of SbF and BiF
- [72] C. Sivaji and P.T. Rao
 Curr. Sci. **18**, 432-433 (1969)
 Rotational analysis of the C_2 system of SbF
- [73] M.M. Patel and K.C. Abraham
 Ind. J. Pure & Applied Phys. **7**, 641-643 (1969)
 Vibrational analysis of ultraviolet bands of SbF
- [74] K.C. Abraham and M.M. Patel
 J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **3**, 1183-1185 (1970)
 Rotational analysis of C_3 system of the SbF molecule
- [75] K.C. Abraham and M.M. Patel
 J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **3**, 882-883 (1970)
 A new band system of the SbF molecule in the λ 4050-5450 Å region
- [76] R. Shanker and I.S. Singh
 Ind. J. Pure & Applied Phys. **10**, 395-397 (1972)
 Rotational structure of the C_3 system of SbF molecule
- [77] R. Shanker and I.S. Singh
 Curr. Sci. **13**, 341-342 (1971)
 Rotational analysis of the C_2 system of SbF Molecule
- [78] M. Chakravorty, K.C. Abraham and M.M. Patel
 J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **6**, 757-760 (1973)
 On the emission spectrum of molecular SbF
- [79] D.K. Wang, W.E. Jones, F. Prevot and R. Colin
 J. Mol. Spec. **49**, 377-387 (1974)
 The $b_0^+-X_21$ The $b_0^+-X_10^+$ bands of SbF
- [80] I. Boustani, S.N. Rai, H.P. Liebermann, A.B. Alekseyev, G. Hirsch and R.J. Buenker
 Chem. Phys. **177**, 45-52 (1993)
 Relativistic configuration interaction calculations of potential curves and radiative transition probabilities for the antimony fluoride molecule
- [81] I. Hudes
 Phys. Rev. **52**, 1256 (1937)
 The band spectrum of antimony chloride
- [82] W.F. Ferguson and I. Hudes
 Phys. Rev. **57**, 705-707 (1940)
 The band spectrum of antimony chloride

- [83] N. Basco and K.K. Yee
Spec. Lett. **1**(1), 19-22 (1968)
Spectrum of antimony chloride radical
- [84] M.N. Avasthi
Spec. Lett. **3**(10), 291-295 (1970)
Electronic spectrum of SbCl
- [85] N. Danon, A. Chatalic and G. Pannetier
C. R. Acad. Sc. Paris Serie C, **272**, 1411-1414 (1971)
Spectre d'absorption du monochlorure d'antimoine
- [86] A.G. Briggs and R.J. Kemp
J. Chem. Soc.: Far. Trans. 2, **68**, 1083-1087 (1972)
New electronic transitions of antimony monochloride
- [87] W. Balfour and R.S. Ram
J. Mol. Spec. **130**, 389-394 (1988)
A new electronic transition of antimony chloride in the visible region
- [88] N.L. Singh and M.N. Avasthi
Ind. J. Pure Appl. Phys. **1**, 197-198 (1963)
Emission spectrum of SbBr
- [89] N. Danon, A. Chatalic, P. Deschamps and G. Pannetier
C. R. Acad. Sc. Paris Serie C, **269**, 1249-1252 (1969)
Systemes de bandes floues de SbBr et SbI
- [90] M.N. Avasthi
Z. Naturforsch. **26 a**, 250-254 (1971)
Electronic spectra of antimony monobromide
- [91] M.N. Avasthi, A.K. Sharma and A.R. Sud
Z. Naturforsch. **30 a**, 695-696 (1975)
Electronic spectra of antimony monobromide
- [92] K.K. Das, A.B. Alekseyev, H.P. Liebermann, G. Hirsch and R.J. Buenker
Chem. Phys. **196**, 395-406 (1995)
Spin-orbit configuration interaction study of the electronic spectrum of antimony iodide
- [93] F. Morgan
Phys. Rev. **49**, 41-46 (1936)
Band spectra of BiBr, BiCl, BiF and BiI in absorption
- [94] O.N. Singh and B.P. Asthana
Spec. Lett. **8**, 101-111 (1975)
Precise vibrational analysis of b-x system of BiI
- [95] P.T. Rao
Ind. J. Phys. **23**, 379-386 (1949)
The emission spectrum of bismuth iodide
- [96] S.P. Singh
Ind. J. Pure & Appl. Phys. **6**, 445-446 (1968)
Emission spectrum of BiI molecule

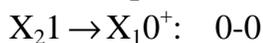
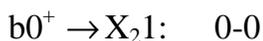
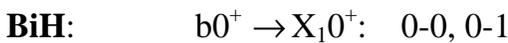
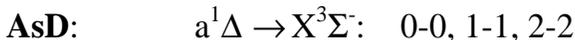
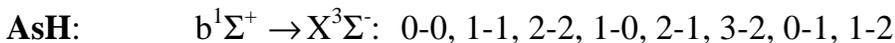
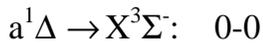
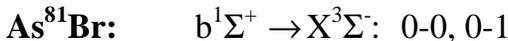
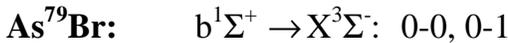
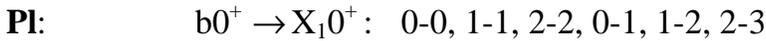
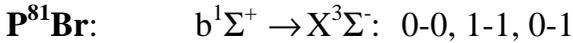
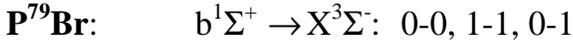
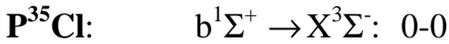
- [97] E.H. Fink, K.D. Setzeer, D.A. Ramsay and M. Vervloet
Chem. Phys. Lett. **179**, 95-102 (1991)
The $X_11-X_10^+$ electronic band systems of bismuth monohalides in the near infrared
- [98] A.B. Alekseyev, R.J. Buenker, H.P. Liebermann and G. Hirsch
Chem. Phys. **100**, 2989-3001 (1994)
Spin-orbit configuration interaction study of the potential energy curves and radiative lifetimes of the low-lying states of bismuth hydride
- [99] A.B. Alekseyev, K.K. Das, H.P. Liebermann, R.J. Buenker and G.Hirsch
Chem. Phys. **198**, 333-344 (1995)
Ab initio CI study of the electronic spectra of bismuth iodide employing relativistic effective core potentials
- [100] O. Shestakov, H. Demes, M. Beutel, K.D. Setzer and E.H. Fink
to be published
- [101] M. Ishaque and R.W. Pearse
Proc. Roy. Soc. A **173**, 265-277 (1939)
The λ 3400 bands of PH and PD
- [102] J. Rostas, D. Cossart and J.R. Bastien
Can. J. Phys. **52**, 1274-1287 (1974)
Rotational analysis of the PH and PD $A^3\Pi_1-X^3\Sigma^-$ band systems
- [103] H. Uehara and K. Hakuta
J. Chem. Phys. **74** (8), 4326-4329 (1981)
Laser magnetic resonance of the $v = 1 \leftarrow 0$ transition of the $PD(^3\Sigma^-)$ radical
- [104] N. Ohashi, K. Kawaguchi and E. Hirota
J. Mol. Spec. **103**, 337-349 (1984)
Far-infrared laser magnetic resonance spectra of the PH and PD radicals in $X^3\Sigma^-$
- [105] J.R. Anacona, P.B. Davies and P.A. Hamilton
Chem. Phys. Lett. **104**, 269-271 (1984)
Diode laser spectroscopy of the fundamental band of $PH(X^3\Sigma^-)$
- [106] R.S. Ram and P.F. Bernath
J. Mol. Spec. **122**, 275-281 (1987)
Infrared Fourier Transform spectroscopy of PH
- [107] T. Matsushita, C.M. Marian, R.Klotz and S.D. Peyerimhoff
Can. J. Phys. **65**, 155-164 (1987)
Potential-energy curves, zero-field splittings and radiative lifetimes for low-lying states of AsH
- [108] R.N. Dixon and H.M. Lamberton
J. Mol. Spec. **25**, 12-33 (1968)
The $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ band systems of AsH and AsD
- [109] K.D. Hensel, R.A. Hughes and J.M. Brown
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**(18), 2999-3004 (1995)
IR spectrum of the AsH radical in its $X^3\Sigma^-$ state, recorded by laser magnetic resonance
- [110] J.R. Anacona, P.B. Davies and S.A. Johnson
Mol. Phys. **56**(4), 989-993 (1985)
Infrared diode laser spectroscopy of the fundamental band of $AsH(X^3\Sigma^-)$

- [111] K. Kawaguchi and E. Hirota
J. Mol. Spec. **106**, 423-429 (1984)
 Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the AsH radical in $X^3\Sigma^-$
- [112] K. Balasubramanian and V. Nannegari
J. Mol. Spec. **138**, 482-496 (1989)
 Spectroscopic constants and potential energy curves for 16 electronic states of AsH
- [113] P. Bollmark and B. Lindgren
Chem. Phys. Lett. **1**, 480 (1967)
 Absorption spectra of SbH and SbD radicals
- [114] N. Basco, K.K. Yee
Spec. Lett. **1** (1), 13-15 (1968)
 Spectra of antimony hydride radicals
- [115] P. Bollmark and B. Lindgren
Physica Scripta **10**, 325-330 (1974)
 Rotational analysis of the spectra of SbH and SbD
- [116] P. Bollmark, B. Lindgren and U. Sassenberg
Physica Scripta **24**, 542-550 (1981)
 Absorption spectra of the SbH and SbD radicals in the vacuum ultraviolet region
- [117] V. Stackmann, K. Lipus and W. Urban
Mol. Phys. **80** (3), 635-645 (1993)
 The infrared laser magnetic resonance spectrum of SbH($X^3\Sigma^-$)
- [118] R.D. Urban, K. Essig and H. Jones
J. Chem. Phys. **99** (3), 1591-1596 (1993)
 The molecular parameters of the antimony monodeuteride radical from diode laser spectroscopy
- [119] K. Balasubramanian, N. Tanpipat and J.E. Bloor
J. Mol. Spec. **124**, 458-463 (1987)
 Spectroscopic properties of SbH
- [120] O. Shestakov, R. Gielen, A.M. Pravirov, K.D. Setzer and E.H. Fink
J. Mol. Spec. **191**, 199-205 (1998)
 LIF study of the $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ transitions of SbH and SbD
- [121] M.C. Abrams, S.P. Davis, M.L. Rao, R. Angleman and J.W. Brault
Atrophys. J. Suppl. **93**, 351-395 (1994)
- [122] A. Heimer and E. Hulthen
Nature **127**, 557 (1931)
- [123] E. Hulthen and A. Heimer
Ebenda **129**, 399 (1932)
- [124] M.A. Khan and Z.M. Khan
Proc. Phys. Soc. **88**, 211-215 (1966)
 Rotational analysis of bands of a new absorption system of BiH
- [125] B. Lindgren and C. Nilsson
J. Mol. Spec. **55**, 407-419 (1975)
 On the Spectra of BiH and BiD
- [126] E.H. Fink, K.D. Setzer, D.A. Ramsay and M. Vervloet
J. Mol. Spec. **142**, 108-116 (1990)
 High-resolution study of the A1- $X0^+$ emission system of bismuth hydride

- [127] K.D. Setzer, O. Shestakov and E.H. Fink
submitted for publication
- [128] A.M. Bopegedera, C.R. Brazier and P.F. Bernath
Chem. Phys. Lett. **162**, 301-305 (1989)
Diode laser spectroscopy of BiH and BiD
- [129] R.D. Urban, P. Polomsky and H. Jones
Chem. Phys. Lett. **181**, 485-490 (1991)
A reassessment of the ground-state infrared spectrum of BiH and BiD
- [130] H.G. Hedderich and P. Bernath
J. Mol. Spec. **158**, 170-176 (1993)
Infrared emission spectroscopy of Bismuth Monohydride and Bismuth Monodeuteride
- [131] K. Balasubramanian
Chem. Phys. Lett. **114**, 201-204 (1985)
Relativistic configuration interaction calculations of the low-lying states of BiH
- [132] K. Balasubramanian
J. Mol. Spec. **115**, 258-268 (1986)
Relativistic quantum calculations of spectroscopic properties of BiH
- [133] A.F. Ramos, N.C. Pyper and G.L. Malli
Phys. Rev. A, **38** (6), 2729-2738 (1988)
Relativistic effects in bonding and dipole moments for the diatomic hydrides
of the sixth-row heavy elements
- [134] O. Shestakov, K.D. Setzer and E.H. Fink
Submitted for publication
- [135] G.A. Dilabio and P.A. Christiansen
Chem. Phys. Lett. **277**, 473-477 (1997)
Low-lying 0^+ states of bismuth hydride
- [136] D. Boudjaadar, J. Brion, P. Chollet, G. Guelachvili and M. Vervloet
J. Mol. Spec. **119**, 352-366 (1986)
Infrared emission spectra of five $\Delta v = 1$ sequence bands of the free radical NH in its $X^3\Sigma^-$ state
- [137] C.R. Brazier, R.S. Ram and P.F. Bernath
J. Mol. Spec. **120**, 381-402 (1986)
Fourier transform spectroscopy of the $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ transition of NH
- [138] F.L. Whittaker
J. Phys. (B), **1**, 977-982 (1968)
The $c^1\Pi-b^1\Sigma^+$ band system of NH and ND
- [139] K.D. Setzer, E.H. Fink and D.A. Ramsay
J. Mol. Spec. **198**, 163-174 (1999)
High-resolution Fourier-Transform-study of the $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ and $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ transitions of SO

16. Rotationslinientabellen

Übersicht der hochaufgelösten Banden, die im Zuge dieser Arbeit gemessen und ausgewertet wurden:



Stellvertretend für jeden der insgesamt 18 in Hochauflösung gemessenen Elektronenübergänge werden im Folgenden die Rotationslinien der 0-0 Banden aufgeführt. Hinsichtlich der $a^1\Delta \rightarrow X^3\Sigma^-$ Übergänge von den Hydriden PH, PD, AsH, AsD, SbH und SbD sei auf die während dieser Arbeit veröffentlichten Artikel unserer Arbeitsgruppe verwiesen [47-49], in denen besagte Rotationslinien wiederzufinden sind. An der Messung bzw. Auswertung des $X_21 \rightarrow X_10^+$ Systems von BiH war ich nur indirekt beteiligt, daher erscheint es sinnvoller auch hier auf die in Kürze zu erwartende Publikation [127] hinzudeuten. Von den beiden Isotopen des Phosphor- und Arsenbromids werden die Tabellen für die etwas häufigeren Moleküle P⁷⁹Br und As⁷⁹Br wiedergegeben.

3-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma$ Systems von $P^{35}\text{Cl}$ ($\sigma = 3.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	$^S\text{R}(J)$	$^Q\text{R}(J)$	$^Q\text{P}(J)$
1	[12105.299] ^a	[12097.170]	[12103.747]
2	[12105.967]	12097.553(-36) * ^c	[12103.380]
3	[12106.703]	12097.958(-6)	[12103.083]
4	12107.508(6) ^b	12098.406(102) *	[12102.847]
5	12108.354(-1)	12098.663((49) *)	[12102.667]
6	12109.256(-3)	12098.909(7)	[12102.535]
7	12110.200(-3)	12099.188(15) *	[12102.445]
8	12111.187(1)	12099.439(6)	[12102.394]
9	12112.201(0)	12099.686(1)	[12102.375]
10	12113.246(-1)	12099.935(1)	[12102.386]
11	12114.317(-2)	12100.183(2)	[12102.425]
12	12115.415(0)	12100.430(0)	12102.487(-1)
13	12116.535(1)	12100.684(1)	12102.571(-2)
14	12117.673(-2)	12100.941(1)	12102.674(-7)
15	12118.839(4)	12101.205(2)	12102.806(-1)
16	12120.013(-1)	12101.476(3)	12102.953(0)
17	12121.210(-2)	12101.755(5)	12103.082(-35) *
18	12122.427(1)	12102.042(5)	12103.292(-7)
19	12123.656(-1)	12102.337(5)	12103.492(-6)
20	12124.902(-3)	12102.532(-106) *	12103.710(-2)
21	12126.167(-1)	12102.910(-44) *	12103.944(0)
22	12127.445(-2)	12103.116(-164) *	12104.191(1)
23	12128.741(0)	12103.618(2)	12104.453(1)
24	12130.047(-3)	-----	12104.731(2)
25	12131.372(-1)	12104.326(4)	12105.021(0)
26	12132.707(-4)	12104.697(5)	12105.327(-1)
27	12134.060(-3)	12105.075(1)	12105.649(-1)
28	12135.426(-4)	12105.470(3)	12105.981(-4)
29	12136.804(-5)	12105.876(4)	12106.335(0)
30	12138.203(-1)	12106.295(5)	12106.702(3)
31	12139.609(-3)	12106.726(7)	12107.076(-1)
32	12141.029(-4)	12107.163(3)	12107.468(-1)
33	12142.467(-1)	12107.618(4)	[12107.875]
34	12143.916(-1)	12108.083(3)	12108.295(-1)
35	12145.378(-1)	12108.561(2)	12108.728(-1)
36	12146.856(1)	12109.055(5)	12109.175(-1)
37	12148.336(-8)	12109.558(4)	12109.635(-4)
38	12149.840(-6)	12110.073(4)	12110.113(0)
39	12151.356(-6)	[12110.598]	12110.602(0)
40		12111.151(12) *	12111.102(-2)
41		12111.692(-1)	12111.618(-2)
42		12112.269(9)	12112.146(-3)
43		12112.848(8)	12112.687(-5)
44		12113.438(6)	[12113.248]
45		12114.043(6)	12113.817(-1)
46		12114.661(6)	[12114.402]
47		12115.354(67) *	12114.993(-5)
48		12115.931(0)	12115.604(-5)
49		12116.586(-2)	12116.228(-5)

^a Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte ^c Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt

^b Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

7-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma$ Systems von $P^{79}\text{Br}$ ($\sigma = 8.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

J	$^sR(J)$	$^oR(J)$	$^oP(J)$
1	11812.446(48) *	[11784.482]	[11811.404]
2	11812.755(0)	[11784.814]	[11811.108]
3	11813.134(-1)	[11785.147]	[11810.828]
4	11813.530(-1)	[11785.482]	[11810.565]
5	11813.945(2)	[11785.818]	[11810.319]
6	11814.373(1)	[11786.156]	[11810.089]
7	11814.818(1)	[11786.496]	[11809.876]
8	11815.278(-2)	[11786.837]	[11809.679]
9	11815.757(-1)	[11787.179]	[11809.498]
10	11816.251(-1)	[11787.524]	[11809.334]
11	11816.765(3) *	[11787.870]	[11809.185]
12	11817.287(-1)	[11788.219]	[11809.053]
13	11817.825(-5) *	[11788.570]	[11808.936]
14	11818.387(0)	[11788.923]	[11808.835]
15	11818.960(0)	[11789.279]	[11808.750]
16	11819.548(-1)	[11789.637]	[11808.680]
17	11820.152(0)	11790.000(2)	[11808.625]
18	11820.773(2)	11790.362(0)	[11808.585]
19	11821.403(-1)	11790.729(0)	[11808.560]
20	11822.052(0)	11791.099(0)	[11808.551]
21	11822.715(0)	11791.473(0)	[11808.555]
22	11823.391(-1)	11791.851(1)	[11808.574]
23	11824.084(0)	11792.232(1)	[11808.608]
24	11824.790(0)	11792.617(1)	11808.656(0)
25	11825.509(0)	11793.004(-1)	11808.719(1)
26	11826.242(0)	11793.398(0)	11808.798(4) *
27	11826.989(0)	11793.794(-1)	11808.885(2)
28	11827.749(0)	11794.197(0)	11808.985(0)
29	11828.523(0)	11794.603(0)	11809.102(0)
30	11829.310(0)	11795.012(-2)	11809.232(0)
31	11830.110(0)	11795.431(1)	11809.375(0)
32	11830.923(0)	11795.851(0)	11809.532(1)
33	11831.748(0)	11796.277(0)	11809.696(-4) *
34	11832.587(0)	11796.709(1)	11809.879(-2)
35	11833.438(0)	11797.145(-1)	11810.076(0)
36	11834.301(0)	11797.588(0)	11810.282(0)
37	11835.176(0)	11798.037(1)	11810.502(0)
38	11836.068(4) *	11798.490(0)	11810.733(0)
39	11836.967(3) *	11798.949 (-1)	11810.977(0)
40	11837.875(0)	11799.416(0)	11811.233(0)
41	11838.799(1)	11799.889(0)	11811.501(0)
42	11839.734(0)	11800.367(0)	11811.781(0)
43	11840.681(0)	11800.850(-2)	11812.072(0)
44	11841.639(0)	11801.342(0)	11812.377(1)
45	11842.609(0)	11801.840(0)	11812.693(2)
46	11843.590(0)	11802.344(0)	11813.017(0)
47	11844.585(3) *	11802.856(1)	11813.355(-1)
48	11845.585(0)	11803.373(0)	11813.704(0)
49	11846.600(0)	11803.898(0)	11814.065(0)
50	11847.626(0)	11804.430(0)	11814.437(0)
51	11848.662(-1)	11804.968(0)	[11814.820]
52	11849.710(0)	11805.515(0)	[11815.214]

53	11850.768(0)	11806.067(0)	11815.619(0)
54	11851.837(0)	11806.628(1)	11816.035(0)
55	11852.917(0)	11807.195(0)	11816.462(0)
56	11854.008(0)	11807.771(1)	11816.899(0)
57	11855.110(1)	11808.354(2)	11817.348(0)
58	11856.220(0)		[11817.808]
59	11857.343(0)		[11818.278]
60	11858.480(6) *		11818.758(-1)
61	11859.616(-1)		11819.249(0)
62	11860.770(0)		11819.752(0)
63	-----		11820.264(0)
64	11863.108(1)		[11820.787]
65	11864.290(-1)		11821.322(2)
66	11865.485(0)		11821.865(1)
67	11866.684(-5) *		11822.417(-1)
68	11867.904(1)		11822.983(1)
69	11869.127(0)		11823.557(0)
70	11870.484(123) *		11824.140(-2)
71	[11871.605]		11824.737(0)
72	[11872.858]		[11825.343]
73	11874.122(-1)		11825.955(-3)
74	11875.374(-22) *		11826.583(-1)
75	11876.681(0)		11827.222(2)
76			11827.867(1)

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
^j Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

3-Parameter-Fit der 0-0 Bande des a₂ → X₂1 Systems von BiH ($\sigma = 5.56 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$)

J	R _e (J)	R _f (J)	P _e (J)	P _f (J)
1	5461.20(-2)*	5461.20(2)*		
2	5471.45(-15)*	5471.45(-3)*		
3	5481.90(-11)*	5481.90(13)*	5409.80(8)*	5409.80(32)*
4	5492.20(-22)*	5492.20(18)*	5399.10(-44)*	5399.10(-4)*
5	5502.50(-34)*	5502.50(25)*	5389.70(29)*	5389.70(89)*
6	5513.20(-7)	5512.48(5)	5379.00(-33)*	5379.00(-51)*
7	5523.80(10)	5522.60(2)	5369.00(-31)*	5368.00(-19)*
8	5534.10(-2)	5532.60(-8)	5359.10(-26)*	5357.70(-22)*
9	5544.50(-3)	5542.72(-1)	5349.10(-37)*	5347.25(-42)*
10	5554.90(-2)	5552.73(0)	5339.72(6)*	5337.80(34)*
11	5565.27(-2)	5562.68(2)	5329.48(-45)*	5327.20(-9)*
12	5575.70(6)	5572.58(5)	5320.18(-9)*	5316.70(-46)*
13	5585.88(-9)	5582.38(5)	[5310.71]	[5307.08]
14	5596.20(-5)	5592.10(4)	[5301.24]	[5297.04]

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
 Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

5-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b^1S^+ @ X_10^+$ Systems von PI ($s = 7.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)

J	R(J)	P(J)	J	R(J)	P(J)
0	11151.5965(-19)		44	11171.4003(7)	11149.4251(7)
1	11151.8561(14)	11151.1148(20)	45	11172.0520(5)	11149.5846(6)
2	11152.1190(-11)	11150.8840(4)	46	11172.7126(3)	11149.7534(8)
3	11152.3939(-6)	11150.6626(-9)	47	11173.3825(5)	11149.9312(9)
4	11152.6768(-11)	11150.4522(-1)	48	11174.0610(3)	11150.1174(3)
5	11152.9703(-1)	11150.2494(-8)	49	11174.7487(4)	11150.3133(5)
6	11153.2718(-1)	11150.0570(-2)	50	11175.4448(0)	11150.5182(6)
7	11153.5819(-5)	11149.8728(-3)	51	11176.1506(4)	11150.7317(3)
8	11153.9014(-6)	11149.6978(-4)	52	11176.8645(0)	11150.9548(5)
9	11154.2299(-6)	11149.5321(-2)	53	11177.5875(-1)	11151.1863(3)
10	11154.5678(-3)	11149.3749(-5)	54	11178.3210(13)	11151.4274(5)
11	11154.9141(-6)	11149.2275(-1)	55	11179.0562(-45)*	11151.6767(0)
12	11155.2701(-3)	11149.0885(-3)	56	11179.8099(-6)	11151.9353(-2)
13	11155.6350(0)	11148.9588(-2)	57	11180.5690(-3)	11152.2034(0)
14	11156.0086(-1)	11148.8373(-11)	58	11181.3374(5)	11152.4802(-1)
15	11156.3914(0)	11148.7259(-8)	59	11182.1113(-20)	11152.7659(-3)
16	11156.7830(-1)	11148.6234(-7)	60	11182.8981(-6)	11153.0610(-1)
17	11157.1835(-2)	11148.5301(-5)	61	11183.6919(-9)	11153.3643(-7)
18	11157.5937(2)	11148.4447(-15)	62	11184.4957(-2)	11153.6771(-7)
19	11158.0122(-1)	11148.3694(-13)	63	11185.3084(6)	11153.9991(-6)
20	11158.4400(1)	[11148.3043]	64	11186.1277(-8)	11154.3307(2)
21	11158.8767(0)	[11148.2470]	65	11186.9571(-10)	11154.6698(-6)
22	11159.3225(1)	[11148.1987]	66	11187.7962(-3)	11155.0189(-3)
23	11159.7773(2)	[11148.1594]	67	11188.6428(-10)	11155.3762(-9)
24	11160.2410(1)	[11148.1292]	68	11189.4983(-15)	11155.7429(-9)
25	11160.7138(3)	[11148.1080]	69	11190.3632(-15)	11156.1186(-10)
26	11161.1954(2)	[11148.0959]	70	11191.2382(-2)	11156.5038(-5)
27	11161.6863(3)	[11148.0929]	71	11192.1193(-16)	11156.8974(-6)
28	11162.1861(5)	[11148.0989]	72	11193.0111(-11)	11157.2993(-14)
29	11162.6947(4)	[11148.1139]	73	11193.9118(-6)	11157.7116(-8)
30	11163.2122(4)	11148.1353(-27)*	74	11194.8217(5)	11158.1331(1)
31	11163.7392(7)	11148.1660(-51)*	75	11195.7371(-18)	11158.5619(-6)
32	11164.2747(7)	11148.2073(-60)*	76	11196.6653(-1)	11159.0027(17)
33	11164.8191(5)	11148.2573(-72)*	77	11197.6008(2)	11159.4487(1)
34	11165.3727(6)	11148.3163(-84)*	78	11198.5456(9)	11159.9043(-6)
35	11165.9352(6)	11148.3936(-4)	79	11199.4992(17)	11160.3699(-4)
36	11166.5068(8)	11148.4730(7)	80	11200.4600(10)	11160.8440(-6)
37	11167.0867(3)	11148.5611(14)	81	11201.4293(0)	11161.3285(6)
38	11167.6764(7)	11148.6575(14)	82	11202.4144(60)*	11161.8215(15)
39	11168.2747(7)	11148.7630(14)	83	11203.3968(7)	11162.3203(-8)
40	11168.8818(5)	11148.8774(13)	84	11204.3941(14)	11162.8309(-3)
41	11169.4981(7)	11149.0004(8)	85	11205.3983(4)	11163.3515(14)
42	11170.1231(6)	11149.1332(11)	86		11163.8937(157)*
43	11170.7572(6)	11149.2742(5)	87		11164.4154(7)

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

5-Param.-Fit der 0-0 Bande des $b^1S^+ @ X_1^0+$ Systems von $As^{79}Br$ ($s = 1.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	R(J)	P(J)	J	R(J)	P(J)
0	[12320.4108]		52	12335.0651(0)	[12317.2123]
1	[12320.5856]	[12320.0738]	53	12335.4578(1)	[12317.2673]
2	12320.7613(-33)	[12319.9116]	54	12335.8536(-10)	[12317.3266]
3	12320.9469(-9)	[12319.7537]	55	12336.2554(-2)	12317.3874(-28)
4	12321.1341(-12)	[12319.6000]	56	12336.6605(-3)	12317.4567(-14)
5	12321.3253(-16)	[12319.4505]	57	12337.0704(1)	12317.5271(-32)
6	12321.5223(-4)	[12319.3052]	58	12337.4834(-4)	12317.6058(-10)
7	12321.7230(2)	[12319.1641]	59	12337.9009(-6)	12317.6866(-10)
8	12321.9248(-23)	[12319.0273]	60	12338.3222(-12)	12317.7720(-8)
9	12322.1341(-15)	[12318.8947]	61	12338.7485(-10)	12317.8622(-1)
10	12322.3475(-8)	[12318.7663]	62	12339.1790(-8)	12317.9569(8)
11	12322.5642(-9)	[12318.6421]	63	12339.6157(16)	12318.0553(11)
12	12322.7839(-24)	[12318.5222]	64	12340.0522(-5)	12318.1579(12)
13	12323.0116(0)	[12318.4065]	65	12340.4949(-7)	12318.2652(17)
14	12323.2409(-1)	[12318.2950]	66	12340.9420(-5)	12318.3761(14)
15	12323.4747(0)	[12318.1878]	67	12341.3937(1)	12318.4917(15)
16	12323.7132(6)	[12318.0848]	68	12341.8483(-6)	12318.6116(16)
17	12323.9561(15)	12317.957(-29)*	69	12342.3080(-4)	12318.7353(12)
18	12324.2015(6)	12317.862(-29)*	70	12342.7718(-3)	12318.8636(10)
19	12324.4529(15)	12317.772(-29)*	71	12343.2393(-5)	12318.9961(6)
20	12324.7070(10)	12317.687(-29)*	72	12343.7114(-4)	12319.1321(-6)
21	12324.9664(15)	12317.606(-28)*	73	12344.1882(2)	12319.2738(-5)
22	12325.2293(14)	12317.527(-29)*	74	12344.6679(-5)	12319.4204(1)
23	12325.4955(3)	[12317.4826]	75	12345.1496(-32)	12319.5781(76)*
24	12325.7677(11)	[12317.4135]	76	12345.6402(-14)	12319.7274(22)
25	12326.0430(8)	[12317.3487]	77	12346.1354(10)	12319.8878(37)
26	12326.3233(13)	[12317.2882]	78	12346.6301(-13)	12320.0495(20)
27	12326.6065(6)	[12317.2319]	79	12347.1333(6)	12320.2173(20)
28	12326.8950(9)	[12317.1798]	80	12347.6389(8)	12320.3870(-4)
29	12327.1873(8)	[12317.1320]	81	12348.1472(-4)	12320.5630(-8)
30	12327.4838(8)	[12317.0885]	82	12348.6602(-12)	12320.7446(-1)
31	12327.7845(7)	[12317.0492]	83	12349.1768(-25)	12320.9280(-19)
32	12328.0890(3)	[12317.0142]	84	12349.7012(-2)	12321.1179(-17)
33	12328.3981(3)	[12316.9835]	85	12350.2261(-15)	12321.3110(-26)
34	12328.7120(9)	[12316.9570]	86	12350.7529(-52)*	12321.5095(-25)
35	12329.0291(5)	[12316.9348]	87	12351.2944(16)	
36	12329.3511(8)	[12316.9169]	88	12351.8312(-3)	
37	12329.6768(7)	[12316.9032]	89	12352.3772(26)	
38	12330.0063(2)	[12316.8939]	90	12352.9206(-11)	
39	12330.3407(4)	[12316.8887]	91	12353.4737(7)	
40	12330.6792(6)	[12316.8879]	92	12354.0277(-9)	
41	12331.0214(2)	[12316.8914]	93	12354.5907(24)	
42	12331.3688(8)	[12316.8991]	94	12355.1561(39)	
43	12331.7191(3)	[12316.9111]	95	12355.7209(6)	
44	12332.0746(6)	[12316.9274]	96	12356.2912(-13)	
45	12332.4328(-4)	[12316.9480]	97	[12356.8689]	
46	12332.7966(-1)	[12316.9729]	98	12357.4515(19)	
47	12333.1648(5)	[12317.0020]	99	[12358.0343]	
48	12333.5366(5)	[12317.0355]	100	12358.6282(48)*	
49	12333.9126(6)	[12317.0732]	101	12359.2172(7)	
50	12334.2929(7)	[12317.1153]	102	12359.8112(-27)	
51	12334.6763(-3)	[12317.1617]			

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

3-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems von PH ($\sigma = 1.64 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	$^sR(J)$	$^oQ(J)$	$^oP(J)$	$^oP(J)$
1	14397.107(2)	14344.807(-1)	14346.346(1)	14296.951(-1)
2	14431.354(2)	14345.009(-1)	[14346.785]	14263.111(1)
3	14465.495(0)	14345.312(-1)	14347.174(0)	14229.574(0)
4	14499.616(-1)	14345.717(-1)	[14347.616]	14196.264(1)
5	14533.728(3)	14346.224(-1)	14348.136(0)	14163.173(0)
6	14567.810(2)	14346.822(-15)*	14348.748(1)	14130.312(-2)
7	[14601.851]	14347.550(-2)	14349.452(-1)	14097.703(0)
8	[14635.838]	14348.372(-1)	14350.259(0)	14065.360(-2)
9	[14669.750]	14349.301(-1)	14351.171(4)	14033.300(-11)*
10	[14703.568]	[14350.340]	[14352.179]	[14001.570]
11	[14737.274]	[14351.488]	[14353.298]	[13970.164]
12	[14770.849]	[14352.748]	[14354.525]	[13939.114]
13	[14804.274]	[14354.124]	[14355.863]	[13908.443]
14	[14837.530]	[14355.616]	[14357.314]	[13878.175]

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

9-Param.-Fit der 0-0 Bande des $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Systems von AsH ($\sigma = 1.30 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	$^sR(J)$	$^oR(J)$	$^oQ(J)$	$^oP(J)$	$^oP(J)$
0		[14211.7149]			
1	14333.3490(-12)	14222.2749(9)	14197.3157(13)	[14289.8797]	14178.8044(8)
2	14355.2815(-4)	14229.6680(4)	14197.4999(9)	[14282.8572]	14157.2423(-7)
3	14379.5487(4)	14234.8733(-2)	14197.7771(7)	[14278.2086]	14133.5323(-15)
4	14405.3536(8)	14238.660(-14)*	14198.1473(5)	14275.1533(5)	14108.4718(-19)
5	14432.1603(9)	14241.5884(-12)	14198.6111(3)	14273.1691(-3)	14082.5979(-19)
6	14459.6262(5)	14243.9491(-2)	14199.1693(0)	14271.9332(11)	14056.2542(-14)
7	14487.5318(1)	14245.9590(1)	14199.8227(-3)	14271.2353(-7)	14029.6627(-5)
8	14515.7303(-6)	14247.7513(2)	14200.5724(-5)	14270.9514(7)	14002.9714(6)
9	14544.1217(-8)	14249.4168(31)	14201.4194(-8)	14270.9852(-54)*	13976.2834(16)
10	14572.6315(-14)	14251.0045(-22)	14202.3653(-8)	14271.2979(-3)	13949.6742(23)
11	14601.2082(11)	[14252.5727]	14203.4112(-8)	[14271.8337]	13923.2018(24)
12	14629.812(11)*	[14254.1428]	14204.5594(-2)	[14272.5693]	13896.9115(5)
13	[14658.3797]	[14255.7403]	14205.8103(-1)	[14273.4850]	13870.8422(-34)
14	[14686.9127]	[14257.3833]	4207.1680(16)	[14274.5664]	13845.0277(-93)*

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt
Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

5-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b0^+ \rightarrow X_10^+$ Systems von BiH ($\sigma = 1.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	R(J)	P(J)
0	21288.7826(13)	
1	21299.5096(13)	21268.2258(7)
2	21310.5290(11)	21258.4056(4)
3	21321.8350(8)	21248.8962(-1)
4	21333.4219(4)	21239.7014(-6)
5	21345.2833(1)	21230.8245(-10)
6	21357.4123(-3)	21222.2683(-13)
7	21369.8019(-6)	21214.0356(-14)
8	21382.4445(-8)	21206.1281(-14)
9	21395.3320(-10)	21198.5480(-10)
10	21408.4565(-6)	21191.2960(-6)
11	21421.8087(-5)	21184.3734(3)
12	21435.3800(2)	21177.7803(11)
13	21449.1597(2)	21171.5165(17)
14	21463.1390(7)	21165.5817(20)
15	21477.3058(1)	21159.9748(17)
16	21491.6548(35)*	21154.6940(0)
17	21506.1589(-48)*	21149.7381(-28)
18		21145.1044(-74)*

Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen

3-Parameter-Fit der 0-0 Bande des $b0^+ \rightarrow X_21$ Systems von BiH ($\sigma = 3.38 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

J	R(J)	Q(J)	P(J)
1	[16362.530]	[16341.716]	[16331.245]
2	[16373.077]	[16341.929]	[16320.952]
3	[16383.676]	[16342.248]	[16310.735]
4	16394.322(3)	16342.746(74)*	[16300.596]
5	16404.997(-6)	16343.203(3)	16290.542(1)
6	16415.719(-2)	16343.833(2)	16280.572(-2)
7	16426.467(1)	16344.562(-1)	16270.700(1)
8	16437.240(6)	16345.390(-3)	16260.918(0)
9	16448.013(-5)	16346.319(-1)	16251.237(1)
10	16458.814(3)	16347.342(-1)	16241.653(-2)
11	16469.604(-2)	16348.456(-1)	16232.179(1)
12	16480.429(32)*	16349.658(0)	16222.811(1)
13		16350.954(7)	16213.549(-1)
14		16352.295(-21)*	16204.404(0)
15		16353.758(-6)	16195.376(4)*
16		16355.289(3)	

Wellenzahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte Linien mit einem Stern wurden im Fit nicht berücksichtigt Ziffern in runden Klammern sind die obs. - calc. Differenzen in Einheiten auf die letzte Nachkommastelle bezogen