

**Hochauflösende  
Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie:  
Elektronenübergänge der zweiatomigen  
Radikale  $\text{As}_2$ ,  $\text{Sb}_2$  und  $\text{TeF}$**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt dem Fachbereich 9 - Naturwissenschaften II  
der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

von

**Christian Uibel**

Dezember 1999



*Die vorliegende Arbeit widme ich meinen Eltern und Großeltern, deren großzügiger Unterstützung ich dieses Studium verdanke.*



Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 1996 bis Dezember 1999 an der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal im Fachbereich 9 bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. H. Fink erstellt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. H. Fink für die interessante Themenstellung, seine Betreuung während der Anfertigung der Arbeit sowie viele anregende Diskussionen.

Allen Kollegen und Freunden gilt, insoweit sie zum Erstellen der Arbeit beigetragen haben, mein Dank für die mir gewährte Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.



## Abstract

Electronic states and spectra of the medium-weight diatomic radicals  $\text{As}_2$ ,  $\text{Sb}_2$ , and  $\text{TeF}$  have been studied by means of high-resolution Fourier-transform emission spectroscopy. Whereas for lighter radicals, in the limits of Hund's cases a and b, transitions from low-lying electronically excited states to the ground states often are forbidden by spin and/or orbital selection rules, for heavier molecules spin-orbit mixing of the states leads to weakening of the selection rules and transitions to the ground states are feasible. Furthermore, the energies of the excited states decrease such that the transitions show up in the near-infrared spectral range which is especially well suited for high-resolution Fourier-transform spectrometry. In the present work, the main interest lied on the detailed examination of metastable states, such as the  $A^3\Sigma_u^+$  states of the group Va dimers, which due to their long lifetimes are of potential interest for many chemical and physical processes. As transitions from metastable states usually are very weak, they can be found only by using special excitation techniques and extremely sensitive detectors. Formation and excitation of the radicals took place in an evacuated fast-flow system, either by a high-voltage or microwave discharge of the evaporated metal, by chemical reactions or by energy-transfer processes using  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  molecules as energy carriers.

The main topic of the present work was the detailed study of the  $\text{As}_2$  molecule in order to understand some hitherto unknown emissions in the near-infrared range. In order to obtain a maximum of information about all low-lying states of  $\text{As}_2$ , the entire emission spectrum below  $32000\text{ cm}^{-1}$  has been measured at high resolution. Analyses of 15 different band systems has yielded highly accurate vibrational and rotational constants for 12 electronic states. Description of the states by a Hund's case c formalism was found to be the most appropriate way to analyse the spectra. In the course of this work, nine new transitions involving six new states could be characterized.

In the case of  $\text{Sb}_2$ , besides first measurements of the  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ ,  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  and  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$  transitions by Fourier-transform spectroscopy, the two new systems  $C0_g^\pm \rightarrow A1_u$  and  $C0_g^\pm \rightarrow a_11_u$  were found in the near-infrared region. Analysis of a high resolution spectrum of a band of the  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$  transition, for the first time has yielded rotational constants of the  $a_11_u$  state.

The results of the present studies of the low-lying states of  $\text{As}_2$  and  $\text{Sb}_2$  have opened the possibility of an extensive comparison of the electronic states and spectra of all 15 group Va dimers.

In the case of  $\text{TeF}$ , the previously postulated  $A_1\ 1/2 \rightarrow X_2\ 1/2$  transition in the near-infrared region has been found and analysed. In addition, excitation of high vibrational levels of the  $A_2\ 3/2$  state allowed measurements of more bands of the  $A_2\ 3/2 \rightarrow X_1\ 3/2$  transition and thus to improve the accuracy of the already known vibrational and rotational constants. Knowledge of the ground state components  $X_1\ 3/2$  and  $X_2\ 1/2$  enabled a safe assignment of the  $B\ 1/2$  state by the  $B\ 1/2 \rightarrow X_2\ 1/2$  and  $B\ 1/2 \rightarrow X_1\ 3/2$  transitions. Unfortunately the emissions were too weak to obtain high resolution spectra. The extraordinarily high  $\Lambda$ -splitting of the  $A_2\ 3/2$  state has been examined for several vibrational levels. Calculated data being made available by Bunker and co-workers show the A state to be mostly  $^4\Sigma^-$  in nature instead of  $^2\Pi$  as hitherto assumed in the literature.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1	Elektronenzustände.....	3
2.2	Intensitäten, Übergangsmomente und Auswahlregeln.....	8
2.3	Elektronische Übergänge.....	10
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b> .....	<b>21</b>
3.1	Experimenteller Aufbau: Anregungs- und Nachweissystem.....	21
3.2	Erzeugung der Radikale.....	23
3.3	Kalibrierung.....	28
<b>4</b>	<b>Die zweiatomigen Radikale der V. Hauptgruppe</b> .....	<b>29</b>
4.1	Das As <sub>2</sub> .....	29
4.1.1	Literaturüberblick.....	29
4.1.2	Zur Gliederung der Auswertung.....	31
4.1.3	Die Übergänge $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , $c^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ und $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ .....	32
4.1.4	Die Übergänge $D^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ und $D^1\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ .....	45
4.1.5	Die Übergänge $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ .....	53
4.1.6	Die Systeme im Roten: Die Übergänge $f^3\Pi_g \rightarrow e^3\Delta_u$ und $D^1\Pi_g \rightarrow A'^1\Sigma_u^-$ .....	58
4.1.7	Nicht klassifizierte Systeme.....	69
4.1.8	Übersicht der untersuchten Zustände und Übergänge.....	70
4.2	Das Sb <sub>2</sub> .....	91
4.2.1	Literaturübersicht.....	91
4.2.2	Zur Gliederung der Auswertung.....	91
4.2.3	Die Übergänge $A^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ und $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ .....	92
4.2.4	Die Übergänge $C^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ und $C^3\Pi_g \rightarrow A^3\Delta_u$ .....	97
4.2.5	Der Übergang $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ .....	102
4.2.6	Die spektroskopischen Konstanten aller untersuchter Zustände des Sb <sub>2</sub> .....	104
4.3	Vergleichende Übersicht über die Radikale der V. Hauptgruppe.....	108

<b>5</b>	<b>Das TeF.....</b>	<b>111</b>
5.1	Literaturübersicht .....	111
5.2	Zur Auswertung.....	111
5.3	Der Übergang $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ .....	112
5.4	Der Übergang $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .....	121
5.5	Die Übergänge $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ bzw. $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .....	124
5.6	Übersicht der untersuchten Zustände und Übergänge.....	126
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>136</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>138</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>140</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>150</b>
	Anhang A : Tabellenverzeichnis.....	150
	Anhang B : Abbildungsverzeichnis .....	152
	Anhang C : Isotopenverteilung.....	155
	Anhang D : Linienpositionen aus Rotationsanalysen.....	156

# 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Spektroskopie, die die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschreibt, durch ständig verbesserte und verfeinerte Möglichkeiten bei der Aufnahme, Messung und Auswertung von Spektren zu einem tragenden Pfeiler bei der Bestimmung des Atom- und Molekülaufbaus, der Untersuchung von Reaktionsverläufen und der Identifizierung unbekannter Substanzgemische entwickelt.

Gerade was die Auswertung betrifft, ist man dank der enormen Fortschritte im Bereich der elektronischen Datenverarbeitung in der Lage, auch eine große Menge von Daten schnell zu bearbeiten. Damit hat die Spektroskopie in manchen Bereichen die „klassischen“ naßchemischen Verfahren weitgehend verdrängt.

Ausgehend von den jeweils leichtesten Vertretern unter den Hauptgruppenelementen stellte man seit den dreißiger Jahren systematische Untersuchungen an praktisch allen zweiatomigen Kombinationen aller Elemente an. Während man bei den leichteren Molekülen bereits mit Monochromatoren hochaufgelöste Spektren, die sich zu Rotationsanalysen eigneten, aufnehmen konnte, wurde mit zunehmender Molekülmasse und damit kleiner werdenden Rotationskonstanten eine Auflösung der Linien immer schwerer und schließlich unmöglich. Da man Prismen und Gitter aus technischen Gründen nicht weiter verbessern konnte, mußte man sich andere physikalische Methoden zur Erhöhung der spektralen Auflösung zunutze machen.

Auf diese Weise entwickelte man die Fourier-Transform-Spektroskopie, die auf der Registrierung von Spektren als Interferogramme (sog. Zeitdomäne) beruht. Die erhaltenen Interferogramme lassen sich mittels einer von Fourier entwickelten mathematischen Transformation in ein wellenlängenabhängiges Spektrum (sog. Frequenzdomäne) umrechnen und entsprechend auf einem Bildschirm ausgeben. Als Hauptvorteile dieser Methode sind der Verzicht auf dispergierende Elemente wie Prismen oder Gitter sowie die momentane Aussage über den gesamten zu untersuchenden Spektralbereich zu nennen. Die Nachweisempfindlichkeit ist dank der Verwendung von unzerlegter Strahlung entsprechend hoch. Somit ist man in der Lage, Rotationslinien bis zur Dopplerverbreiterung aufzulösen.

Parallel zur Entwicklung der Spektrometer schritt auch die stetige Verbesserung von Detektoren voran, so daß inzwischen neben den lange bekannten Detektoren für den UV-Bereich auch sehr empfindliche Infrarot-Detektoren aus Halbleitermaterialien verbreitet sind.

Ziel der Arbeitsgruppe ist es seit langem, tiefliegende metastabile Zustände zwei- und dreiatomiger Moleküle zu untersuchen, da Zustände im Energiebereich von 1-2 eV in chemischen und photochemischen Reaktionen angeregt oder für die Untersuchung zustandsspezifischer Reaktionen genutzt werden können.

Als ein gutes Beispiel eignen sich die vielfältigen Reaktionen des Singulett-Sauerstoffs ( $^1\Delta_g$ ) aus dem Bereich der Photochemie bzw. der Organischen Chemie, die von Wasserman und Murray zusammengetragen wurden [1].

Die in der vorliegenden Arbeit angewandte hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) ermöglichte sehr genaue Messungen von Elektronenübergängen niedrigliegender Zustände mittelschwerer bis schwerer Radikale, die bisher selten bzw. noch nicht untersucht wurden. Thematisch wird an die Untersuchung der bismuthaltigen Dimeren der V. Hauptgruppe ( $\text{Bi}_2$  -  $\text{BiN}$ ) sowie des  $\text{Sb}_2$  angeknüpft, deren  $a^3\Sigma_u^+(a_11_u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(XO_g^+)$ -Übergänge vor einigen Jahren in unserem Arbeitskreis gefunden wurden [2]-[7]. Diese Übergänge entsprechen nach dem Formalismus des Hundschen Kopplungsfalls c den *Vegard-Kaplan-Banden* des  $\text{N}_2$  [8]-[10], deren Pendant beim  $\text{As}_2$  ( $c^3\Sigma_u^+(c_11_u) \rightarrow X^1\Sigma_g^+(XO_g^+)$ ) seit langem bekannt ist [11].

Bei ersten Untersuchungen des  $\text{As}_2$  wurde im Bereich von  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ein neues Bandensystem gefunden, welches sich nicht in das bisher bekannte Energieschema des  $\text{As}_2$  nach Perdigon et al. [12] einordnen ließ.

Zusammen mit dem Auffinden einiger schwacher Subbanden im Bereich des intensiven Übergangs  $a^3\Sigma^-_u(0^+_u) \rightarrow X^1\Sigma^+_g(0^+_g)$  sowie bislang völlig unbekannter Übergänge im infraroten Bereich resultierte daraus der Bedarf an einer erneuten systematischen Analyse der Emissionen des  $\text{As}_2$ . Ziel sollte es sein, durch hochauflösende FT-IR-Spektroskopie sowohl zu genaueren Rotations- und Schwingungskonstanten als auch zu einer eindeutigen Identifizierung aller unbekanntes sowie offensichtlich falsch klassifizierten Übergänge zu gelangen. Daneben sollte Ergebnissen aus parallel durchgeführten Messungen mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) eine unterstützende Rolle zukommen.

Als zusätzliche Motivation diente auch der Umstand, daß bei den leichten Molekülen  $\text{N}_2$  und  $\text{P}_2$  praktisch keine voll erlaubten Übergänge aus niedrigliegenden Zuständen in den Grundzustand bekannt sind, während sie beim schweren Homologen  $\text{Bi}_2$  aufgrund veränderter Auswahlregeln sehr wohl beobachtet werden. Daher stellte sich nun die Frage, wie sich die mittelschweren Homologen  $\text{As}_2$  und  $\text{Sb}_2$  verhalten würden.

Beim  $\text{Sb}_2$  sollte der Bereich von  $3000\text{-}30000 \text{ cm}^{-1}$  auf bekannte und noch unbekannte Emissionen hin untersucht werden, um zu einem abgerundeten Bild aller homologen Radikale aus Atomen der V. Hauptgruppe bezüglich der energetischen Lage ihrer Elektronenzustände zu gelangen und bestehende Wissenslücken zu schließen.

Beim  $\text{TeF}$  sollte der postulierte  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ -Übergang gefunden und wenn möglich zugeordnet werden. Dabei sollte auch erörtert werden, ob es sich beim Zustand A um einen  $^4\Sigma$ - oder einen  $^2\Pi$ -Zustand handelt. Ebenso galt es, im UV-Bereich Emissionen aus einem höherliegenden Zustand  $B^2\Sigma_{1/2}$  in die beiden Grundzustandskomponenten zu untersuchen und möglichst zu einer eindeutigen Zuordnung zu gelangen, um auf diese Weise Unstimmigkeiten in älterer Literatur zu beseitigen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektronenzustände

Die allgemeine Nomenklatur von Molekülzuständen orientiert sich an den entsprechenden Termsymbolen der Atomzustände:

$$^{2S+1}L_J$$

Hierbei steht die Quantenzahl  $L$  für den Bahndrehimpuls, der die Bezeichnung des elektronischen Zustands bestimmt ( $L = 0 \Rightarrow S$ ,  $L = 1 \Rightarrow P$ ,  $L = 2 \Rightarrow D$ , ...). In die Multiplizität  $2S + 1$  geht die Quantenzahl  $S$  des Gesamtspins ein, und der Gesamtdrehimpuls  $J$  wird nach der Russell-Saunders-Kopplung aus  $L$  und  $S$  gebildet. Bei Molekülen koppeln die Projektionen von  $L$  und  $S$  auf die Molekülachse ( $\Lambda$  und  $\Sigma$ ) zu  $\Omega$ . Zur Klassifizierung der Molekülzustände werden in Analogie zu den Atomzuständen die Werte von  $\Lambda$  herangezogen ( $\Lambda = 0 \Rightarrow \Sigma$ ,  $\Lambda = 1 \Rightarrow \Pi$ , ...). Die „+/-“-Symmetrie ergibt sich für  $\Sigma$ -Zustände aus der Betrachtung der elektronischen Eigenfunktionen bei der Spiegelung an einer Ebene durch die Molekülachse, wobei bei gleichgebliebenem Vorzeichen eine „+“- und bei geändertem Vorzeichen eine „-“-Symmetrie vorliegt.

Bei homonuklearen Molekülen findet man ein weiteres, von der Symmetriebetrachtung abgeleitetes Unterscheidungsmerkmal: die Parität. Führt man im Schwerpunkt des Moleküls (Mittelpunkt der Molekülachse) die Symmetrieoperation Inversion durch und betrachtet die Wellenfunktionen der Orbitale, so ist die Parität bei unverändertem Vorzeichen  $g$  (= gerade), ansonsten ist sie  $u$  (= ungerade). Die Parität der Gesamtwellenfunktion ergibt sich aus der Verknüpfung der Einzelparitäten nach  $g \cdot g = g$ ,  $u \cdot g = u$  und  $u \cdot u = g$ .

Zur Ermittlung des jeweiligen Termsymbols ist es notwendig, die verschiedenen Hundschen Kopplungsfälle zu berücksichtigen. Die durch sie getroffene Einteilung in leichte (Fall a und b) und schwere Moleküle (Fall c) ist deshalb sinnvoll, weil die Masse der Teilchen einen ziemlich großen Einfluß auf die physikalischen Konstanten des Moleküls wie zum Beispiel das Trägheitsmoment hat. Dies äußert sich in einer verstärkten Wechselwirkung des Bahndrehimpulses  $L$  mit dem Spin  $S$  zu Lasten der Wechselwirkung mit der Molekülachse. Dadurch sind  $\Lambda$  und  $\Sigma$  beim Kopplungsfall c nicht definiert, sondern  $\Omega$  wird eine „gute“ Quantenzahl. So spalten die Zustände mit  $S \geq 1$  in ihre  $\Omega$ -Komponenten auf, die quasi als eigene Zustände betrachtet werden können.

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega_{g/u}}^{+/-} \rightarrow \Omega_{g/u}^{+/-}$$

Fall a und b  $\rightarrow$  Fall c

Bei der Untersuchung von  $As_2$  beobachtet man diese Aufspaltung bei  $^3\Sigma^-$ ,  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Delta$  und  $^3\Pi$ . Die Bezeichnungen der Zustände müssen entsprechend geändert werden, um die Übergänge eindeutig zu bezeichnen, wie Tab. 1 zeigt. Da die Hundschen Kopplungsfälle als Grenzfälle zu betrachten sind und der Übergang zwischen ihnen fließend ist, wird der Betrachtung der im Periodensystem im Mittelbereich einer Hauptgruppe stehenden Atome und Moleküle besonderes Interesse zuteil. Dort sollte man am ehesten den Übergang von Fall b nach c beobachten können.

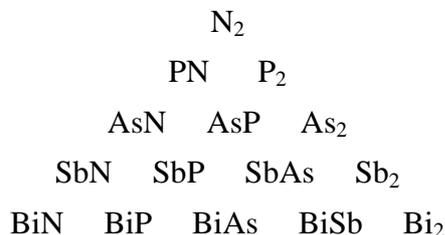
In der Tat findet man beim  $\text{As}_2$  ein ausgeprägtes Verhalten in Richtung des Falls c, wie anhand der Aufspaltung des  $^3\Sigma^-$  ( $167 \text{ cm}^{-1}$ ) und des  $^3\Sigma^+$ -Zustands ( $161 \text{ cm}^{-1}$ ) belegt wird.

Zur einfacheren Bezeichnung werden die Zustände - was vor allem beim Fall c zu einer eindeutigen Unterscheidbarkeit unerlässlich ist - mit Buchstaben versehen, und zwar mit X für den Grundzustand und alphabetisch steigend für die angeregten Zustände. Bei gleicher Multiplizität wie im Grundzustand verwendet man große, bei unterschiedlicher kleiner Buchstaben. Zur Beschreibung von Molekülzuständen nach Fall c findet man auch eine andere Nomenklatur, die nur die  $\Omega$ -Komponenten berücksichtigt. Dort werden die angeregten Zustände mit gleichem Wert für  $\Omega$  wie der Grundzustand mit Großbuchstaben und die übrigen Zustände mit Kleinbuchstaben bezeichnet. Weil sich beide Systeme nicht zur Deckung bringen lassen, wird in dieser Arbeit die Nomenklatur nach Fall b angewendet. Um die Tab. 1 übersichtlich zu halten, wurde bewußt auf die Verwendung von Buchstaben verzichtet, da historisch bedingt gleichartige Zustände in verschiedenen Molekülen unterschiedliche Bezeichnungen besitzen, wie aus Abb. 71 leicht zu ersehen ist. Die Gründe hierfür sind, daß einige tiefliegende Zustände erst später gefunden wurden und daß die Nomenklatur geändert bzw. ergänzt wurde [13]. Angesichts der seit über 30 Jahren etablierten Benennung der Zustände beim  $\text{As}_2$  wird im weiteren von einer systematischen Neuordnung abgesehen. Lediglich der mit „d“ bezeichnete Zustand wird in Übereinstimmung mit [14] in „D“ umbenannt, nachdem er - entgegen früherer Annahmen, es handle sich um einen  $^3\Pi_g$ -Zustand - eindeutig als  $^1\Pi_g$ -Zustand identifiziert worden ist. Die Problematik der Benennung von Zuständen bei  $\text{As}_2$  wird in Kapitel 4.1.1 ausführlich behandelt.

**Tab. 1:** Bezeichnung der Molekülzustände bei verschiedenen Kopplungsfällen.

Bezeichnung nach Fall a und b $\text{N}_2, \text{P}_2, \text{As}_2$	$\Lambda$	S	Bezeichnung nach Fall c $\text{As}_2, \text{Sb}_2, \text{Bi}_2$
$^1\Sigma_g^+(0_g^+)$	0	0	$0_g^+$
$^3\Sigma_u^-(1_u^\pm, 0_u^+)$	0	1	$1_u^\pm, 0_u^+$
$^3\Sigma_u^+(1_u^\pm, 0_u^-)$	0	1	$1_u^\pm, 0_u^-$
$^3\Pi_g(0_g^+, 0_g^-, 1_g^\pm, 2_g^\pm)$	1	1	$0_g^+, 0_g^-, 1_g^\pm, 2_g^\pm$
$^3\Delta_u(1_u^\pm, 2_u^\pm, 3_u^\pm)$	2	1	$1_u^\pm, 2_u^\pm, 3_u^\pm$

Das Stickstoffmolekül steht an der Spitze einer aus insgesamt 15 zweiatomigen Radikalen der V. Hauptgruppe gebildeten Pyramide:



Wie die Abb. 1 am Beispiel des  $\text{N}_2$  stellvertretend für diese Gruppe von Radikalen zeigt, besitzen alle Moleküle eine Dreifachbindung, die durch Paarung der Valenzelektronen entsteht. Dabei werden die energieärmsten Molekülorbitale besetzt. Für das isovalente  $\text{As}_2$  ergibt sich bei einer  $4s^2 4p^3$ -Besetzung der äußeren Schale der As-Atome dementsprechend eine Grundzustandskonfiguration von  $4\sigma_s^2 4\sigma_s^{*2} 4\sigma_p^2 4\pi_x^2 4\pi_y^2$ .

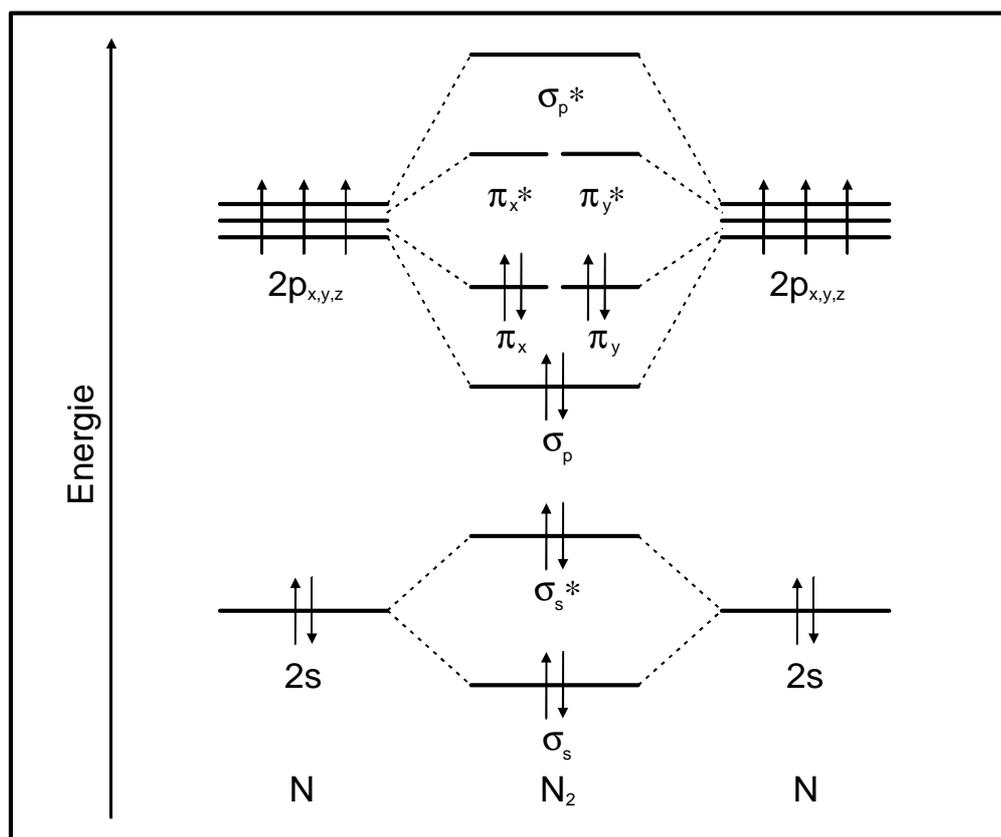
Um die Symmetrieeigenschaften der einzelnen Molekülorbitale mit in den Ausdruck zu bringen, kann man auch  $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 4\sigma_g^2 4\pi_u^4$  schreiben.

Alle Molekülzustände lassen sich durch Kombination verschiedener Atomzustände generieren, wie Tab. 2 an einigen Beispielen zeigt:

**Tab. 2:** Molekülzustände mit den korrespondierenden Atomzuständen.

Molekülzustände	Atomzustände
$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+$	$^4S + ^4S$
$^3\Sigma_u^+, ^3\Pi_g, ^3\Delta_g, ^5\Sigma_g^+$	$^4S + ^2D$
$^3\Sigma_u^-, ^3\Pi_g$	$^4S + ^2P$
$^1\Pi_g, ^3\Pi_g$	$^2D + ^2D$

Hieran zeigt sich, daß einige Molekülzustände nicht einer einzigen Kombination aus Atomzuständen zuzuordnen sind, sondern sich vielmehr aus den Beiträgen mehrerer Kombinationen zusammensetzen [15].



**Abb. 1:** Die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Molekülorbitale des  $N_2$ -Moleküls.

Trägt man den Energieverlauf der Zustände in Abhängigkeit vom Kernabstand auf, erhält man Potentialkurven, wie am Beispiel des Stickstoffs gezeigt werden soll.

In Abb. 2 werden lediglich die Potentialkurven derjenigen Zustände dargestellt, die bis dato auch experimentell gefunden wurden. Aus diesem Grund bleibt beispielsweise der Zustand  $A'^5\Sigma_g^+$  unerwähnt, weil über ihn nur Daten aus Prädissoziationen in den Zuständen  $a^1\Pi_g$  und  $B^3\Pi_g$  abgeleitet worden waren [13].

Für den Vergleich mit der Situation im  $\text{As}_2$  spielt dieser Umstand keine Rolle, weil hier bisher ebenfalls kein  $^5\Sigma_g^+$ -Zustand gefunden oder aus theoretischen Berechnungen als stabil vorausgesagt worden ist<sup>1</sup>.

Die Elektronenkonfigurationen der einzelnen Zustände sind Tab. 64 zu entnehmen.

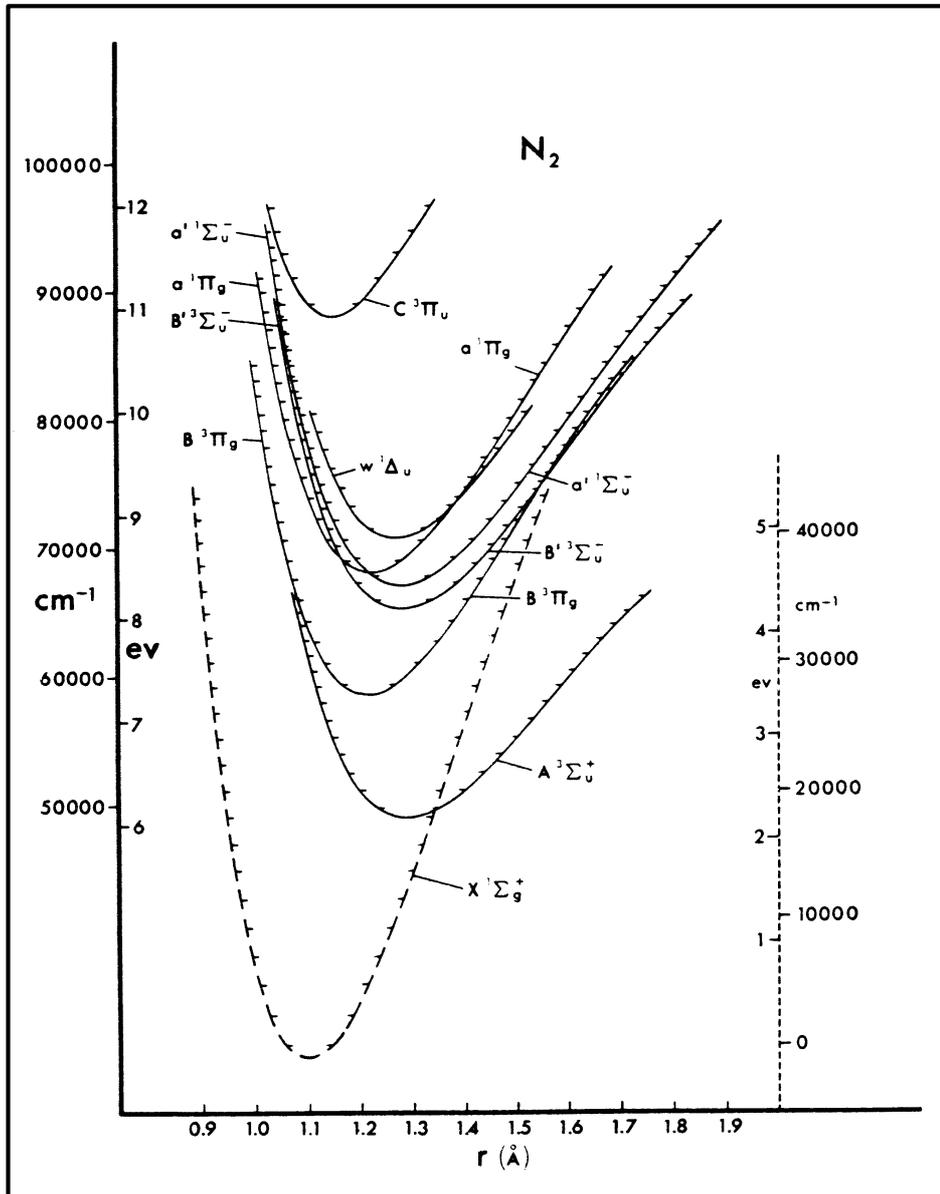


Abb. 2: Potentialkurven des  $\text{N}_2$  nach Benesch et al. [21].

<sup>1</sup> Balasubramanian [15] und andere Theoretiker [17]-[20] berechneten bisher nur die Potentialkurven einiger Singulett- und Tripletzustände. Die Ergebnisse werden teilweise mit fehlerhaft zugeordneten experimentellen Werten verglichen, zu denen sie vielfach große Differenzen aufweisen, so daß sie als nur eingeschränkt nutzbar anzusehen sind.

Betrachtet man die Bildung von Molekülorbitalen aus Atomorbitalen im TeF, so beobachtet man eine ungerade Anzahl an Elektronen. Damit besitzt das Teilchen im Gegensatz zu den Molekülen der V. Hauptgruppe ein ungepaartes Elektron, wie aus Abb. 3 hervorgeht.

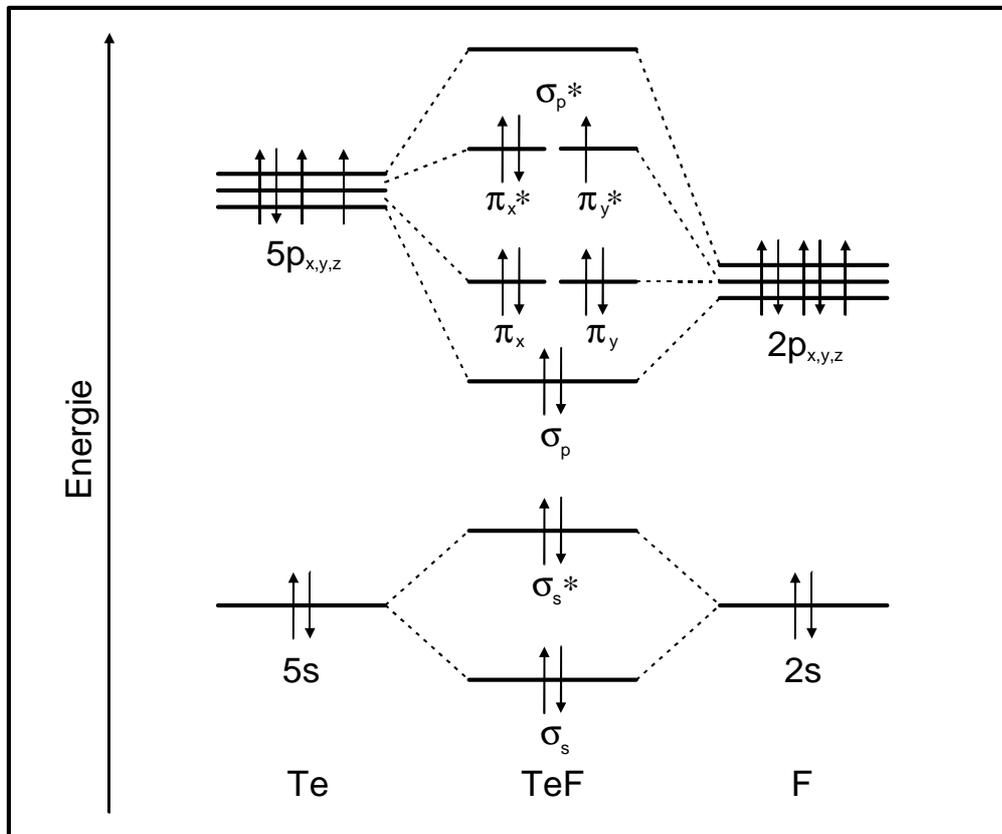


Abb. 3: Die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Molekülorbitale des TeF.

Die energetische Lage der Atom- und Molekülorbitale zueinander ist der Einfachheit halber quasi analog zu Abb. 1 dargestellt. Dies entspricht zwar nicht der Realität, aber es reicht zur Verdeutlichung der Elektronenverteilung in den Molekülorbitalen völlig aus.

## 2.2 Intensitäten, Übergangsmomente und Auswahlregeln

Die Intensität eines Übergangs in Emission gibt die Menge an emittierter Energie pro Sekunde an. Sie setzt sich als Produkt aus dem Einsteinkoeffizienten für Emission  $A_{UL}$ , der Anzahl der Atome  $N_U$  im angeregten Zustand und der Energie jedes Lichtquants, die der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{UL}$  proportional ist, zusammen:

$$(Gl. 1) \quad I_{UL}^{em.} = N_U \cdot A_{UL} \cdot hc\tilde{\nu}_{UL}$$

Da bei elektrischer Dipolstrahlung die Beziehung

$$(Gl. 2) \quad A_{UL} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{UL}^3}{3h} |\mathbf{R}_{UL}|^2 \text{ gilt,}$$

ist die Intensität bei Emission der 4. Potenz der Wellenzahl proportional:

$$(Gl. 3) \quad I_{UL}^{em.} \propto \tilde{\nu}_{UL}^4 |\mathbf{R}_{UL}|^2.$$

Der Term  $|\mathbf{R}_{UL}|^2$  gibt die Linienstärke  $S_{UL}$  an:

$$(Gl. 4) \quad S_{UL} = |\mathbf{R}_{UL}|^2.$$

Das Übergangsmoment

$$(Gl. 5) \quad \mathbf{R}_{UL} = \int \Psi_L^* \mathbf{M}_e \Psi_U d\tau$$

ist durch die Eigenfunktionen  $\Psi_U$  und  $\Psi_L$  und den Operator des elektrischen Dipolmoments bestimmt.

Bei 2-atomigen Molekülen setzt sich die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit  $A_{L,v'',J''}^{U,v',J'}$  der Emission analog der Gleichung für die Energieanteile

$$(Gl. 6) \quad E^{ges} = E^{el} \cdot E^{vib} \cdot E^{rot}$$

zusammen nach

$$(Gl. 7) \quad A_{L,v'',J''}^{U,v',J'} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{UL}^3}{3h} |\mathbf{R}_{UL}^e|^2 \cdot q_{v',v''} \cdot \frac{S_{J'J''}}{2J'+1},$$

mit  $q_{v',v''} = \text{Franck-Condon-Faktor}$  und  $S_{J'J''} = \text{Hönl-London-Faktor}$ .

Für diese Faktoren gelten folgende Summenregeln:

$$\sum_{v'} q_{v',v''} = \sum_{v''} q_{v',v''} = 1 \text{ sowie } \sum_{J''} S_{J',J''} = 2J'+1. \quad (\text{Gl. 8})$$

Experimentell erhält man die Einsteinkoeffizienten aus Messungen von Lebensdauern, mit denen sie über die Beziehung

$$\tau = \frac{1}{\sum A_{UL}} \quad (\text{Gl. 9})$$

verknüpft sind.

Betrachtet man verschiedene Schwingungsbanden eines Übergangs, so richtet sich ihre Intensität nach der Lage der Potentialkurven beider beteiligten Zustände: Nach dem Franck-Condon-Prinzip besitzt der vom Potentialminimum vertikal nach oben gehende Übergang die größte Übergangswahrscheinlichkeit. Wellenmechanisch betrachtet besitzen die Schwingungsniveaus mit der größten gemeinsamen Überlappung ihrer Wellenfunktionen auch die höchste Übergangswahrscheinlichkeit und damit die größte Intensität. Da elektronische Anregungen in der Regel eine Bindungsschwächung zur Folge haben, sind die Potentialkurven angeregter Zustände meist nach rechts zu größeren Kernabständen hin verschoben, was sich auch auf die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden auswirkt.

Mit Hilfe sogenannter Auswahlregeln lassen sich erlaubte Übergänge vorhersagen.

Generell gelten für elektrische Dipolstrahlung die Auswahlregeln  $\Delta J=0, \pm 1$  sowie  $+\leftrightarrow -$ , für homonukleare Moleküle gilt außerdem  $g \leftrightarrow u$ :

**Tab. 3:** Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung.

generell	Fall a	Fall b	Fall c
$\Delta J=0, \pm 1$	$\Delta \Lambda=0, \pm 1$	$\Delta \Lambda=0, \pm 1$	$\Delta \Omega=0, \pm 1$
$+\leftrightarrow -$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$	
$+\leftrightarrow +, -\leftrightarrow -$	$\Delta \Sigma=0$		
$g \leftrightarrow u$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-$
$g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$	$0^+ \leftrightarrow 0^-$
	$\Delta \Omega=0, \pm 1$	$\Delta N=0, \pm 1$	$\Delta J=0, \pm 1$ für $\Delta \Omega \neq 0$
	$\Delta J \neq 0$ für $\Omega=0 \rightarrow \Omega=0$	$\Delta N \neq 0$ für $\Lambda=0 \rightarrow \Lambda=0$	$\Delta J=\pm 1$ für $\Delta \Omega=0$

Daneben treten auch für elektrische Dipolstrahlung verbotene Übergänge auf, wie z. B. die Übergänge  $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g$  beim  $N_2$  (*Lyman-Birge-Hopfield-Banden*) [22] und  $A^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g$  beim  $P_2$  [23]+[24].

In den vorgenannten Fällen handelt es sich um magnetische Dipolstrahlung, für die abweichend folgende Auswahlregeln gelten:  $+\leftrightarrow +, -\leftrightarrow -, g \leftrightarrow g$  und  $u \leftrightarrow u$ .

Die Übergangswahrscheinlichkeit der magnetischen Dipolstrahlung liegt um etwa fünf Zehnerpotenzen niedriger als die voll erlaubter elektrischer Dipolstrahlung, daher erscheinen diese Übergänge entsprechend schwächer im Spektrum.

## 2.3 Elektronische Übergänge

Die in dieser Arbeit beobachteten Emissionen ergeben sich aus den Übergängen zwischen Energieniveaus elektronischer Zustände. Allgemein werden die Schwingungen der einzelnen Schwingungsniveaus  $v$  eines Elektronenzustands nach dem Modell des anharmonischen Oszillators durch die Reihenentwicklung

$$(Gl. 10) \quad G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 \dots$$

beschrieben. Hierbei ist  $v$  die Schwingungsquantenzahl und  $\omega_e$  die Schwingungskonstante des harmonischen Oszillators.  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$  und alle weiteren Konstanten werden als anharmonische Korrekturglieder bezeichnet, wobei die Reihe in der Praxis meist nach dem 2. Glied abgebrochen wird.

Die Schwingungskonstante  $\omega_e$  leitet sich aus der Beziehung

$$(Gl. 11) \quad \omega_e = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

mit  $k$  = Kraftkonstante und  $\mu$  = reduzierter Masse ab.

Die Energien  $T(v)$  eines Elektronenzustands lassen sich über

$$(Gl. 12) \quad T(v) = T_e + G(v)$$

mit  $T_e$  = Elektronenterm bestimmen.

Die Schwingungsbanden zwischen zwei Elektronenzuständen werden durch Differenzbildung der Energien des oberen und unteren Zustands ermittelt:

$$(Gl. 13) \quad \tilde{\nu}_{v'v''} = T_2(v') - T_1(v'')$$

Bei höherer Auflösung einer Schwingungsbande wird die Rotationsstruktur in Form getrennt erscheinender Linien sichtbar. Die Rotationstermenergien  $F(J)$  folgen im einfachsten Fall dem Formalismus zur Beschreibung eines nichtstarrten Rotators:

$$(Gl. 14) \quad F_v(J) = T_v + B_v \cdot J(J+1) - D_v \cdot (J(J+1))^2 + H_v \cdot (J(J+1))^3 \dots,$$

wobei auch in diesem Fall in der Regel nach dem 2. Glied abgebrochen wird und nur die Rotationskonstante  $B$  sowie die Zentrifugaldehnungskonstante  $D$  berücksichtigt werden. Infolge der aus Schwingungen im Molekül resultierenden kleinen Änderungen des Kernabstands besteht ein Zusammenhang zwischen dem Schwingungsniveau einerseits und der Rotationskonstante mit ihrem Korrekturterm, wie in folgenden Gleichungen dargestellt wird:

$$(Gl. 15) \quad B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) + \gamma_e (v + 1/2)^3 - \dots$$

$$(Gl. 16) \quad D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) + \dots$$

Zwischen dem Wert von  $B_e$  und  $\alpha_e$  sowie  $D_e$  und  $\beta_e$  liegt etwa ein Faktor von 1000, da der Einfluß der Schwingung auf den Kernabstand absolut gesehen recht gering ist.

Generell findet man drei *Zweige* genannte Gruppen von Rotationslinien, die wie folgt mit  $F(J)$  in Beziehung stehen:

$$v_P = F'(J) - F''(J+1) : \text{P-Zweig} \quad (\Delta J = -1) \quad (\text{Gl. 17})$$

$$v_Q = F'(J) - F''(J) : \text{Q-Zweig} \quad (\Delta J = 0) \quad (\text{Gl. 18})$$

$$v_R = F'(J+1) - F''(J) : \text{R-Zweig} \quad (\Delta J = +1) \quad (\text{Gl. 19})$$

Der genaue Formalismus zur Erklärung der Rotationsstruktur hängt von der Betrachtung des jeweiligen Moleküls hinsichtlich des Kopplungsverhältnisses ab (siehe Kap. 2.1 Kopplungsfälle).

Die Übergänge des  $\text{As}_2$  werden mit dem Fall c-Formalismus ausgewertet, das heißt unter der Annahme deutlich getrennter  $\Omega$ -Komponenten. Für  $0^+$ - und  $0^-$ -Zustände wird (Gl. 14) verwendet, bei Zuständen mit  $\Omega > 0$  kommen zur Berücksichtigung der  $\Omega$ -Aufspaltung der Ausdruck  $\phi(J)$  sowie ein Glied mit  $\Omega^2$  hinzu<sup>2</sup>:

$$F_v(J) = T_v + B_v \cdot (J(J+1) - \Omega^2) - D_v \cdot (J(J+1) - \Omega^2)^2 \dots \pm \frac{1}{2} \phi(J) \quad (\text{Gl. 20})$$

$$\text{mit } \phi(J) = q_v \cdot J(J+1) + q_{Dv} \cdot (J(J+1))^2.$$

Die Konstante  $q_v$  beschreibt dabei die  $\Omega$ -Aufspaltung und  $q_{Dv}$  die dazugehörige Zentrifugal-korrektur.

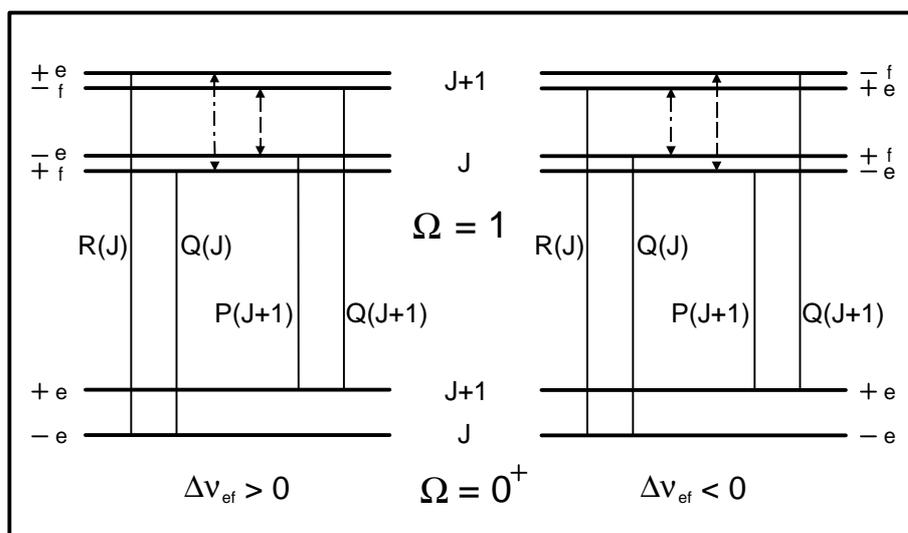


Abb. 4: Energiediagramm eines  $1 \rightarrow 0^+$ -Übergangs [26].

Zur Unterscheidung der aufgespaltenen Linien führt man die von Brown et al. [25] vorgeschlagene e/f-Nomenklatur ein, die besagt, daß Niveaus mit der Parität  $+(-1)^J$  mit „e“ und Niveaus mit der Parität  $-(-1)^J$  entsprechend mit „f“ bezeichnet werden. Die absolute Lage der „e“- und „f“-Niveaus eines  $J$ -Wertes bei  $\Omega > 0$  läßt sich aber nicht vorhersagen, da sie von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Daher ist es schwierig, Korrelationsdiagramme für

<sup>2</sup> Prinzipiell stellt der Term mit  $\Omega^2$  bereits einen Bestandteil von (Gl. 14) dar, allerdings übt er auf die Rechnung keinen Einfluß aus, da er im einfachsten Fall den Zahlenwert 0 besitzt und wegfällt. Ebenso beeinflusst er nicht die Güte eines Fits, sondern verschiebt lediglich die Lage des Bandenursprungs.

Übergänge höherer  $\Lambda$ -Werte zwischen verschiedenen Kopplungsfällen absolut im Voraus zu bestimmen.

Die Auswerteroutinen des verwendeten Programms beziehen sich auf den von Brom et al. für die Berechnung des  $a_1 1_u \rightarrow X 0^+_g$  von PbO verwendeten Formalismus [26]. Hierbei betrachtet man die sogenannten Kombinationsdifferenzen  $\Delta v_{ef}(J)$ , die sich vom Kombinationsdefekt  $\epsilon(J)$ , wie er in Abb. 4 als Differenz der beiden gestrichelten Linien dargestellt wird, ableiten:

$$(Gl. 21) \quad \Delta v_{ef}(J) = \frac{1}{2} \epsilon(J) = \frac{1}{2} [R(J) - Q(J) - Q(J+1) + P(J+1)]$$

$$\text{mit } \epsilon(J) = 2 q_v \cdot J (J+1).$$

Wenn die Differenz  $q_v(e) - q_v(f)$  positiv sein soll, dann sei für  $J = 1$  „e“ mit Parität „-“ oben und „f“ mit Parität „+“ unten (siehe z. B. Abb. 5). Somit entscheidet allein das Vorzeichen von  $\Delta v_{ef}$  über die Lage der Niveaus. Da aber die Aufspaltungskonstante  $q$  oft sehr kleine Werte annimmt, kann bereits eine geringfügige Änderung in der Auswahl der im Fit berücksichtigten Linien einen Vorzeichenwechsel herbeiführen und die hier angestellten Überlegungen gegenstandslos machen.

Im folgenden sollen alle im Rahmen dieser Arbeit nach Fall c ausgewerteten Übergänge der V-V-Dimeren mit denen des  $N_2$  oder des  $P_2$  nach Fall b bearbeiteten verglichen werden. Dazu entwickelt man Termschemata, die den Übergang zwischen den beiden Fällen dokumentieren sollen (Abb. 5 bis Abb. 9). Anschließend werden die Termschemata der beim TeF ausgewerteten Übergänge nach Fall c vorgestellt. Die Korrelation der Energieniveaus mit den nach Fall b berechneten Molekülen ist vor allem bei Werten für  $\Omega > 1$  schwer, da die energetische Lage der F-Niveaus zueinander nicht generell vorausgesagt werden kann, so wie es bisher angenommen worden war. Offensichtlich spielen die Zustandskonstanten hier eine entscheidende Rolle, wie die Analyse des  $b \rightarrow X$ -Übergangs des SO zeigt [27].

Die Termschemata zwischen Zuständen höherer Multiplizität orientieren sich an den bereits bekannten Übergängen des  $N_2$  und  $P_2$ . Da ein Vertauschen der e- und f-Niveaus von J-Werten höherer  $\Omega$ -Komponenten zwischen Fall b und Fall c für unwahrscheinlich gehalten wird, ergeben sich für die Betrachtung nach beiden Fällen bezüglich der Paritäten keine Unterschiede. Unstimmigkeiten hinsichtlich der Paritäten existieren in der Literatur bei der Formulierung eines  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^+$ -Übergangs, zum Beispiel dem *ersten positiven System* bei  $N_2$ :

Während bei Herzberg [28] die Paritäten für einen J-Wert in den drei  ${}^3\Pi$ -Komponenten alternieren, bleiben sie in Veröffentlichungen neueren Datums [29]–[34] unverändert. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich an der neueren Literatur orientiert, da dort der verwendete Formalismus durch die experimentell gefundenen Signale bestätigt worden ist.

Die beim  $N_2$  bekannten *Wilkinson-Banden* [35] vom  $B^3\Pi_g$  in den Grundzustand werden beim  $As_2$  nicht beobachtet, da hier die Symmetrierauswahlregel für elektrische Dipolstrahlung verletzt wird und die erlaubte magnetische Dipolstrahlung sehr viel schwächer ist. Die Aufspaltung des  ${}^3\Pi$ -Zustands wird daher am Beispiel des  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^+$ -Übergangs (siehe Abb. 8) erläutert.

Als erstes betrachtet man den  ${}^3\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ -Übergang, der beim  $N_2$  trotz Verletzung der Auswahlregel  $\Delta S = 0$  als *Vegard-Kaplan-Banden* bekannt ist [8]–[10]. Dort sieht man, wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist, vier Zweige etwa gleicher Intensität. Beim Übergang zu Fall c mit Aufspaltung in die  $\Omega$ -Komponenten  $1^\pm$  und  $0^-$  ergeben sich nach (Gl. 17) bis (Gl. 19) drei Zweige aus dem Übergang  $1^\pm \rightarrow 0^+$ , da ein Übergang  $0^- \rightarrow 0^+$  stark symmetrieverboten ist und somit nicht auftritt.

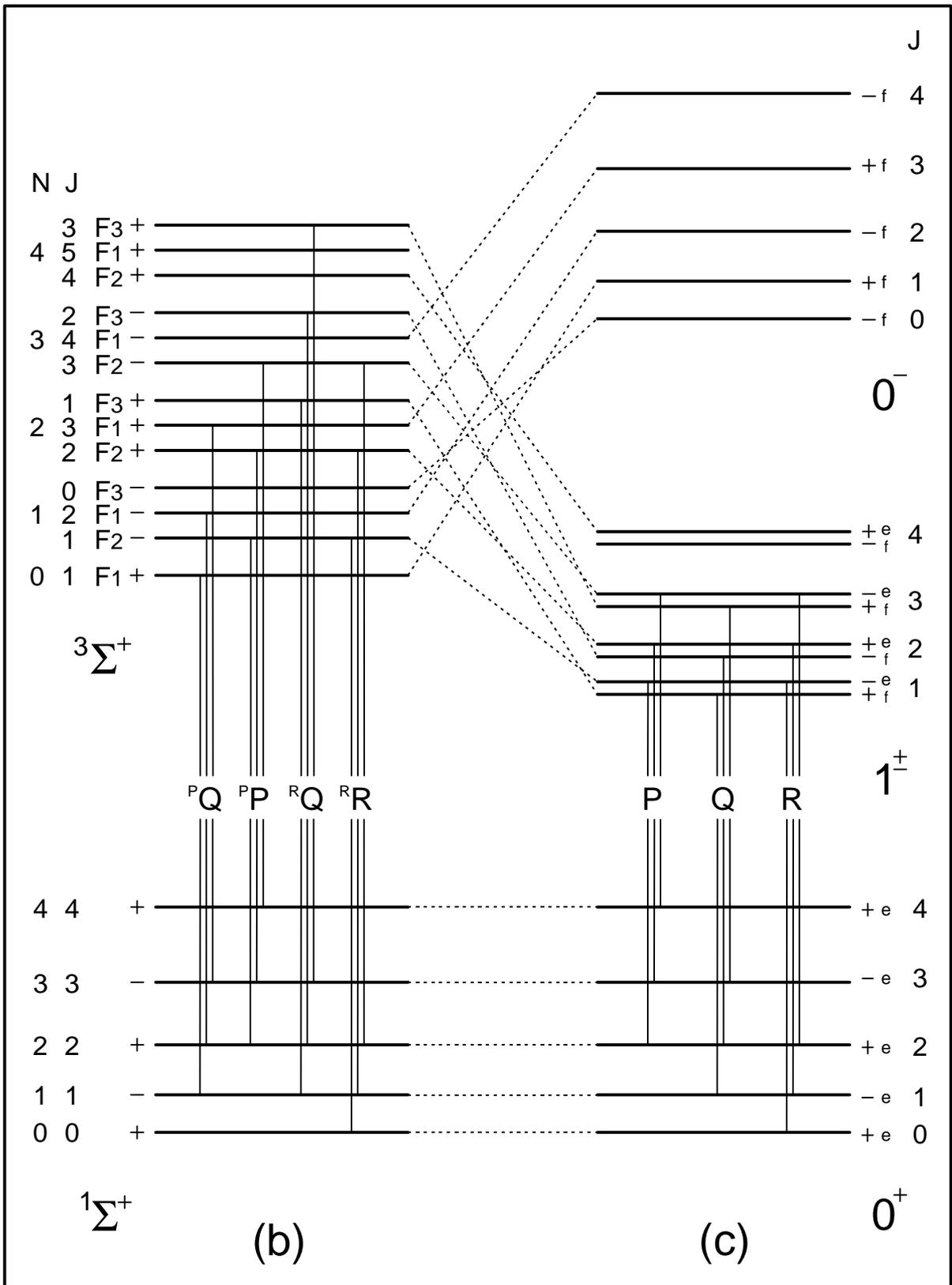


Abb. 5: Termschema eines  ${}^3\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.

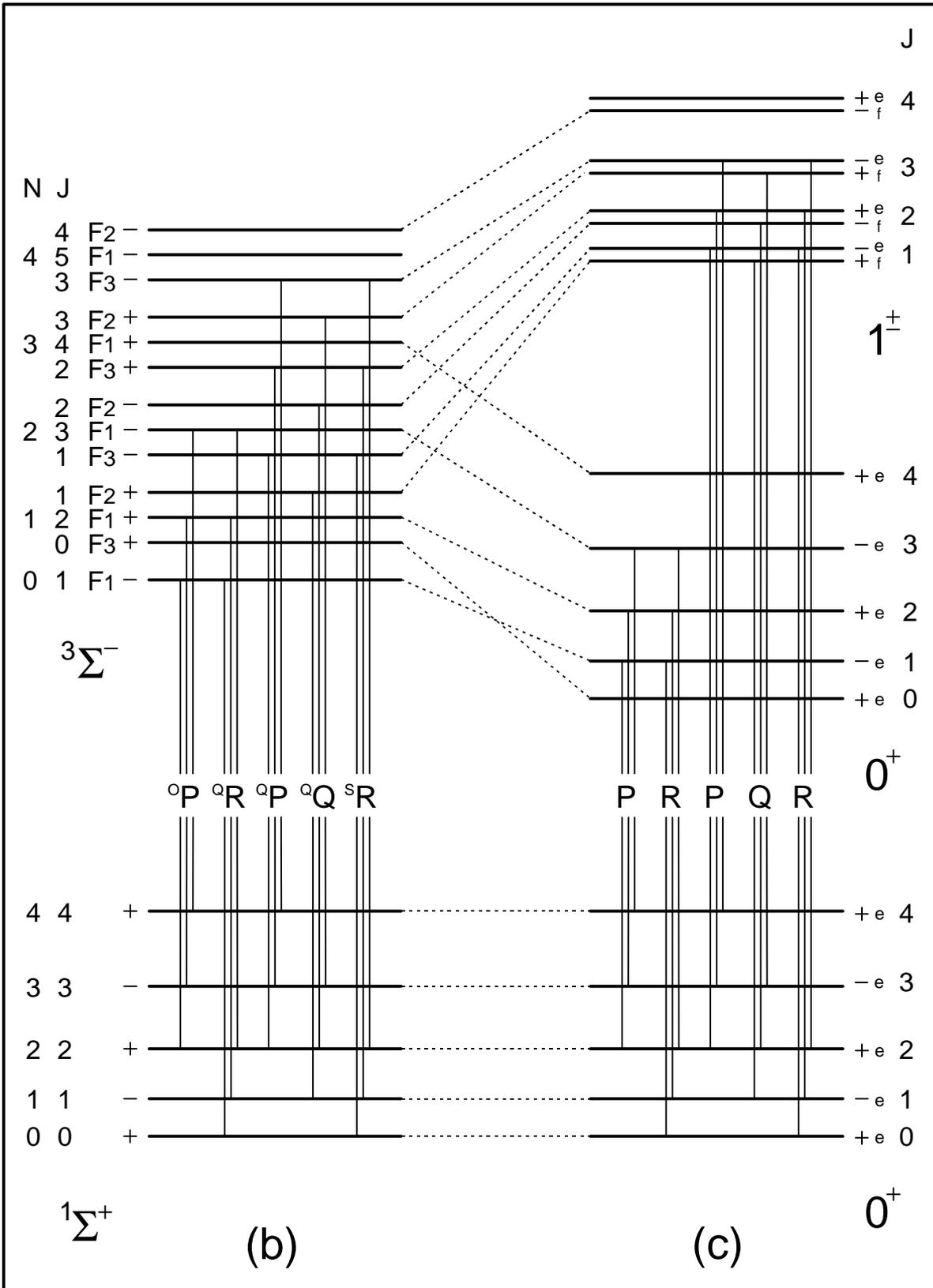


Abb. 6: Termschema eines  ${}^3\Sigma^- \rightarrow {}^1\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.

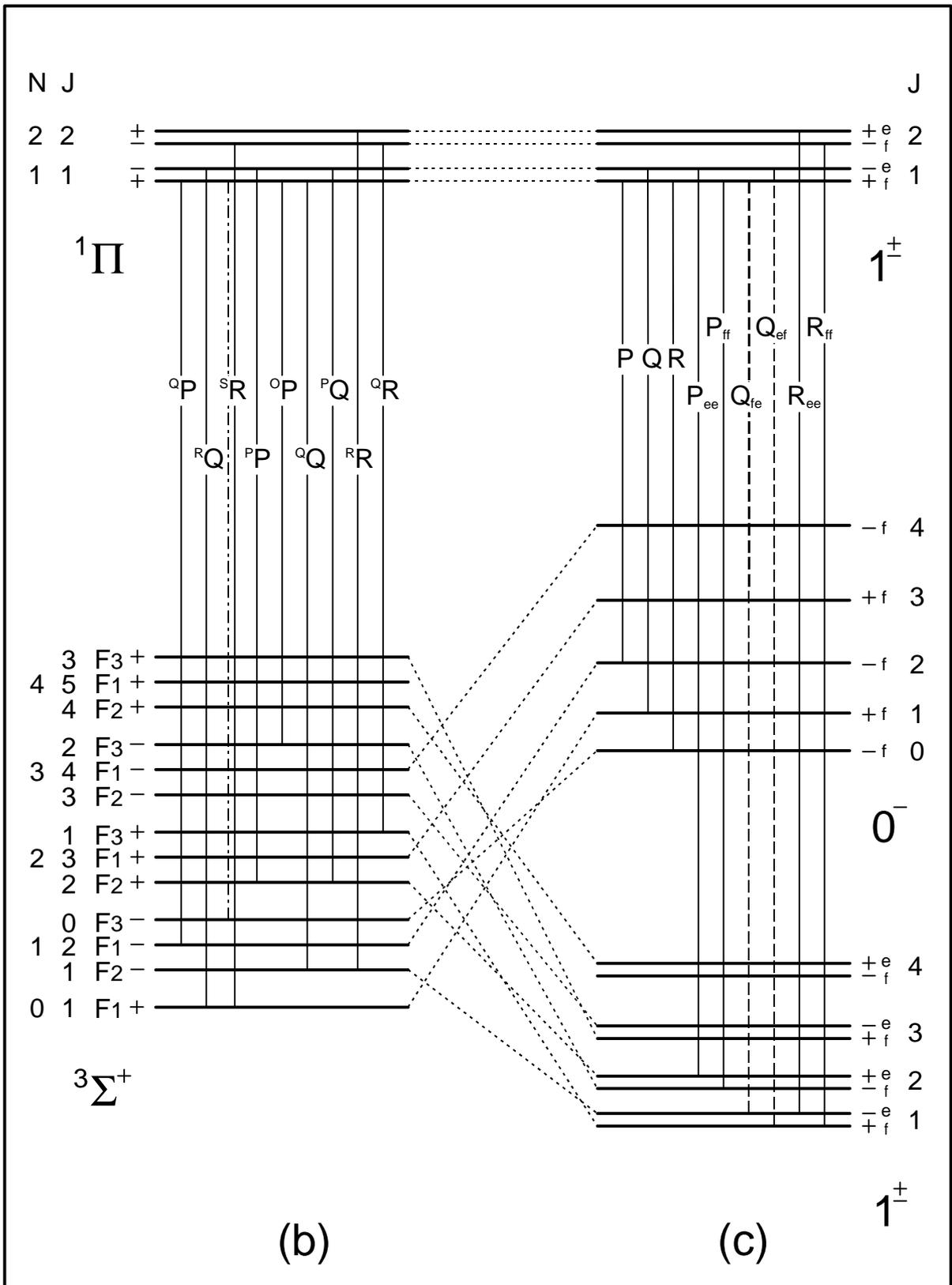


Abb. 7: Termschema eines  $1\Pi \rightarrow 3\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.

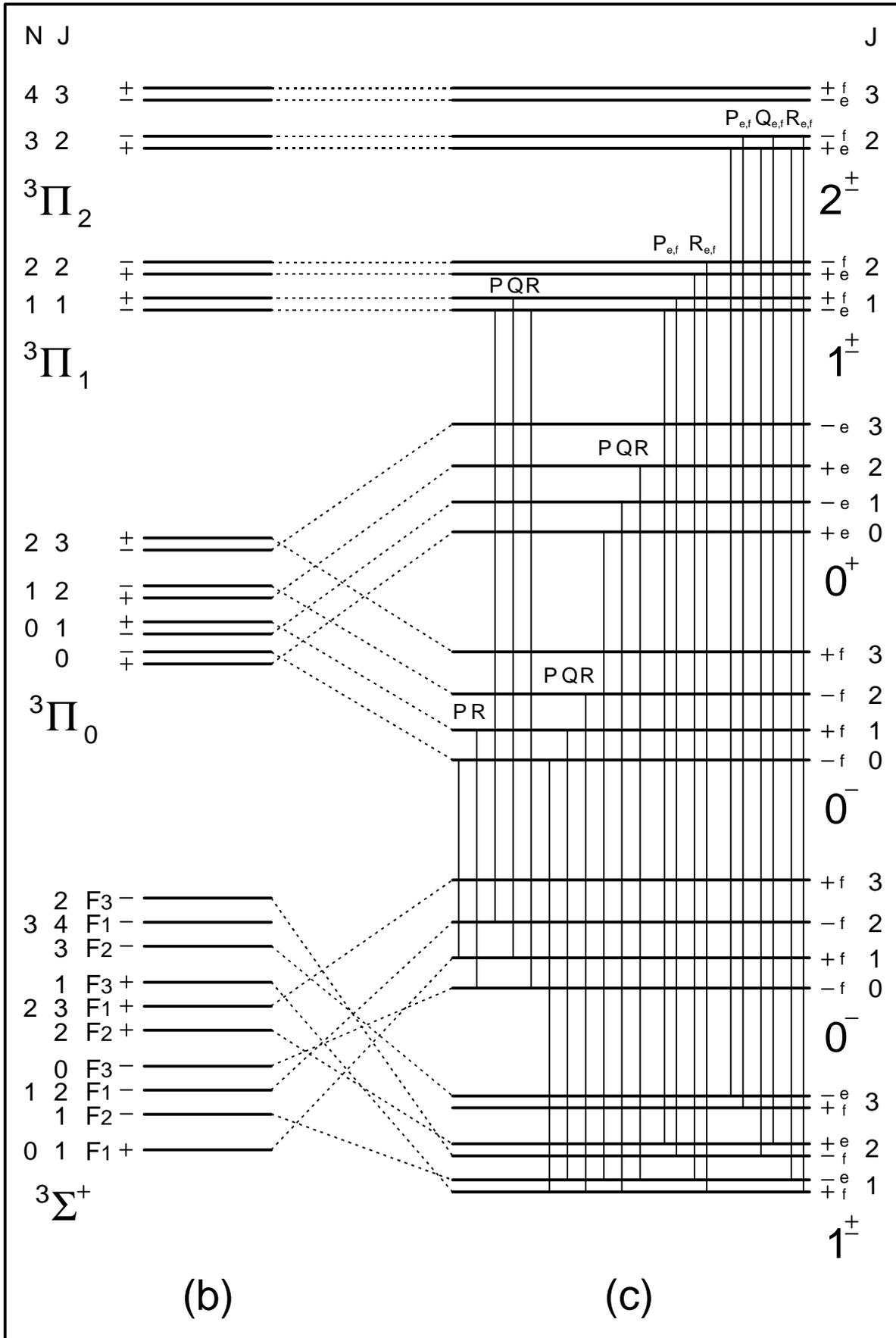


Abb. 8: Termschema eines  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.

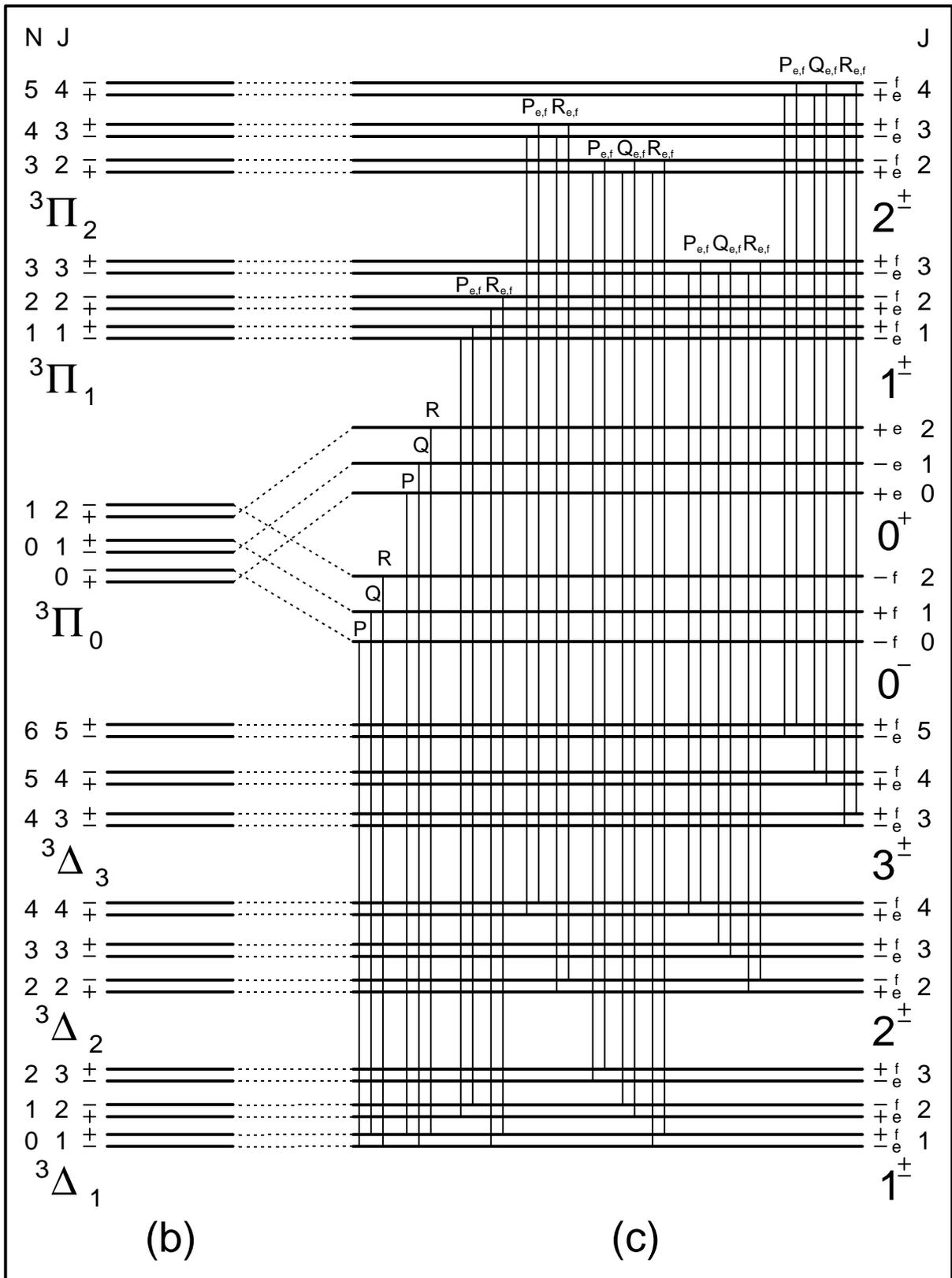


Abb. 9: Termschema eines  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Delta$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.

Als ein weiterer Übergang in den elektronischen Grundzustand sind beim  $N_2$  die *Ogawa-Tanaka-Wilkinson-Banden* [36]+[37] zu nennen, deren Pendant beim  $P_2$  ebenfalls bekannt ist [38]. Der angeregte Zustand ist vom Typ  $^3\Sigma^-$ , der nach dem Fall c-Formalismus in je einen  $1^\pm$ - und  $0^+$ -Zustand aufspaltet, wie in Abb. 6 dargestellt wird. Im Gegensatz zum  $^3\Sigma^+$ -Zustand (Abb. 5) liegt hier die  $\Omega = 0$ -Komponente energetisch unterhalb der  $\Omega = 1$ -Komponente.

Neben dem beim  $N_2$  bekannten magnetischen Dipolübergang  $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (*Lyman-Birge-Hopfield-Banden*) [22] beobachtet man beim  $As_2$  außerdem noch Übergänge aus dem  $^1\Pi_g$ -Zustand in beide  $^3\Sigma^+$ -Komponenten (siehe Abb. 7). Trotz der im Vergleich zum  $^1\Pi_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ -Übergang hohen Signalintensität sind diese Übergänge sowohl beim  $N_2$  als auch beim  $P_2$  noch nicht beobachtet worden. Die beiden Q-Zweige des  $1^\pm \rightarrow 1^\pm$ -Übergangs treten wegen geringer Linienintensitäten im Spektrum nicht auf (---). Die R(1)-Linie des Übergangs  $1^\pm \rightarrow 0^-$  gehört nicht wie die übrigen Linien nach Fall b zum  $^S R$ -Zweig, sondern wird zur  $^Q R(0)$ -Linie (---). Ebenfalls gut bekannt ist beim  $N_2$  der Übergang  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ , der dort als *erstes positives System* bezeichnet wird. Auch beim  $P_2$  fanden umfangreiche Untersuchungen statt [39]–[43]. Die 27 Zweige im Fall a-Formalismus [32] reduzieren sich auf neun Zweige im Fall b.

Beim Fall c ergeben sich durch die Aufspaltung in sechs Zustände ( $^3\Pi$ :  $0^+$ ,  $0^-$ ,  $1^\pm$ ,  $2^\pm$  bzw.  $^3\Sigma^+$ :  $0^-$ ,  $1^\pm$ ) sechs Übergänge mit insgesamt 21 Zweigen (siehe Abb. 8).

Im einzelnen erhält man Übergänge der Form  $0^- \rightarrow 0^-$  (2 Zweige),  $0^+ \rightarrow 1^\pm$  bzw.  $0^- \rightarrow 1^\pm$  (je drei Zweige),  $1^\pm \rightarrow 0^-$  (drei Zweige),  $1^\pm \rightarrow 1^\pm$  (vier Zweige) und  $2 \rightarrow 1^\pm$  (sechs Zweige), von denen beim  $As_2$  bis auf  $0^- \rightarrow 0^-$ ,  $1^\pm \rightarrow 1^\pm$  und  $2 \rightarrow 1^\pm$  Banden beobachtet werden.

Ein Beispiel für Übergänge zwischen Zuständen höherer Werte für  $\Lambda$  stellt der Übergang zwischen einem  $^3\Pi$ - und einem  $^3\Delta$ -Zustand dar. Beim  $N_2$ , wo der  $W^3\Delta_u$ -Zustand etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  über dem  $B^3\Pi_g$ -Zustand liegt, kennt man den  $W^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ -Übergang als *Wu-Benesch-Banden* [31][44][45]. Erst in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wird vom  $B^3\Pi_g \rightarrow W^3\Delta_u$  System gesprochen [46]. Rotationsanalysen einiger Banden des  $b^3\Pi_g \rightarrow w^3\Delta_u$ -Übergangs beim  $P_2$  ergaben 18 Zweige [30], während man nach Aufspaltung der Zustände in ihre  $\Omega$ -Komponenten bei Betrachtung nach Fall c ( $^3\Pi_g$ :  $0^+$ ,  $0^-$ ,  $1^\pm$ ,  $2^\pm$  bzw.  $^3\Delta_u$ :  $1^\pm$ ,  $2^\pm$ ,  $3^\pm$ ) 32 Zweige erwartet (siehe Abb. 9). Folgende sieben Übergänge sind dann möglich:  $0^+ \rightarrow 1^\pm$  bzw.  $0^- \rightarrow 1^\pm$  (je drei Zweige),  $1^\pm \rightarrow 1^\pm$  bzw.  $2^\pm \rightarrow 2^\pm$  (je vier Zweige) und  $2^\pm \rightarrow 1^\pm$  bzw.  $1^\pm \rightarrow 2^\pm$  bzw.  $2^\pm \rightarrow 3^\pm$  (je sechs Zweige). Beim  $As_2$  findet man dagegen lediglich Banden der Übergänge  $0^+ \rightarrow 1^\pm$ ,  $0^- \rightarrow 1^\pm$ ,  $1^\pm \rightarrow 2^\pm$  bzw.  $2^\pm \rightarrow 3^\pm$ .

Während für leichte Moleküle aufgrund der strengen Auswahlregel  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$  keine Übergänge zwischen  $\Delta$ - und  $\Sigma$ -Zuständen möglich sind, findet man bei schwereren Molekülen wegen der Aufspaltung des  $^3\Delta_u$ -Zustands in die 3  $\Omega$ -Komponenten 1, 2 und 3 beim Übergang in den Grundzustand ein System der Form  $1^\pm \rightarrow 0^+$  mit 3 Zweigen.

Ein Übergang zwischen den Zuständen  $a^1\Pi_g$  und  $a'^1\Sigma_u^-$  wurde beim  $N_2$  ebenfalls noch nicht beobachtet, weil deren  $T_e$ -Werte nur etwa  $110\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt liegen [13]. Beim  $P_2$  ist er dagegen schon seit den Siebziger Jahren durch hochaufgelöste Fourier-Spektrometrie aus einer Arbeit von Effantin et al. [47] bekannt.

Betrachtet man den in Abb. 6 gezeigten Übergang  $^3\Sigma^- \rightarrow ^1\Sigma^+$  nach Kopplungsfall b, so bietet sich hierfür die um den Korrekturterm H erweiterte Beschreibung eines  $^3\Sigma^-$ -Zustands nach Brown et al. [48]+[49] an, deren Formalismus kurz dargestellt werden soll:

Die drei Rotationsniveaus  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  resultieren allgemein aus der Kopplung des Gesamtdrehimpulses N mit dem Spin S gemäß

$$(Gl. 22) \quad F_1 = N - S,$$

$$(Gl. 23) \quad F_2 = N \text{ sowie}$$

$$(Gl. 24) \quad F_3 = N + S.$$

Unter Einbeziehung der Spin-Spin-Wechselwirkungskonstante  $\lambda_0$  sowie der Spin-Rotations-Kopplungskonstante  $\gamma_0$  mit den jeweiligen Zentrifugalkorrekturparametern  $\lambda_D$  bzw.  $\gamma_D$  gelangt man zum Matrixsystem

$$AA = \langle 1^+ | H | 1^+ \rangle = \frac{2}{3} \lambda_0 - \gamma_0 - 3x \cdot \gamma_D + x \left( B + \frac{2}{3} \lambda_D \right) - D(x^2 + 4x) + H(x^3 + 12x^2 + 8x) \quad (\text{Gl. 25})$$

$$BB = \langle 1^+ | H | 0^+ \rangle = - \left[ 2B - \gamma_0 - \gamma_D(x+4) - \frac{2}{3} \lambda_D - 4D(x+1) + H(6x^2 + 20x + 8) \right] \sqrt{x} \quad (\text{Gl. 26})$$

$$CC = \langle 0^+ | H | 0^+ \rangle = - \frac{4}{3} \lambda_0 - 2\gamma_0 - \gamma_D(4x+4) + (x+2) \left( B - \frac{4}{3} \lambda_D \right) - D[(x+2)^2 + 4x] + H[(x+2)^3 + 12x^2 + 16x] \quad (\text{Gl. 27})$$

mit  $x = J(J+1)$ , aus dem durch Diagonalisieren der aufgestellten  $2 \times 2$ -Matrix

$$\begin{pmatrix} AA & BB \\ BB & CC \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 28})$$

die Werte für  $F_1$  bzw.  $F_3$  nach

$$F_1 = \frac{1}{2} (AA + CC) - \frac{2}{3} \lambda_0 + \gamma_0 - \sqrt{\frac{(AA+CC)^2}{4} - AA \cdot CC + BB^2} \quad \text{sowie} \quad (\text{Gl. 29})$$

$$F_3 = \frac{1}{2} (AA + CC) - \frac{2}{3} \lambda_0 + \gamma_0 + \sqrt{\frac{(AA+CC)^2}{4} - AA \cdot CC + BB^2} \quad (\text{Gl. 30})$$

erhalten werden.

Das Rotationsniveau  $F_2$  wird einfach über das Matrixelement

$$F_2 = \langle 1^- | H | 1^- \rangle = x \left( B + \frac{2}{3} \lambda_D + \gamma_D \right) - D x^2 + H x^3 \quad \text{beschrieben.} \quad (\text{Gl. 31})$$

Beim  $\text{Sb}_2$  erwartet man wie auch beim  $\text{Bi}_2$  ausschließlich Systeme, die der Beschreibung nach Kopplungsfall c gehorchen. Ferner rechnet man mit einer weitgehend gleichen Abfolge der Zustände bezüglich ihrer energetischen Lage.

Das  $\text{TeF}$  besitzt aufgrund der ungeraden Elektronenzahl geradzahlige Spinmultiplizitäten, wie z. B.  $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$  oder  $^4\Sigma$ . Die Behandlung des Moleküls nach Kopplungsfall c ergibt sich aus der hohen Masse des Tellurs.

Die beiden rotationsaufgelöst untersuchten Übergänge  $^{1/2} \rightarrow ^{1/2}$  und  $^{3/2} \rightarrow ^{3/2}$  sind in Abb. 10 schematisch dargestellt. Hierbei soll deutlich werden, daß die Aufspaltung in  $^{1/2} \rightarrow ^{1/2}$ -Übergängen sehr viel stärker ausgeprägt ist als in  $^{3/2} \rightarrow ^{3/2}$ -Übergängen. Ebenso sollte die Aufspaltung in den angeregten Zuständen größer sein als im Grundzustand.

Zur Berechnung eines  $^{1/2} \rightarrow ^{1/2}$ -Übergangs bedient man sich der Formel des nichtstarrten Rotators (Gl. 14) und fügt einen Term mit der Aufspaltungskonstante  $p_v$  nebst Korrekturgliedern  $p_{Dv}$  und  $q_v$  nach Kopp und Hougen [50] ein.

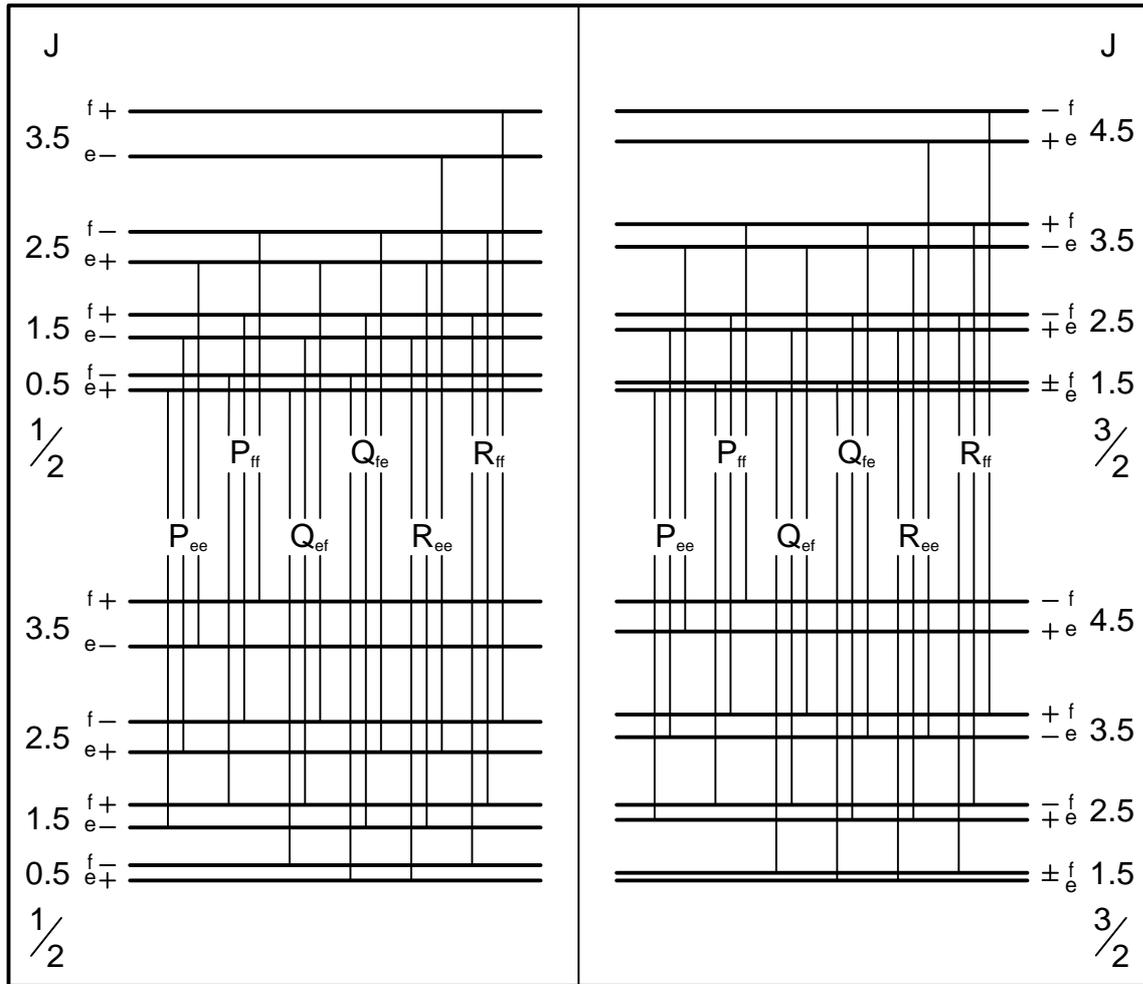


Abb. 10: Termschemata eines  $1/2 \rightarrow 1/2$ - sowie eines  $3/2 \rightarrow 3/2$ -Übergangs.

$$(Gl. 32) \quad F_v(J) = T_v + B_v \cdot J(J+1) - D_v \cdot (J(J+1))^2 + H_v \cdot (J(J+1))^3 \\ \pm \frac{1}{2} (p_v (J + \frac{1}{2}) + p_{Dv} (J + \frac{1}{2})^3) + q_v (J + \frac{1}{2})^5,$$

woraus unmittelbar die Beziehung

$$(Gl. 33) \quad F_f(J) - F_e(J) = p_v (J + \frac{1}{2}) + p_{Dv} (J + \frac{1}{2})^3 + q_v (J + \frac{1}{2})^5 \quad \text{folgt.}$$

Bei  $3/2 \rightarrow 3/2$ -Übergängen wird die  $\Omega$ -Aufspaltung bei hohen J-Werten nach Brown [48] mit dem Ausdruck

$$(Gl. 34) \quad F_v(J) = T_v + B_v \cdot J(J+1) - D_v \cdot (J(J+1))^2 + H_v \cdot (J(J+1))^3 \\ \pm \frac{1}{2} a_v (J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + 1\frac{1}{2})$$

berücksichtigt, wobei  $a_v$  die Aufspaltungskonstante darstellt.

Hieraus läßt sich analog die Aufspaltung ableiten nach

$$(Gl. 35) \quad F_f(J) - F_e(J) = a_v (J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + 1\frac{1}{2})$$

In der vorliegenden Arbeit ermittelte man die Linienpositionen hoher J-Werte durch einfaches Mitteln der e/f-Pärchen, so daß der Aufspaltungsterm nicht zum Tragen kam.

Allerdings läßt sich  $a_v$  über die (Gl. 35) durch Auftragen von  $F_f(J) - F_e(J)$  gegen  $(J^2 - 1/4)(J + 1\frac{1}{2})$  mittels linearer Regression leicht bestimmen, wie in Kap. 5.3 geschehen.

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Experimenteller Aufbau: Anregungs- und Nachweissystem

Die Messungen erfolgten mit einer seit längerem in der Arbeitsgruppe verwendeten und kontinuierlich optimierten Versuchsanordnung (siehe Abb. 11). Sie bestand aus einem Anregungssystem mit einem 70 cm langen Strömungsrohr mit 4 cm Durchmesser aus Glas sowie einem Nachweissystem, das später näher erläutert wird. Im Falle einer Anregung der Teilchen mittels Hochspannungsentladung befanden sich am Rohr zwei zusätzliche Ansätze für die Aluminiumelektroden.

Um die an den Rohrwänden auftretenden Metallabscheidungen, die im ungünstigsten Fall einen Kurzschluß der Hochspannung hervorrufen konnten, ohne großen Aufwand zu entfernen, wurde das Rohr mit dünnem Draht umwickelt und durch Anlegen einer Spannung erwärmt, wodurch die Ablagerungen verdampften. Ein Abheizen bei laufender Spektrenaufnahme hatte jedoch einen solch starken Signalverlust zur Folge, daß es nur bei Bedarf zwischen den einzelnen Messungen durchgeführt wurde.

Während der Messungen verhinderte ein leichter Gegenstrom von Argon vor die Innenseiten der auf die Rohrenden aufgeklebten Infrasilglasfenster die Ablagerung von Reaktionsprodukten oder die Abscheidung von Metalldämpfen.

Das für die Messungen erforderliche Vakuum (0.02 mbar) wurde durch eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer, Mod. DUO 030 A) mit vorgeschalteter Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer, Mod. WKP 250 SP, Pumpleistung 500 m<sup>3</sup>/h) erzeugt und über ein Kapazitätsvakuumeter (Baratron, Mod. 20 BHS 3A4B10, Meßbereich 0-10 Torr) laufend überwacht. Eine zwischen beiden Pumpen angebrachte Kühlfalle hielt bei einigen Messungen schwerer flüchtige Substanzen zurück. Die Strömungsgeschwindigkeit erreichte je nach zudosierter Gasmenge Werte von 5-10 m/s. Ein hinter dem Strömungsrohr platzierter Planspiegel reflektierte das nach hinten emittierte Licht und steigerte so die Signalausbeute.

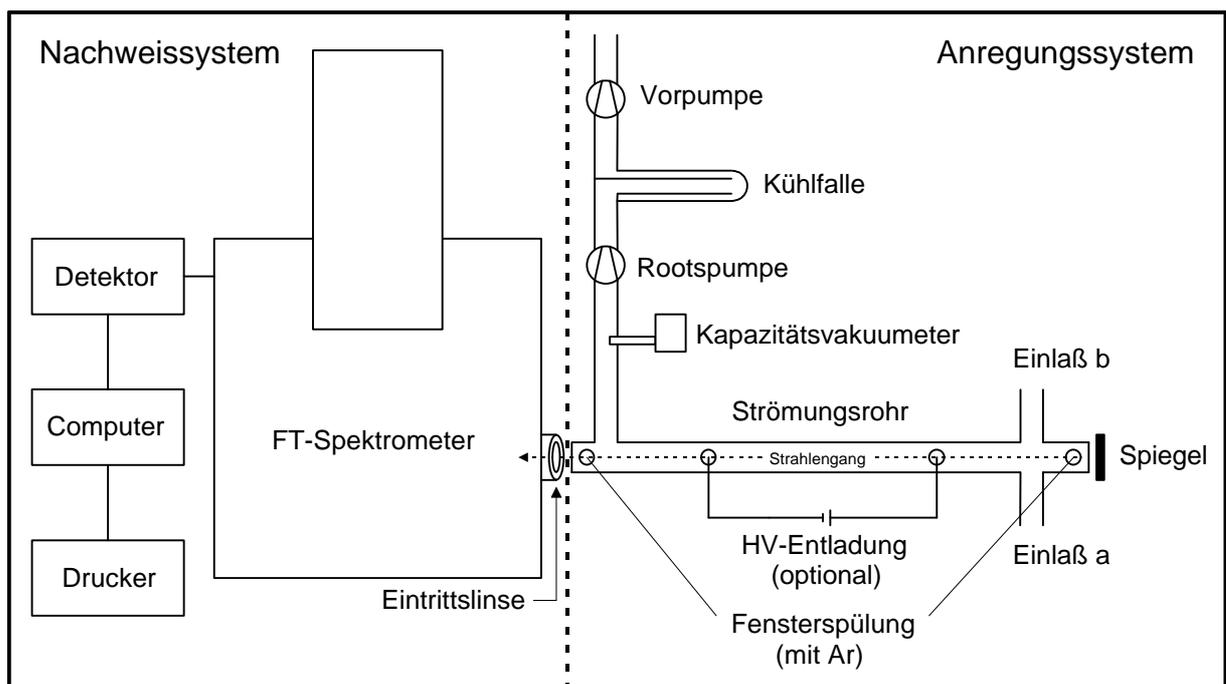


Abb. 11: Experimenteller Aufbau.

Das Einlaßsystem a diente zum Schmelzen von Metallen (siehe Abb. 12a). Dazu wurde ein mit Metallpulver bzw. Metallstücken gefülltes Porzellanschiffchen in einem speziell gefertigten hitzebeständigen Quarzglasrohr mit Hilfe eines Röhrenofens (Carbolite, Mod. MTF 10/25/130) auf die Schmelztemperatur des Metalls im Vakuum gebracht.

Abb. 12b zeigt das Einlaßsystem b zur Erzeugung von  $^1\Delta$ -Sauerstoffmolekülen. Der genaue Anregungsmechanismus wird in Kap. 3.2 beschrieben.

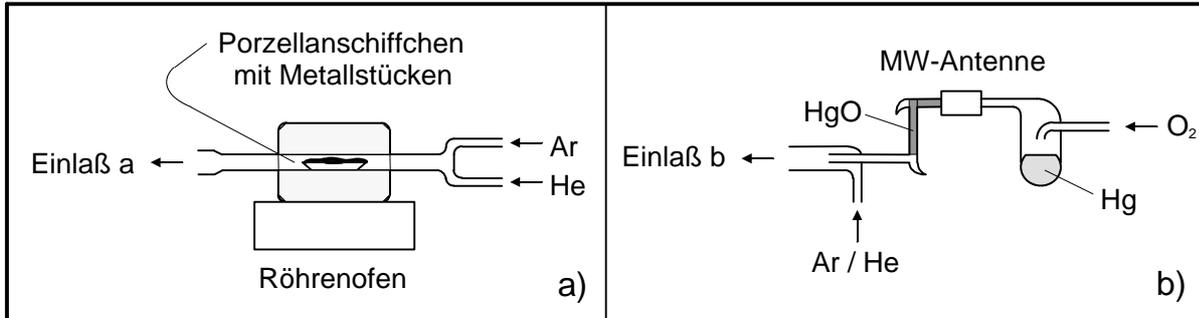


Abb. 12: Einlaßsysteme a und b.

Die im Strömungsrohr erzeugten Emissionen wurden mit einer Linse auf die Eintrittsapertur eines Fourier-Transform-Spektrometers (Bruker, Mod. IFS 120) gelenkt und als Interferogramm mit einem geeigneten Detektor aufgenommen. Die von Bruker mitgelieferte OPUS-Software rechnete das Interferogramm in ein Spektrum um.

Trotz einer theoretisch möglichen Auflösung von  $0.002 \text{ cm}^{-1}$  wurden die hochaufgelösten Spektren wegen der limitierend auf die Auflösung wirkenden Doppler-Linienverbreiterung üblicherweise mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Die Verbreiterung beträgt nach der Gleichung

$$(Gl. 36) \quad \Delta \tilde{\nu}_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

mit  $M$  = Molmasse des Teilchens beispielsweise im Bereich von  $\tilde{\nu} = 10000 \text{ cm}^{-1}$  und  $T = 300 \text{ K}$  beim  $\text{As}_2$   $0.01013 \text{ cm}^{-1}$ , beim  $\text{Sb}_2$   $0.00795 \text{ cm}^{-1}$  sowie beim  $\text{TeF}$   $0.0102 \text{ cm}^{-1}$ . Somit erübrigte sich in der Regel die Aufnahme von Spektren mit einer höheren Auflösung als  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses befand sich im Strahlengang der Detektor-kammer eine für das jeweilige Problem ausgewählte Kombination verschiedener Filter. Als Detektoren kamen für den Infrarotbereich ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germanium-Detektor (Applied Detector Corp., Mod. 403 S, im Bereich  $5800\text{-}14000 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie ein Indiumantimonid-Detektor (Cincinnati Electronics Corp., Mod. IDH-104-D3, im Bereich  $3500\text{-}6000 \text{ cm}^{-1}$ ), für den Bereich ab  $11000 \text{ cm}^{-1}$  verschiedene Photomultiplier (Hamamatsu Photonics) zum Einsatz. Im einzelnen sind hier das Modell R 928 als Standard für den Bereich von  $14000\text{-}32000 \text{ cm}^{-1}$ , R 3896 für den IR-Bereich ( $14000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie R 3788 für den UV-Bereich ( $20000\text{-}32000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu nennen. Analog zur Wahl des geeigneten Detektors für bestimmte Bereiche fanden entsprechende Strahlenteiler im Spektrometer Verwendung: UV-Quarz von  $8000\text{-}45000 \text{ cm}^{-1}$ , VIS-Quarz von  $8000\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$  und IR-Quarz von  $3000\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2 Erzeugung der Radikale

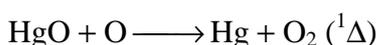
Die angeregten Radikale wurden auf drei verschiedenen Wegen erzeugt: Durch chemische Reaktionen oder Energieübertragungsprozesse, Hochspannungsentladung oder Mikrowellenentladung.

Die eingesetzten Gase und die übrigen Chemikalien besaßen laborübliche Reinheitsgrade und wurden ohne weitere Vorbehandlung benutzt.

Isotopeneffekte spielten im Fall von Arsen keine Rolle, da es nur ein natürliches Isotop besitzt ( $^{75}\text{As}$ ), während sich Antimon und Tellur aus verschiedenen Isotopen zusammensetzen. Die Häufigkeit der einzelnen Isotope ist dem Anhang C zu entnehmen. Anzahl und relative Häufigkeit der Isotope bestimmen die Zahl und Intensität der auftretenden Banden, was sich vor allem bei der Auswertung hochaufgelöster Spektren auswirkt. So liegen beim  $\text{Sb}_2$  und auch beim  $\text{TeF}$  die Bandenköpfe dicht beieinander und vereiteln durch Überlagerung von Linien eine rasche Zuordnung. Die individuellen Probleme werden bei der Auswertung und Diskussion der Spektren aufgezeigt.

Chemilumineszenzmessungen eignen sich vor allem für Experimente, in denen Bildung und Anregung der Radikale quasi gleichzeitig erfolgen. Als Beispiel sei  $\text{TeF}$  genannt. Liegt das Teilchen aber wie im Fall des  $\text{As}_2$  bereits vor, so bedarf es nur noch einer passenden Anregungsmethode, wie im folgenden beschrieben werden soll.

Die Anregung mittels Energieübertragung via  $^1\Delta$ -Sauerstoffmoleküle fand bei den Messungen am  $\text{TeF}$  Anwendung. Dazu leitete man Sauerstoff durch eine Mikrowellenentladung und erhielt bis zu 10 %  $^1\Delta$ -Sauerstoff mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 60 Minuten. Die hohe Lebensdauer erklärt sich aus der Tatsache, daß ein  $^1\Delta \rightarrow ^3\Sigma$ -Übergang mehrfach verboten ist. Sie ist die Ursache für die vielfältige Nutzung von  $^1\Delta$ -Sauerstoff für Energieübertragungsprozesse in der Natur [1]. Die ebenfalls erzeugten Sauerstoffatome, die selbst in einer Menge von 1 % störende Einflüsse auf das System haben, ließen sich durch eine Reaktion mit Quecksilberoxid aus dem Gasstrom entfernen, wie in Abb. 12b) dargestellt ist. Dazu mußte das Quecksilber im Kolben etwas aufgeheizt werden. Der sich hinter der Mikrowellenentladung auf den Wänden abscheidende Quecksilberoxidfilm katalysierte die Rekombination der Sauerstoffatome und trug somit zur Steigerung der Ausbeute an  $^1\Delta$ -Sauerstoff bei:



#### Arsen

Beim  $\text{As}_2$  erwies sich das Hindurchleiten von  $\text{As}_2$ -Dampf in Argon, Helium oder Neon als Trägergas durch eine Hochspannungsentladung durchweg als die effektivste Anregungsmethode. Bereits Almy et al. [51]-[53] verwendeten diese Art der Anregung, da sich das anzuregende Teilchen nicht erst aus verschiedenen Edukten im Strömungsrohr bilden mußte. Trotz fehlender Signalstabilität bei der Verwendung einer Mikrowellenantenne vor dem Ofen am Einlaß a bei der Messung des dem „ersten positiven System“ des  $\text{N}_2$  analogen Übergangs  $f\ ^3\Pi_g \rightarrow c\ ^3\Sigma_u^+$  im Nachleuchten wurde die Bildung der angeregten  $\text{As}_2$ -Moleküle via Rekombination bestätigt. Zur hochaufgelösten Messung dieses Übergangs und hier vor allem die des  $1 \rightarrow 0^-$ -Übergangs wurde die Mikrowelle allerdings direkt im Strahlengang plaziert (siehe Abb. 14). Bei Parallelmessungen am  $\text{AsH}$  fand man starke Signale des  $c\ ^3\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs von  $\text{As}_2$ , die man mit dem entsprechenden Versuchsaufbau (siehe Abb. 13) für hochaufgelöste Messungen optimierte. Dabei abstrahierten die angeregten H-Atome anscheinend sämtliche H-Atome des  $\text{AsH}_3$ , so daß die „nackten“ As-Radikale rekombinierten.

Weitere Versuche von Chemilumineszenz-Experimenten schlugen fehl, da sich durch die Anregung mit  $^1\Delta$  O<sub>2</sub> lediglich AsO bildete. Auch die Verwendung von Neon statt Helium oder Argon (nach Perdigon [12]) brachte keine weitere Signalverbesserung.

Zur Erzeugung des Arsen-Dampfs heizte man ein mit Arsenstücken gefülltes Porzellanschiffchen mit Hilfe eines Röhrenofens auf etwa 400 °C und beförderte den Metalldampf mittels Trägergasstrom in das Strömungsrohr. Die Verwendung der Hochspannungsentladung erwies sich im Bereich von 1-2 kV am günstigsten hinsichtlich des Signal/ Rausch-Verhältnisses und der Signalstabilität.

Um die einzelnen Übergänge gezielt anzuregen, mußten die Bedingungen entsprechend variiert werden (z. B. Auswahl und Dosierung der zugeführten Gase), wie nachfolgend beschrieben wird. Die sorgfältige Wahl der Bedingungen spielte auch deshalb eine große Rolle, weil sich in einigen Fällen die Emissionen verschiedener Übergänge überlagerten (z. B.  $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  mit  $D^1\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$  und  $D^1\Pi_g \rightarrow A'^1\Sigma_u^-$  mit  $f^3\Pi_g \rightarrow e^3\Delta_u$ ).

Der Übergang  $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$

Die Anregung des  $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs erfolgte ausschließlich durch die Verwendung von Ar als Trägergas. Zur Unterdrückung der starken He/Ne-Linie des Lasers bei 15802 cm<sup>-1</sup> wurde das Filter CS 600 eingesetzt. Es läßt nur Signale von 17000-25000 cm<sup>-1</sup> durch.

Der Übergang  $c^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$

Die für hochaufgelöste Messungen erforderliche Signalintensität wurde beim  $c^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang nur durch eine Chemilumineszenzreaktion von angeregtem Wasserstoff mit Arsenwasserstoff erreicht. Zur Anregung benötigte man neben einer Spur AsH<sub>3</sub> ein Gemisch aus Helium und vor allem Wasserstoffatomen, die durch eine Mikrowellenentladung aus Wasserstoffgas erzeugt worden waren. Für diese Messung benötigte man nur ein Rotfilter, das bis auf den Bereich von 5000-13000 cm<sup>-1</sup> alle Strahlung abblockt.

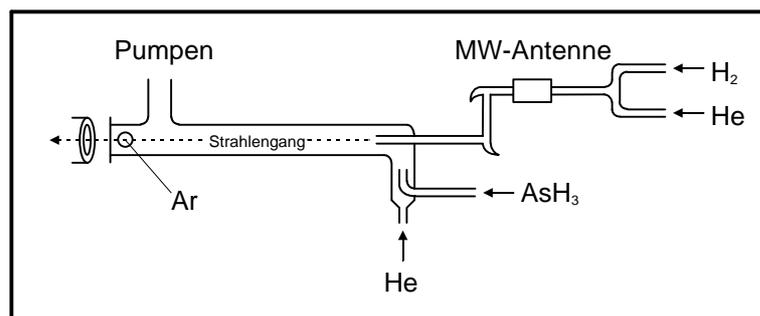


Abb. 13: Aufbau zur Messung der  $c^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Emissionen.

Der Übergang  $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$

Die Anregung des  $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs erfolgte dagegen durch das Überleiten eines recht starken Heliumstroms über das geschmolzene Arsen. Die Aufnahme der hochaufgelösten Spektren erfolgte in zwei Schritten, da wegen der starken Helium-Atomlinien die Intensität der einzelnen Banden zu gering gewesen wäre: Mit dem Filter LS 600 nahm man von 16000-20000 cm<sup>-1</sup> und mit dem Filter 500 FS 80 von 18000-22000 cm<sup>-1</sup> auf.

Der Übergang  $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$

Zur Anregung des  $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ -Übergangs wurden die direkten Emissionen aus der Mikrowellenentladung aufgenommen und die Pumpe gedrosselt, um die Zahl der angeregten Teilchen im Strömungsrohr zu erhöhen. Da hierbei die Signalintensität den Detektor um ein Vielfaches übersteuert hätte, wurden die Emissionen mittels eines Monochromators (Spex Minimate) mit einer Bandbreite von etwa  $250\text{ cm}^{-1}$  so reduziert, daß pro Durchlauf jeweils lediglich ein schmaler Wellenlängenbereich erfaßt wurde. Auf diese Weise konnte auch das schwächere Bandensystem  $f_21_g \rightarrow c_20_u^-$  hochaufgelöst gemessen werden. Die erhaltenen Spektren enthielten allerdings anregungsbedingt starke Störemissionen durch Atomlinien.

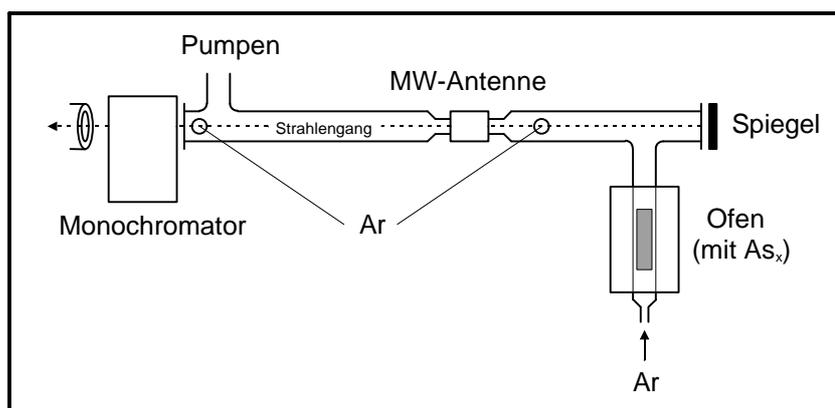


Abb. 14: Aufbau zur Messung der  $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ -Emissionen.

Der Übergang  $D^1\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$

Die Anregung des  $D^1\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ -Übergangs war wegen der teilweisen Überlagerung durch den  $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang sehr stark von der Dosierung der Heliummenge über dem Arsen abhängig, die ihn wie oben beschrieben begünstigte. Andererseits war das Signal bei völligem Verzicht auf Helium viermal schwächer, so daß durch geschicktes Regulieren der Gaszufuhr möglichst wenig  $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Signal bei maximalem  $D^1\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ -Signal erhalten wurde. Durch den Einsatz der Bandpassfilter P10-620-F, P10-600 sowie S25-600 gelang die Aufnahme der hochaufgelösten Spektren.

Der Übergang  $D^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$

Zur Anregung des  $D^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs war über dem Arsen ein Gasstrom von Argon und Helium im Verhältnis 1:4 in Verbindung mit einem kräftigen Argonstrom von hinten nötig. Durch die Kombination geeigneter Filter (UG 11 + WG 335) konnten starke Atomlinien über  $31000\text{ cm}^{-1}$  sowie die sehr viel intensiveren Banden des  $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergangs unterhalb von  $28000\text{ cm}^{-1}$  unterdrückt werden.

## Die Übergänge im Roten

Im Bereich von  $3600\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  beobachtete man eine Vielzahl von Banden, die offensichtlich nicht von einem einzigen Übergang herrührten: Neben unterschiedlicher Intensität der Banden an sich fand man bei hochaufgelösten Spektren Banden mit und ohne Intensitätsalter- nierung in den Rotationslinien. Daneben hatte der Einsatz verschiedener Trägergase unter- schiedliche Auswirkungen auf die Bandenintensität und konnte so die Zuordnung der Banden erleichtern. Konkret fand man Übergänge des Systems  $f^3\Pi_g \rightarrow e^3\Delta_u$  sowie den  $D^1\Pi_g \rightarrow A'^1\Sigma_u^-$ -Übergang.

Wegen des großen zu untersuchenden Bereichs mußten für Rotationsanalysen mehrere Ein- zelspektren mit unterschiedlichen Filtern und Detektoren aufgenommen werden, um ein gün- stigeres Signal/ Rausch-Verhältnis zu erlangen:

$3600\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ : Filter LWP 2000, InSb-Detektor;  
 $4400\text{-}5400\text{ cm}^{-1}$ : Filter WBP 2100, InSb-Detektor;  
 $5000\text{-}6400\text{ cm}^{-1}$ : Filter CWL 1768, InSb-Detektor;  
 $5900\text{-}7200\text{ cm}^{-1}$ : Filter WBP 1650, Ge-Detektor;  
 $6500\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ : Filter WBP 1405, Ge-Detektor.

Durch Zugabe von Helium durch den Ofen verdoppelte sich die Signalintensität des  $D^1\Pi_g \rightarrow A'^1\Sigma_u^-$ -Übergangs gegenüber den übrigen Banden. Somit ließen sich Banden dieses Übergangs durch Vergleichsmessungen leicht identifizieren.

## *Antimon*

Zur Anregung von Antimon führte man sowohl Experimente mit einer Hochspannungsentla- dung als auch Chemilumineszenzmessungen bzw. Untersuchungen des Nachleuchtens durch, indem man das Antimonpulver im Einlaßsystem a auf ca.  $700^\circ\text{C}$  erhitze und den Metall- dampf in das Strömungsrohr brachte. Damit sollte ein analoges Verhalten gegenüber den leichteren Homologen der V-V-Dimeren überprüft werden.

Der Übergang  $A1_u \rightarrow X0_g^+$

Zur Anregung des  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs verwendete man eine Hochspannungsentladung und Neon als Trägergas. Ein Rotfilter absorbierte die Emissionen des  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs oberhalb von  $16650\text{ cm}^{-1}$ .

Der Übergang  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$

Die Anregung des  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs erfolgte analog der des  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs mittels Hochspannungsentladung, wobei lediglich das Rotfilter gegen eine Kombination aus CS 600 und LS 600 zur Eliminierung von Signalen des  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs getauscht wurde.

Der Übergang  $\text{CO}_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$

Der  $\text{CO}_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$ -Übergang, der teilweise vom  $a_1 1_u \rightarrow \text{XO}_g^+$ -Übergang überlagert wurde, ließ sich ausschließlich mittels Hochspannungsentladung anregen, unter Verwendung von Argon und Helium gleichermaßen. Allerdings vereitelten viele Atomlinien und die Isotopieverschiebung eine Rotationsanalyse der hochaufgelöst gemessenen Bande.

Der Übergang  $\text{CO}_g^\pm \rightarrow A 1_u$

Die Anregung des  $\text{CO}_g^\pm \rightarrow A 1_u$ -Übergangs erfolgte über eine Hochspannungsentladung mit Argon oder Neon als Trägergas. Zur Unterdrückung von Wasserabsorptionen wurde es notwendig, den Strahlengang des Spektrometers zu evakuieren. Die ausschließliche Verwendung von Neon als Trägergas führte zu weiteren Emissionen, die sich jedoch noch nicht zuordnen ließen.

Der Übergang  $a_1 1_u \rightarrow \text{XO}_g^+$

Die Anregung des  $a_1 1_u \rightarrow \text{XO}_g^+$ -Übergangs gelang leicht mit allen drei genannten Methoden, wobei die Wahl des Trägergases eine untergeordnete Rolle spielte. Man wählte zur hochaufgelösten Messung der 0–9-Bande mittels Hochspannungsentladung zur Reduzierung störender Atomlinien neben dem Bandpassfilter NBP 1440 Helium als Trägergas. Diese Bedingungen ermöglichten die Aufnahme von Spektren mit einer für Rotationsanalysen hinreichenden Auflösung.

Das System „ $\text{Y} \rightarrow b 0_g^+ (^5\Sigma_g^+)$ “

Des weiteren unternahm man Versuche zur Reproduktion des von Breidohr [54] unter stark veränderten Bedingungen gefundenen Systems bei  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . Chemilumineszenzmessungen mit  $\text{O}_2(^1\Delta)$  und viel Argon und Helium von hinten führten zu schwachen Signalen, jedoch gelang es nicht, die Bedingungen dahingehend zu optimieren, um an frühere Messungen anzuknüpfen.

### Nachleuchten

Zur Messung des Nachleuchtens von Antimon-Dampf positionierte man die Mikrowellenantenne zwischen Ofen und Strömungsrohr. Auf diese Weise beobachtete man nur den  $a_1 1_u \rightarrow \text{XO}_g^+$ -Übergang. Je näher sich die Mikrowellenantenne am Strömungsrohr befand, desto stärker waren die Signale, was eigentlich gegen die Theorie des Rekombinationsnachleuchtens für diesen Übergang spricht.

### *Tellurfluorid*

Zur Bildung von angeregtem TeF wurde zunächst auf die von Setzer [55] und Ziebarth [56]+[57] beschriebene Anregungsmethode mittels Chemilumineszenz zurückgegriffen, bei der man Wasserstoff über Tellurpulver leitet, die Produkte durch eine Mikrowellenentladung schickt und im Strömungsrohr auf Fluor treffen läßt. Nach erfolgter Reproduktion der Ergebnisse wurde wegen des Auftretens starker störender Fluorwasserstoff-Linien eine Anregungsmethode aus den Elementen nach Thorpe [58] genutzt. Dabei erhitzt man Tellurpulver auf etwa 490 °C und regt die erhaltenen Telluratome mit einer Mikrowelle an (Einlaß a). Über den Einlaß b dosiert man ein Fluor/Helium-Gemisch mit einem fünfprozentigen Fluoranteil zu. Zur weiteren Signalsteigerung führt man über Quecksilber geleitete angeregte Sauerstoffmoleküle ( $^1\Delta$ ) zu. Lediglich bei den Messungen unterhalb von  $7800\text{ cm}^{-1}$  traten die HF-Linien so stark auf, daß auf die Zufuhr von Sauerstoff - mit geringen Spuren von Wasserstoff verunreinigt - verzichtet werden mußte. Die auf diese Weise aufgenommenen Spektren waren wesentlich energiereicher als die nach der zuerst benutzten Methode, so daß man nun in der Lage war, auch Übergänge zwischen höheren Schwingungsniveaus zuzuordnen und auszuwerten. Teilweise wurde zur Spektrenaufnahme ein invers angeordnetes Strömungssystem gewählt (Einlässe vorn an der Eintrittslinse, Pumpe hinten), was aber letztlich nicht zu einer Signalverbesserung führte.

Um eine geeignete Anregungsmethode für den  $A_1\ ^{1/2} \rightarrow X_2\ ^{1/2}$ -Übergang zu finden, wurde das System zunächst auf den  $A_2\ ^{3/2} \rightarrow X_1\ ^{3/2}$ -Übergang optimiert. Dabei fungierte  $^1\Delta$ -Sauerstoff als Energieüberträger. Für die Messungen unterhalb von  $7800\text{ cm}^{-1}$  wurde, wie oben bereits erwähnt, ohne Sauerstoff gemessen. Unter den Bedingungen reiner Chemilumineszenz wurden neue Banden im Bereich zwischen  $8000\text{ cm}^{-1}$  und  $4500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die dem  $A_1\ ^{1/2} \rightarrow X_2\ ^{1/2}$ -Übergang zugeordnet werden konnten.

### **3.3 Kalibrierung**

Dank des im FT-Spektrometer integrierten frequenzstabilisierten He-Ne-Lasers erhält man bei hochaufgelösten Spektren eine relative Genauigkeit von bis zu  $10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ . Zur absoluten Kalibrierung der Linienpositionen wurde das jeweilige Spektrum in der Regel an Ar-Atomlinien geeicht. Deren exakte Werte sind vor einiger Zeit in der Arbeitsgruppe anhand von tabellierten CO-Linien im IR-Bereich ermittelt worden [59]. Die geeichten Ar-Atomlinien weisen eine Abweichung von weniger als  $\pm 0.003\text{ cm}^{-1}$  auf.

Das Spektrum des  $c\ ^3\Sigma_u^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs wurde an  $As_2$ -Linien des  $f\ ^3\Pi_g \rightarrow c\ ^3\Sigma_u^+$ -Übergangs geeicht, die zuvor mittels Ar-Atomlinien exakt bestimmt worden waren. Im UV-Bereich wurden die Linien des OH  $A\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Pi$ -Übergangs [60] zur Kalibrierung des  $D\ ^1\Pi_g \rightarrow X\ ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs genutzt.

## 4 Die zweiatomigen Radikale der V. Hauptgruppe

### 4.1 Das $As_2$

#### 4.1.1 Literaturüberblick

Bereits seit dem Jahre 1934 sind Spektren vom  $As_2$  bekannt. Gibson und MacFarlane [61] fanden damals in Absorption zwei dicht beieinander liegende Systeme, die sie als  $D \leftarrow X$  bzw.  $E \leftarrow X$  bezeichneten und damit erstmals die Grundzustandskonstanten bestimmten.

Ein Jahr später beobachteten Almy und Kinzer in Emission insgesamt fünf Systeme [51]-[53], davon drei über  $40000\text{ cm}^{-1}$ , eines bei etwa  $25000\text{ cm}^{-1}$  und schließlich eines bei etwa  $16000\text{ cm}^{-1}$ , wobei letzteres dem  $As_2^+$  zugeschrieben wurde. Als Begründung diente, daß es zum einen im Gegensatz zu den übrigen Systemen violett abgeschattete Banden besaß und zum anderen in zwei Reihen korrespondierender Banden gleicher Intensität mit quasi konstanten Abständen auftrat, was auf eine gerade Spinmultiplizität hindeutete.

Mrozowski et al. [11] fanden zwei neue Systeme - eines im UV und eines im IR - und führten die Herzberg-Notation [28] ein. Da das UV-System im oberen Zustand die gleichen Schwingungskonstanten wie das zuvor dem  $As_2^+$  zugeschriebene System besaß, konnten beide Übergänge nur zum  $As_2$  selbst gehören. Der als  $C \rightarrow c$  bezeichnete Übergang sollte in zwei verschiedene  $\Omega$ -Komponenten eines Triplett-Zustands hineinstrahlen, dessen energetische Lage zum Grundzustand sich aus den Differenzen von  $[(C \rightarrow X) - (C \rightarrow c_r)]$  ergab. Das intensive System im IR-Bereich von  $10000 - 13500\text{ cm}^{-1}$ , das im übrigen in dieser Arbeit erstmalig reproduziert worden ist, bestand aus zehn Sequenzen sehr dicht beieinander liegender Banden, die keine detaillierteren Analysen zuließen (siehe Kapitel 4.1.7). Perdigon et al. veröffentlichten 1970 die bisher umfassendste Übersichtsarbeit über  $As_2$  und stellten die zwei neuen Systeme  $e \rightarrow X$  und  $c \rightarrow X$  vor [12]. Dennoch war die Zuordnung des Zustands bei  $30800\text{ cm}^{-1}$  wie in den vorangegangenen Arbeiten nicht korrekt: Diesmal wurde er als  $^3\Pi_g$  bezeichnet. In den darauffolgenden Jahren widmete man sich mehr dem UV-Bereich [62]-[67] und dabei vor allem einer detaillierten Untersuchung der gegenseitigen Störungen der A- und B-Zustände [68]-[71]. Erst 1980 stellte man eher beiläufig die Zuordnung des Zustands d als  $^1\Pi_g$  mit der korrekten Bezeichnung „D“ richtig und nahm einen um etwa  $4500\text{ cm}^{-1}$  darüberliegenden<sup>3</sup> Zustand „d“  $^3\Pi_g$  an, der mit dem c-Zustand kombinieren sollte [14].

Tieftemperaturmessungen an tiefliegenden Zuständen in einer Ne-Matrix von Heimbrook et al. [72] führten neben der Beobachtung der schon bekannten Systeme aus den Zuständen  $a^3\Sigma_u^-$ ,  $c^3\Sigma_u^+$  und  $e^3\Delta_u$  heraus in den Grundzustand zu Signalen bei  $24826\text{ cm}^{-1}$ ,  $24559\text{ cm}^{-1}$  und  $19801\text{ cm}^{-1}$ . Sie wurden den Zuständen  $a_21_u$ ,  $A'0_u^-$  und  $e2_u$  zugeordnet. Alle drei Zustände konnten inzwischen in Gasphasen-Experimenten beobachtet werden. Allerdings ist nach den Auswahlregeln nur der  $a_21_u \rightarrow X$ -Übergang erlaubt, dagegen ist die Verletzung sowohl der Auswahlregel zur „+/-“-Parität ( $A'0_u^- \rightarrow X0_g^+$ ) als auch der Auswahlregel  $\Delta\Omega = 0, 1$  ( $e2_u \rightarrow X0_g^+$ ) streng verboten. Daher wurden die Konstanten beider Zustände aus anderen Übergängen bestimmt ( $D1_g \rightarrow A'0_u^-$  und  $f_21_g \rightarrow e2_u$ ).

In theoretischen Arbeiten [15]-[20] weichen die berechneten Werte zum Teil erheblich von den experimentellen Werten ab, teilweise auch wegen der falschen Zuordnung der Zustände.

<sup>3</sup> Offensichtlich ist dies ein Druckfehler in der Veröffentlichung, da sonst eine Diskrepanz bei den Energiedifferenzen auftreten würde: Der Zustand d  $^3\Pi_g$  läge demnach über  $35000\text{ cm}^{-1}$ , obwohl der Übergang  $d^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$  (mit  $c \approx 14500\text{ cm}^{-1}$ ) mit rund  $10000\text{ cm}^{-1}$  angegeben wird. Tatsächlich muß der Zustand also etwa  $4500\text{ cm}^{-1}$  unter dem Zustand D liegen, und es müßte daher im Originaltext „below“ anstatt „above“ heißen.



### 4.1.2 Zur Gliederung der Auswertung

Die Auswertung gliedert sich beim  $\text{As}_2$  in mehrere logische Kapitel, da einige Übergänge bereits lange bekannt und analysiert waren (siehe Kapitel 4.1.1).

Um eine gewisse Systematik zu wahren, werden zunächst die drei Übergänge aus den Zuständen  $a^3\Sigma_u^-$ ,  $c^3\Sigma_u^+$  und  $e^3\Delta_u$  in den Grundzustand behandelt. Dies erscheint sinnvoll, da sich aus der Rotationsanalyse des  $a0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs hochgenaue Grundzustandskonstanten ergeben, die bei allen weiteren Analysen festgehalten wurden. Neue Informationen enthält das Kapitel insofern, als daß Konstanten des neu gefundenen  $a1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs angegeben werden können, die eine Berechnung des Zustands  $a$  als  $^3\Sigma_u^-$  nach dem HKf b ermöglichen. Darüber hinaus ließ die Signalintensität erstmals eine Rotationsanalyse des  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs zu.

Ein 2. Kapitel beschäftigt sich mit den Emissionen des  $D^1\Pi_g$ -Zustands in den Grundzustand und in die beiden Komponenten des  $c^3\Sigma_u^+$ -Zustands. Anhand der erhaltenen Konstanten läßt sich die Aufspaltung des  $c$ -Zustands bestimmen.

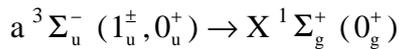
In einem 3. Kapitel werden die Emissionen der bisher unbekanntem  $f \rightarrow c$ -Übergänge untersucht. Ähnlich wie beim  $a \rightarrow X$ -Übergang findet man auch hier zwei Systeme unterschiedlicher Intensität ( $f0_g^+ \rightarrow c1_u$  und  $f1_g \rightarrow c0_u^-$ ), zusätzlich ist das intensivere System hier in zwei Komponenten aufgespalten ( $f0_g^\pm$ ). Dank der Untersuchung beider Komponenten des Zustands  $c^3\Sigma_u^+$  im vorangegangenen Kapitel kann man die energetische Lage der drei  $\Omega$ -Komponenten des Zustands  $f^3\Pi_g$  exakt bestimmen.

Das 4. Kapitel beschreibt die ebenfalls neuen Systeme im Roten, also von etwa  $3500\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich findet man eine große Menge an Banden, die aufgrund ihrer Struktur und ihrer Schwingungsabstände offensichtlich von verschiedenen Übergängen stammen müssen. Man findet recht schnell heraus, daß es sich vorwiegend um Systeme zwischen dem  $f$ - und dem  $e$ -Zustand handeln muß, da die meisten Banden keine Intensitätsalternierung aufweisen, was auf Übergänge zwischen Zuständen mit höheren  $\Omega$ -Werten hindeutet. Mit Hilfe der Schwingungs- und Rotationskonstanten bereits bekannter Zustände lassen sich Banden- und Linienpositionen gut vorhersagen und erleichtern so die Analyse erheblich. Dies ist um so wichtiger, als daß viele Banden überlagert sind. Man findet schließlich mindestens fünf Systeme, davon vier  $f \rightarrow e$ -Übergänge und einen weiteren Übergang, der vom  $D^1\Pi_g$ -Zustand in einen als  $A'$  bezeichneten Zustand ( $^1\Sigma_u^-$ ) strahlt. Ab etwa  $6800\text{ cm}^{-1}$  aufwärts lassen sich die einzelnen Banden praktisch nicht mehr trennen, da sie ineinander laufen und man die vielen Linien nicht mehr zuordnen kann.

Kapitel 5 widmet sich beobachteten, aber noch nicht klassifizierten Systemen.

Abschließend sollen in Kapitel 6 die Konstanten der einzelnen Zustände besprochen und miteinander verglichen werden. Die in unserer Arbeitsgruppe von Shestakov [73] zeitgleich an ausgewählten Übergängen des  $\text{As}_2$  durchgeführten LIF-Experimente untermauern die getroffenen Zuordnungen und liefern zudem Werte für die Lebensdauern einiger Zustände (siehe Tab. 67). Eine Übersichtsgrafik (Abb. 57) illustriert sämtliche analysierten sowie theoretisch möglichen Übergänge und verdeutlicht den gegenwärtigen Wissensstand bei den niedrigliegenden Zuständen des  $\text{As}_2$ .

### 4.1.3 Die Übergänge $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ , $c^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ und $e^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$



Man beobachtet im Übersichtsspektrum der Übergänge  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$  und  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$  (Abb. 16) zwei Systeme unterschiedlicher Intensität. Die Banden des schwächeren Systems  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$  sind mit kleinen Sternen (\*) gekennzeichnet. Das Intensitätsverhältnis der Banden beider Übergänge zueinander beträgt etwa 10:1 ( $a_10_u^+ : a_21_u$ ). Aus diesem Grund sieht man selbst in niedrig aufgelösten Spektren beim  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergang lediglich die Banden der Progression (0,  $v''$ ).

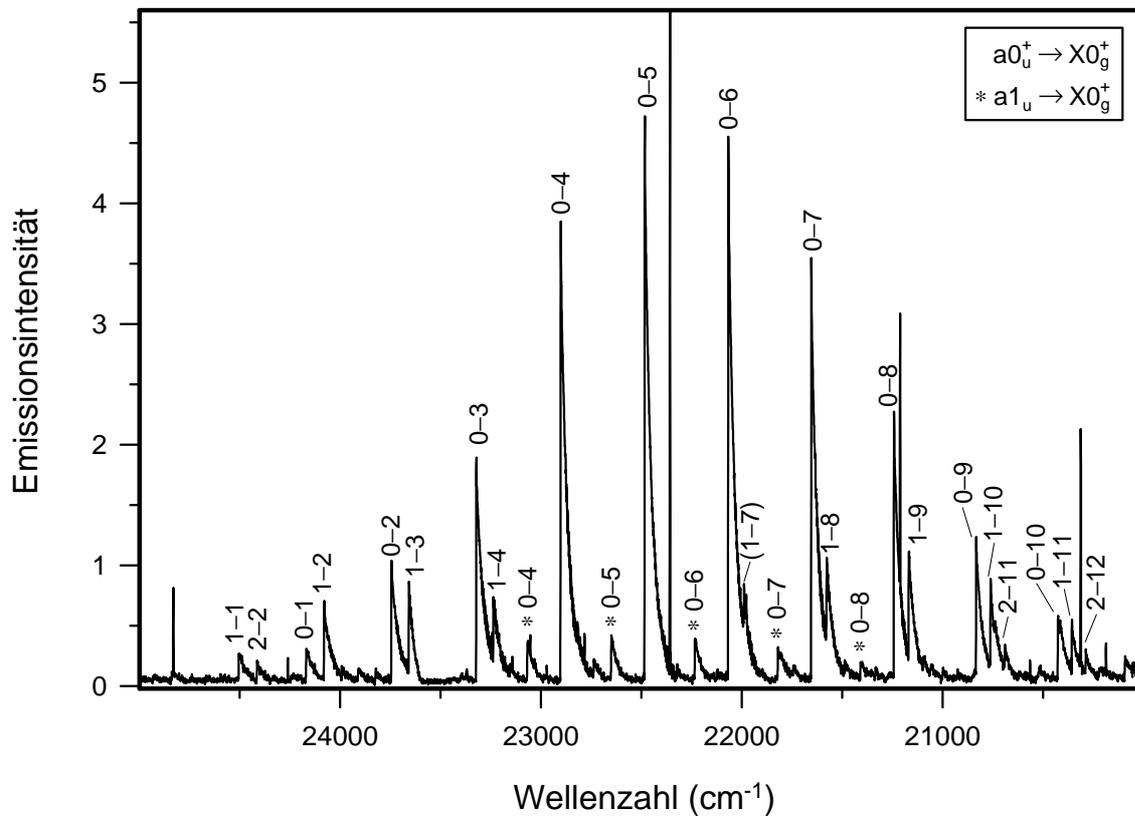


Abb. 16: Übersichtsspektrum der Übergänge  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$  und  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

Daß im Bereich von  $24500\text{-}28000\text{ cm}^{-1}$  keine weiteren Messungen durchgeführt wurden, lag zum einen an filtertechnischen Problemen und zum anderen an fehlender Signalintensität. Gemessen am Aufwand hätten genauere Untersuchungen des genannten Bereichs nur verhältnismäßig geringe neue Informationen erbracht, so daß auf sie verzichtet wurde.

Insgesamt 21 Bandenköpfe des  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs lassen sich zu Schwingungsanalysen nutzen, wie aus Tab. 5 hervorgeht. Die Standardabweichung liegt bei  $0.27\text{ cm}^{-1}$ .

Die fünf Bandenköpfe des  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs sind in Tab. 6 aufgelistet. Mangels höherer Schwingungsniveaus im  $a_21_u$ -Zustand über  $v = 0$  hinaus lassen sich die Positionen der Bandenköpfe nur mit Daten aus in der Arbeitsgruppe durchgeführten LIF-Messungen berechnen, deren Konstanten in Tab. 67 aufgelistet sind. Die Standardabweichung beträgt  $0.16\text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 5:** Bandenköpfe des Übergangs  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0–0	[24596.52] <sup>a</sup>	1–0	[24932.07]	1–11	20357.08(5)
0–1	24169.35(–33) <sup>b</sup>	1–1	24504.79(–44)	2–2	24414.60(23)
0–2	23744.93(–7)	1–2	24080.41(–15)	2–11	20691.71(86)
0–3	23322.35(–15)	1–3	23658.02(–3)	2–12	20288.11(–9)
0–4	22902.07(–10)	1–4	23237.90(17)	3–0	[25597.98]
0–5	22483.89(–15)	1–5	[22819.59]	4–0	25928.05(–28)
0–6	22067.95(–14)	1–6	[22403.64]	5–0	26256.72(–22)
0–7	21654.21(–13)	1–7	[21989.90]	6–0	26583.91(9)
0–8	21242.66(–14)	1–8	21578.93(58)	7–0	26908.88(–8)
0–9	20833.49(2)	1–9	21169.16(14)	8–0	27232.23(–14)
0–10	20426.38(2)	1–10	20762.08(17)	9–0	27554.37(32)

<sup>a</sup> Berechnete Werte.<sup>b</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.**Tab. 6:** Bandenköpfe des Übergangs  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0–4	23068.44(–10) <sup>a</sup>	0–6	22234.39(–6)	0–8	21409.34(18)
0–5	22650.22(–18)	0–7	21820.87(16)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Der Ausschnitt eines hochaufgelösten Spektrums der 0–6-Bande bei  $22050 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 17) zeigt wie erwartet für den  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergang ein System mit zwei Zweigen (P und R). Charakteristisch für homonukleare Moleküle ist das Auftreten einer Intensitätsalternierung in den Zweigen [28].

Mit einem Kernspin  $I = 3/2$  beim  $\text{As}_2$  erfolgt die Besetzung der symmetrischen und antisymmetrischen J-Niveaus nach der Formel

$$\frac{I+1}{I} = \frac{5}{3}. \quad (\text{Gl. 37})$$

Hierbei wird erwartet, daß die Linien ungerader J-Werte (man bezieht sich auf  $J''$ ) die stärkeren sind.

Abb. 18 zeigt die Vergrößerung eines Teils der 0–6-Bande des  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs, der exemplarisch die Intensitätsalternierung verdeutlichen soll.

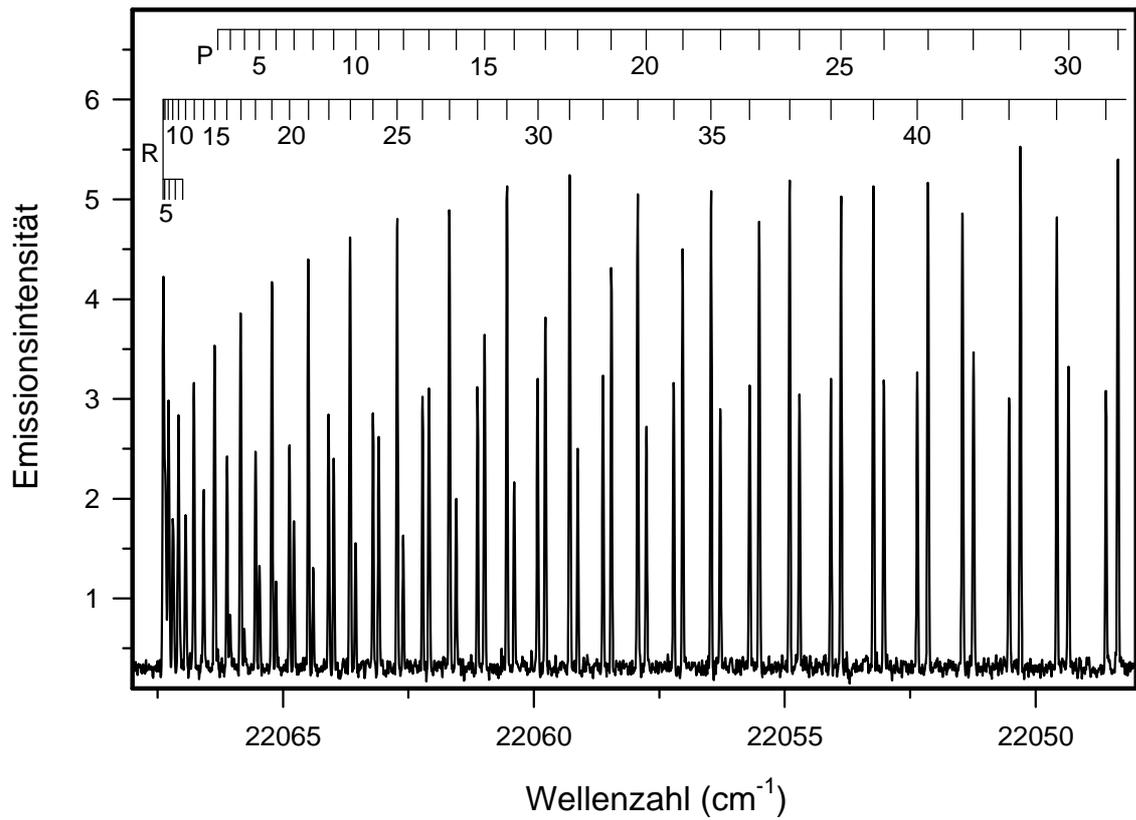
As<sub>2</sub> a0-X 0-6

Abb. 17: Ausschnitt aus der 0–6 - Bande des Übergangs  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

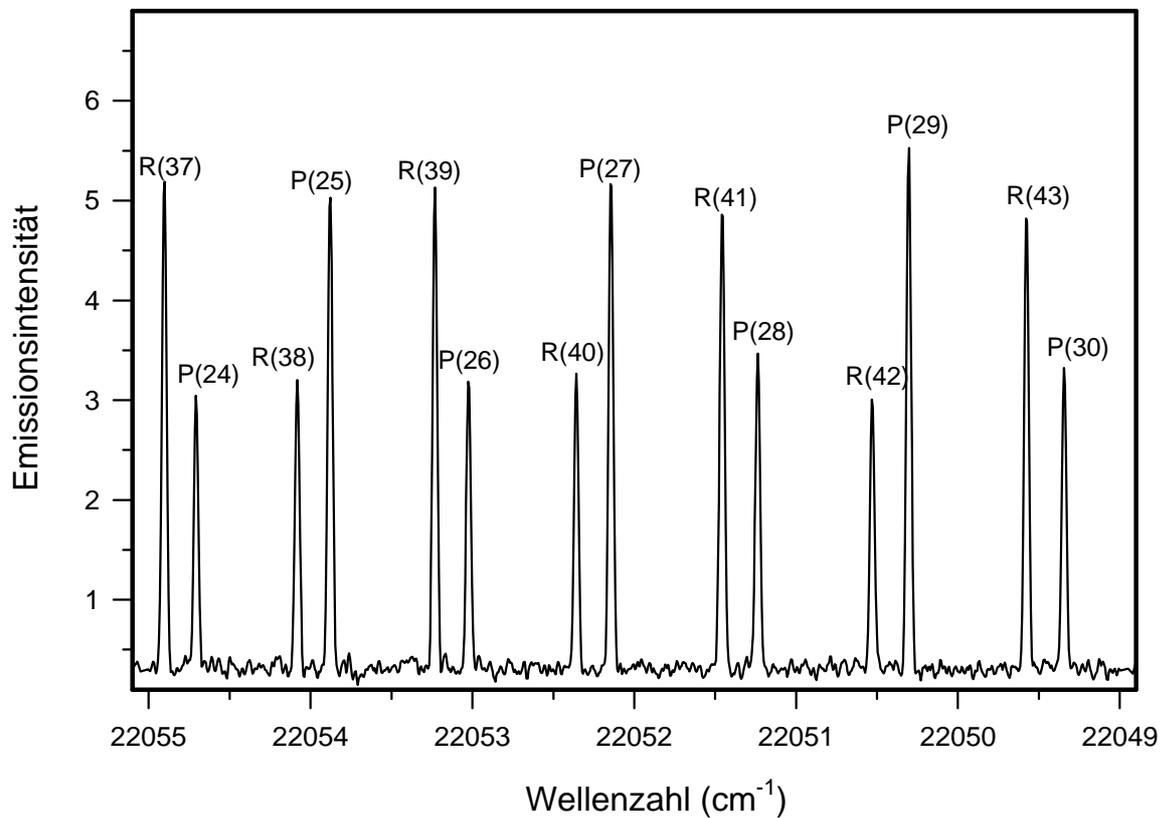


Abb. 18: Vergrößerung eines Teils der Abb. 17.

Weil die Banden der Progression (0,  $v''$ ) im Bereich von 21000-23000  $\text{cm}^{-1}$  in hochaufgelösten Spektren sehr sauber waren, dienten die aus deren Rotationsanalyse erhaltenen Grundzustandskonstanten bei der Bearbeitung aller weiteren Übergänge, die in den Grundzustand strahlten, als Basis.

Die Berechnung erfolgte nach dem einfachen Formalismus nach Fall c gemäß (Gl. 14). Nachdem in einem sog. „5-Parameter-Fit“ alle Werte variabel gehalten wurden, bildete man für das Schwingungsniveau  $v' = 0$  aus den sich innerhalb der Fehlergrenzen konstant verhaltenden Rotationskonstanten der starken Banden 0–3 bis 0–7 Mittelwerte, die zur Berechnung der schwächeren Banden innerhalb der Progression festgehalten wurden. Desgleichen wurden die Daten der Niveaus  $v' = 1$  und  $v' = 2$  aus den gemittelten Werten der Banden 1–4, 1–8, 1–10 und 1–11 bzw. 2–11 und 2–12 erhalten.

Eine Abschätzung der Fehler ergab für  $B' \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$  und für  $D' \cdot 10^{-10} \text{cm}^{-1}$ . Aus der Abschätzung von  $D_e'$  und  $\beta_e'$  ( $5.8 \cdot 10^{-11} \text{cm}^{-1}$ ) ließ sich auf einen konstanten Wert für  $D_v'$  schließen. Die aus der Progression (0,  $v''$ ) ermittelten Grundzustandsdaten wurden bei der Berechnung der beiden übrigen Progressionen festgehalten, der Wert für  $B_{(12)}''$  ergab sich aus den Daten für  $B_e''$  und  $\alpha_e''$ .

**Tab. 7:** Rotationsanalyse des Übergangs  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-3	23321.1479(1)	0.10085634(8)	2.3355(16)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	153	0.0008
0-4	22900.8239(1)	0.10052706(6)	2.3404(12)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	189	0.0009
0-5	22482.6864(1)	0.10019711(7)	2.3475(10)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	173	0.0007
0-6	22066.7405(1)	0.09986612(5)	2.3551(10)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	183	0.0007
0-7	21652.9934(1)	0.09953413(7)	2.3606(14)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	166	0.0006
0-8	21241.4509(2)	0.09920077(19)	2.3623(31)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	105	0.0010
0-9	20832.1198(2)	0.09886626(23)	2.3650(49)	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	108	0.0012
0-10	20425.0093(5)	0.09853097(59)	2.3700 <sup>d</sup>	0.0867676 <sup>c</sup>	2.3000 <sup>c</sup>	81	0.0019
1-4	23236.3791(2)	0.10052706 <sup>d</sup>	2.3404 <sup>d</sup>	0.0864703 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	92	0.0012
1-8	21577.0055(2)	0.09920077 <sup>d</sup>	2.3623 <sup>d</sup>	0.0864703 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	110	0.0014
1-9	21167.6748(7)	0.09886626 <sup>d</sup>	2.3650 <sup>d</sup>	0.0864703 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	42	0.0012
1-10	20760.5631(2)	0.09853097 <sup>d</sup>	2.3700 <sup>d</sup>	0.0864703 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	87	0.0013
1-11	20355.6773(5)	0.09819449 <sup>d</sup>	2.3700 <sup>d</sup>	0.0864703 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	76	0.0024
2-11	20689.4971(3)	0.09819449 <sup>d</sup>	2.3700 <sup>d</sup>	0.0861727 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	79	0.0015
2-12	20286.8459(3)	0.09785694 <sup>d</sup>	2.3700 <sup>d</sup>	0.0861727 <sup>e</sup>	2.3000 <sup>e</sup>	82	0.0016

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Gemittelte Werte der starken Banden 0-3 bis 0-7, im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Ermittelte Werte aus der Progression (0,  $v''$ ), im Fit festgehalten.

<sup>e</sup> Gemittelte Werte der Banden 1-4, 1-8, 1-10 und 1-11 bzw. 2-11 und 2-12, im Fit festgehalten.

In Tab. 7 sind die Ergebnisse der Rotationsanalyse des  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ -Übergangs aufgelistet. Die kleinen Standardabweichungen belegen ebenso wie die in Kap. 4.1.8 gezeigten Aufstellungen der Konstanten die Zulässigkeit der durchgeführten Auswertungen über den Weg der Bildung von Mittelwerten.

Daher wurde diese Methode, welche sich nur beim Auftreten mehrerer starker Banden in ein Schwingungsniveau anwenden läßt, bei sämtlichen Übergängen des  $\text{As}_2$  benutzt - entgegen dem Verfahren für Systeme stark unterschiedlicher Intensität, wo die Konstanten eines Schwingungsniveaus aus der Analyse der stärksten Bande ermittelt werden und die Basis aller weiteren Auswertungen bilden.

Die Schlüssigkeit der gewählten Auswertungsmethode wird letztendlich durch die sehr genauen, aus den  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten ermittelten Schwingungskonstanten und  $T_e$ -Werten aller untersuchter tiefliegender Zustände des  $\text{As}_2$  belegt (siehe Tab. 65).

Die Schwingungskonstanten ließen sich aus den Bandenursprüngen der Rotationsanalysen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnen.

**Tab. 8:** Bandenursprünge des Übergangs  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-3	23321.1479(-6) <sup>a</sup>	1-4	23236.3791(21)
0-4	22900.8239(-2)	1-8	21577.0055(23)
0-5	22482.6864(10)	1-9	21167.6748(6)
0-6	22066.7405(15)	1-10	20760.5631(-14)
0-7	21652.9934(16)	1-11	20355.6773(-35)
0-8	21241.4509(6)	2-11	20689.4971(1)
0-9	20832.1198(-15)	2-12	20286.8459(-1)
0-10	20425.0093(-23)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Dabei wurde eine Standardabweichung von  $0.0024 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Die Werte sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Die Banden des  $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ -Übergangs umfassen drei Zweige (P, Q und R), wie in Abb. 19 dargestellt ist.

Die sehr viel geringere Intensität des  $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ -Übergangs im Gegensatz zum  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ -Übergang wird auch beim Vergleich der Signal/ Rausch-Verhältnisse beider Übergänge deutlich.

Die Rotationsanalysen der  $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ -Banden wurden ebenfalls nach dem Formalismus des Falls c durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 aufgeführt.

Die Werte für  $B''$  und  $D''$  wurden dem Übergang  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$  entnommen und im Fit konstant gehalten. Die Konstanten  $B'$ ,  $D'$  und  $q'$  ergaben sich aus der Mittelwertbildung der Einzelfits für die drei Banden. Dabei betragen die abgeschätzten Fehler bei  $B_{(0)'} 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{(0)'} 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  und  $q_{(0)'} 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 9:** Rotationsanalyse des Übergangs  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ .

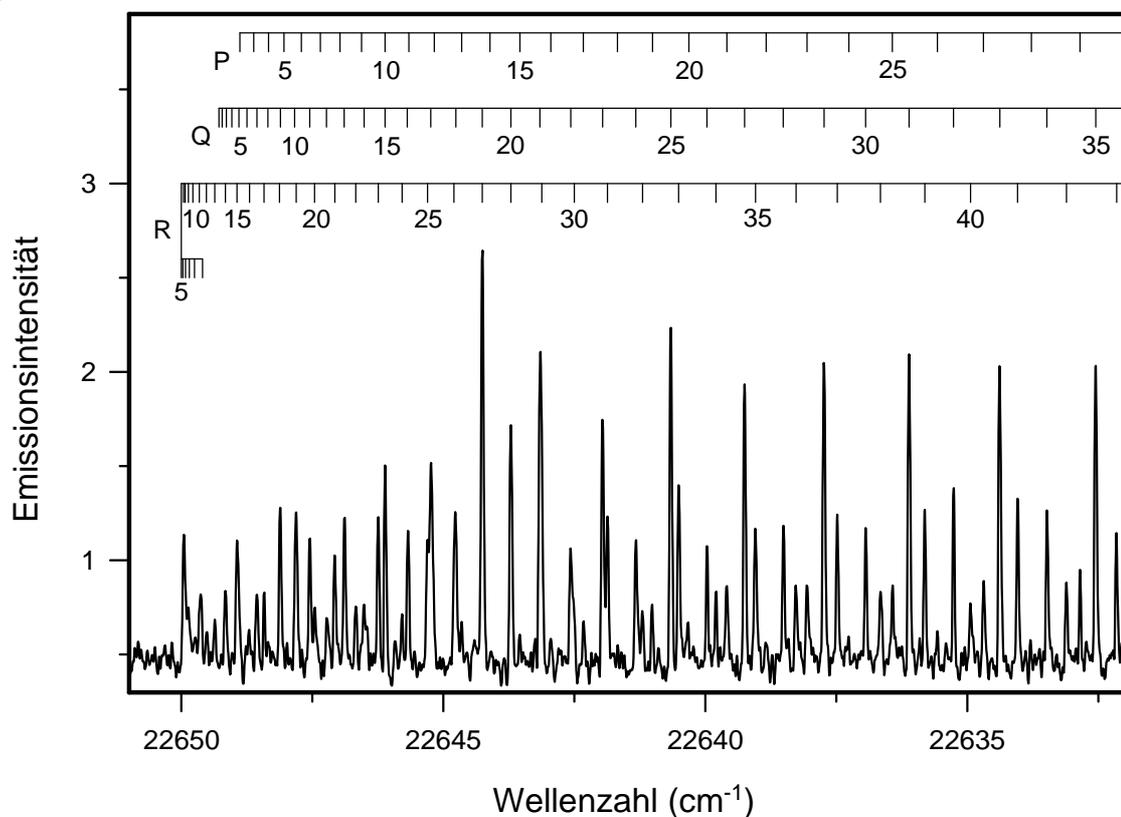
Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^4 q_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-4	23067.5425(4)	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.0869917 <sup>d</sup>	2.3000 <sup>d</sup>	1.840 <sup>d</sup>	159	0.0041
0-5	22649.4051(4)	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.0869917 <sup>d</sup>	2.3000 <sup>d</sup>	1.840 <sup>d</sup>	155	0.0037
0-6	22233.4598(3)	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.0869917 <sup>d</sup>	2.3000 <sup>d</sup>	1.840 <sup>d</sup>	165	0.0041

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Gemittelte Werte der drei Banden, im Fit festgehalten.

 As<sub>2</sub> a1-X 0-5

**Abb. 19:** Ausschnitt aus der 0-5 - Bande des Übergangs  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Unter Zuhilfenahme von LIF-Daten für den  $a_21_u$ -Zustand gelang ein weiteres Mal eine Schwingungsanalyse, diesmal die der Bandenursprünge, wie Tab. 10 zeigt. Die Standardabweichung betrug hier  $0.0012 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 10:** Bandenursprünge des Übergangs  $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-4	23067.5425(-12) <sup>a</sup>	0-6	22233.4598(12)
0-5	22649.4051(1)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Darüber hinaus gelang es, die Banden 0–4, 0–5 und 0–6 als  ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ -Übergang mit dem Formalismus von Brown et al. [48]+[49] nach Kopplungsfall b zu berechnen. Dazu behandelte man die beiden  $\Omega$ -Komponenten des a-Zustands als einen  ${}^3\Sigma_u^-$ -Zustand mit fünf Zweigen (siehe Abb. 6). Der Wert des Parameters  $\gamma_D$  wurde bei den Rotationsanalysen auf Null gesetzt.

Auch bei dieser Rotationsanalyse gelangte man durch die Bestimmung des Mittelwerts bei festgehaltenen Grundzustandsdaten zu den in Tab. 11 zusammengestellten Ergebnissen.

Die Tatsache, daß diese Auswertung bei einer guten Standardabweichung für den unteren Zustand gleiche Ergebnisse liefert, beweist die besondere Stellung des  $\text{As}_2$  als Molekül zwischen den Kopplungsfällen b und c.

**Tab. 11:** Rotationsanalyse des Übergangs  $a^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  nach Fall b.

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-4	23067.4549	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.0861845 <sup>d</sup>	2.3320 <sup>d</sup>	83.404 <sup>d</sup>	348	0.0026
0-5	22649.3172	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.0861845 <sup>d</sup>	2.3320 <sup>d</sup>	83.404 <sup>d</sup>	328	0.0027
0-6	22233.3715	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.0861845 <sup>d</sup>	2.3320 <sup>d</sup>	83.404 <sup>d</sup>	346	0.0027

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Gemittelte Werte der drei Banden, im Fit festgehalten.

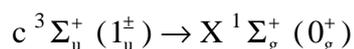
Weitere festgehaltene gemittelte Parameter (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\lambda_D = -2.68 \cdot 10^5$  und  $\gamma_0 = -2.40 \cdot 10^3$ .

Die Dissoziationsenergien der Zustände werden aus den Schwingungskonstanten nach der Gleichung

$$(Gl. 38) \quad D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$$

abgeschätzt. Durch Einsetzen der Werte aus Tab. 51 bzw. Tab. 52 erhält man für den Grundzustand  $42680 \text{ cm}^{-1}$  und für den  $a_1 0_u^+$ -Zustand  $32860 \text{ cm}^{-1}$ . Zuzüglich des  $T_e$ -Werts für den  $a_1 0_u^+$ -Zustand ergeben sich  $57500 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt, daß die Zustände mit verschiedenen Atomzuständen korrelieren müssen.

Die Dissoziationsenergien werden am Ende des Kap. 4.1.8 für alle Zustände berechnet und miteinander verglichen.



Das Übersichtsspektrum des  $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs (Abb. 20) aus der Chemilumineszenzreaktion von Arsenwasserstoff mit Wasserstoffatomen zeigt 16 Banden der Progressionen (0,  $v''$ ) bis (2,  $v''$ ) im Ausschnitt von 9000-13000  $\text{cm}^{-1}$ .

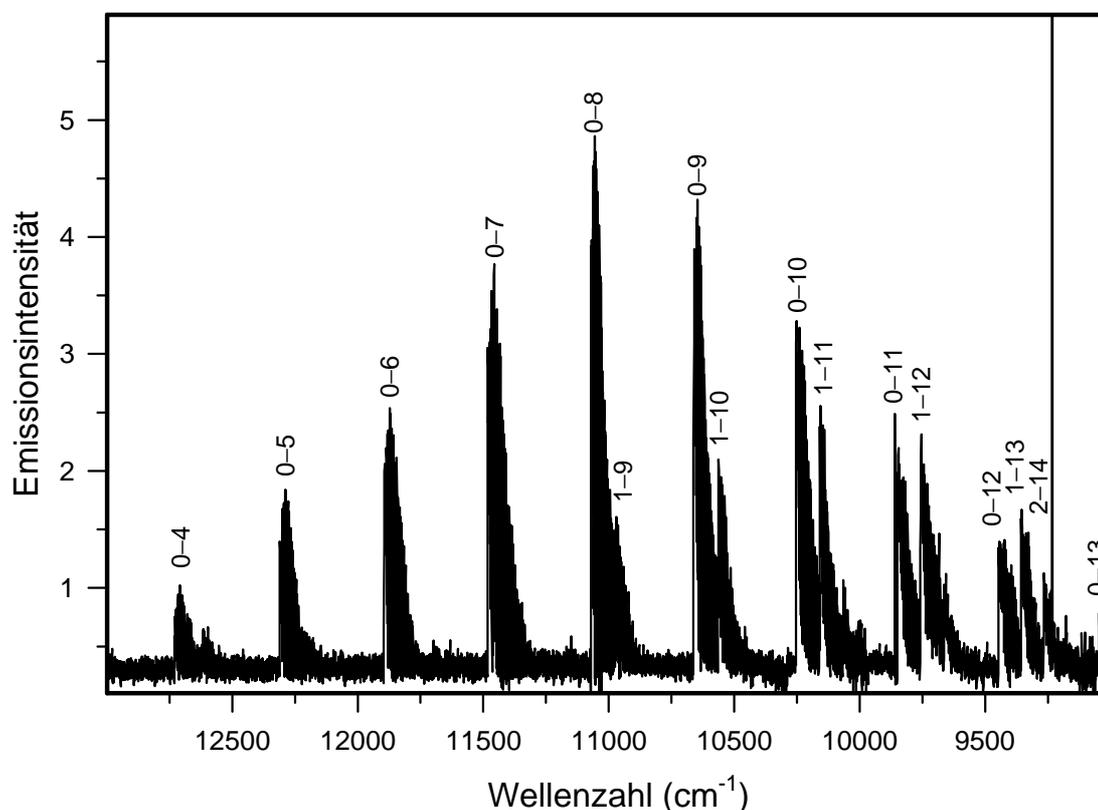


Abb. 20: Übersichtsspektrum des Übergangs  $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .

Tab. 12: Bandenköpfe des Übergangs  $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-3	13148.68(-17) <sup>a</sup>	0-12	9445.28(10)	1-14	8957.40(9)
0-4	12728.40(-13)	0-13	9044.92(15)	1-15	8561.48(8)
0-5	12310.43(4)	1-3	13459.56(0)	2-8	11688.30(-31)
0-6	11894.40(-4)	1-4	13039.20(4)	2-13	9664.20(-2)
0-7	11480.63(-7)	1-5	12620.85(-25)	2-14	9266.03(-3)
0-8	11069.10(-6)	1-10	10562.63(-79) <sup>b</sup>	2-15	8870.17(3)
0-9	10659.75(-8)	1-11	10158.53(-1)	2-16	8476.65(16)
0-10	10252.80(8)	1-12	9756.08(19)	3-16	8783.33(6)
0-11	9847.95(12)	1-13	9355.58(10)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Im Fit nicht berücksichtigt.

Insgesamt 26 Bandenköpfe lassen sich zu einer Schwingungsanalyse heranziehen, deren Resultat aus Tab. 12 ersichtlich ist.

Bei diesem Übergang fällt auf, daß selbst in niedrigaufgelösten Spektren die Intensität nicht ausreicht, um Signale bis über  $13500\text{ cm}^{-1}$  hinaus zu sehen. Dabei spielt die Wahl der Filter ebensowenig eine Rolle wie die Art der Anregung. Im Bereich unterhalb von  $10500\text{ cm}^{-1}$  überlagern die sehr viel stärkeren Signale des  $f_1 0_g^{\pm} \rightarrow c_1 1_u$ -Übergangs die Spektren, die mittels Hochspannungs- oder Mikrowellenentladung aufgenommen wurden.

Für hochaufgelöste Messungen kommen zehn Banden der  $(0, v'')$ - und  $(1, v'')$ -Progressionen in Betracht. Die Banden besitzen drei Zweige (P, Q und R) und zeigen Intensitätsalternierung, wie in Abb. 21 dargestellt ist.

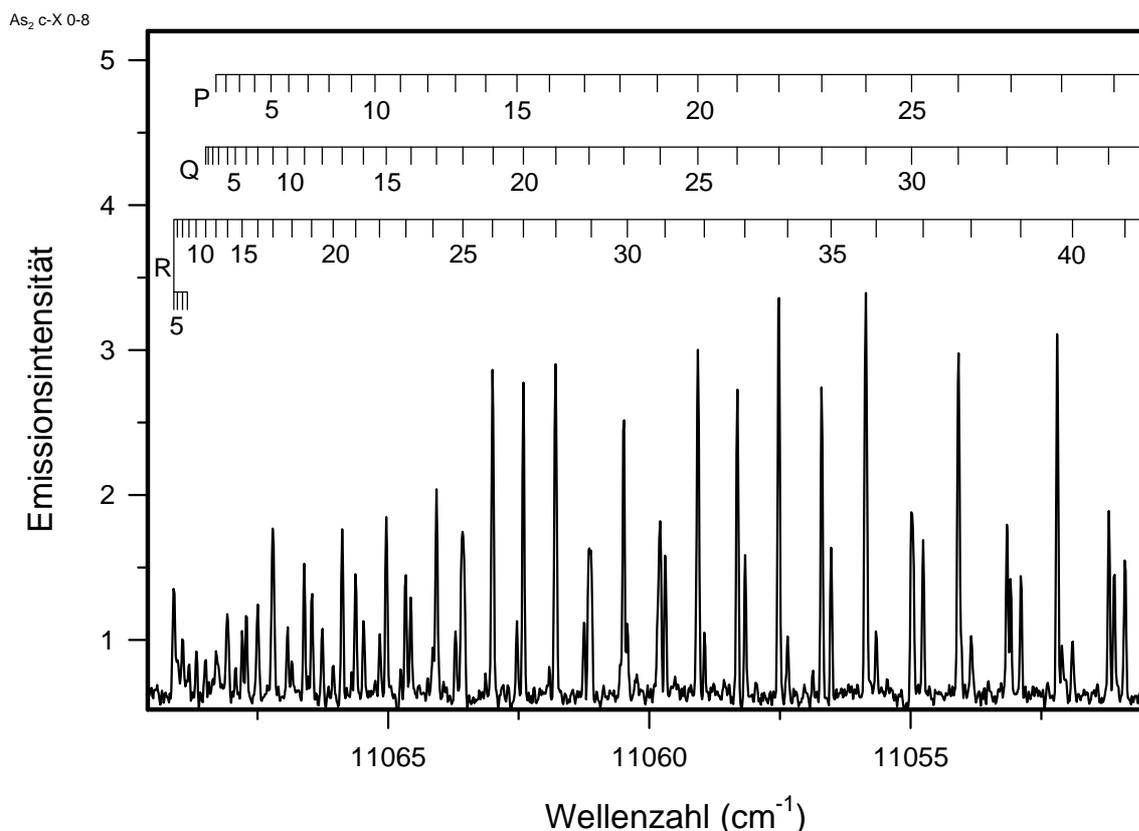


Abb. 21: Ausschnitt aus der 0–8 - Bande des Übergangs  $c_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.05\text{ cm}^{-1}$ .

Die Rotationsanalyse der zehn stärksten Banden ergibt die in Tab. 13 dargestellten Konstanten, zu deren Berechnung dem  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ -Übergang die Werte für den Grundzustand entnommen und festgehalten wurden.

Zur Bestimmung der Konstanten des Schwingungsniveaus  $v' = 0$  wurden die Werte der starken Banden 0–7 bis 0–10 gemittelt und diese Mittelwerte fixiert. Die Werte für  $B_{(1)'}'$  und  $D_{(1)}'$  dagegen stammten aus den Rotationsanalysen des Übergangs  $f_1 0_g^{\pm} \rightarrow c_1 1_u$ .

Die abgeschätzten Fehler betragen für die Bandenursprünge  $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ,  $B' 2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ ,  $D' 5 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$ ,  $q' 3 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}$  und für  $q_D' 1 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 13:** Rotationsanalyse des Übergangs  $c_1 1_u \rightarrow X0^+_g$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^4 q_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{10} q_{Dv}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-5	12309.85567	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	90	0.0044
0-6	11893.91170	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	138	0.0019
0-7	11480.16360	0.09953413 <sup>c</sup>	2.3606 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	151	0.0017
0-8	11068.62188	0.09920077 <sup>c</sup>	2.3623 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	191	0.0018
0-9	10659.29059	0.09886626 <sup>c</sup>	2.3650 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	168	0.0015
0-10	10252.17880	0.09853097 <sup>c</sup>	2.3700 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	165	0.0021
0-11	9847.29341	0.09819449 <sup>c</sup>	2.3700 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	136	0.0018
0-12	9444.64219	0.09785694 <sup>c</sup>	2.3700 <sup>c</sup>	0.08474040 <sup>d</sup>	2.5070 <sup>d</sup>	1.846 <sup>d</sup>	-3.7 <sup>d</sup>	120	0.0038
1-11	10157.98886	0.09819449 <sup>c</sup>	2.3700 <sup>c</sup>	0.08440299 <sup>e</sup>	2.5070 <sup>e</sup>	1.837 <sup>e</sup>	-3.5 <sup>e</sup>	96	0.0021
1-12	9755.33886	0.09785694 <sup>c</sup>	2.3700 <sup>c</sup>	0.08440299 <sup>e</sup>	2.5070 <sup>e</sup>	1.837 <sup>e</sup>	-3.5 <sup>e</sup>	100	0.0022

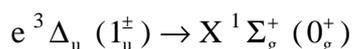
<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $a_1 0^+_u \rightarrow X0^+_g$ , im Fit festgehalten.<sup>d</sup> Gemittelte Werte der starken Banden 0-7 bis 0-10, im Fit festgehalten.<sup>e</sup> Die Werte für  $B_{(1)'}$  und  $D_{(1)'}$  stammen aus den Rotationsanalysen des  $f_1 0^\pm_g \rightarrow c_1 1_u$ -Übergangs.

Die Bandenursprünge sind in Tab. 14 aufgelistet. Die Standardabweichung des nach (Gl. 10) durchgeführten Fits beträgt  $0.0027 \text{ cm}^{-1}$ . Die Konstanten  $\omega'_e$ ,  $\omega'_e x'_e$  und  $\omega'_e y'_e$  stammen aus den Analysen des  $f_1 0^\pm_g \rightarrow c_1 1_u$ -Übergangs.

**Tab. 14:** Bandenursprünge des Übergangs  $c_1 1_u \rightarrow X0^+_g$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-5	12309.8557(15) <sup>a</sup>	0-10	10252.1788(-16)
0-6	11893.9117(39)	0-11	9847.2934(-32)
0-7	11480.1636(31)	0-12	9444.6422(-33)
0-8	11068.6218(29)	1-11	10157.9889(-24)
0-9	10659.2905(5)	1-12	9755.3389(-13)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



Die Abb. 22 zeigt einen Ausschnitt aus einem Übersichtsspektrum des  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs im Bereich von  $15500\text{-}19500\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Übergang läßt sich durch einen Überschuß an Helium als Trägergas besonders intensiv anregen. Gemäß der Auswahlregel  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$  kann nur die  $e1_u$ -Komponente mit dem Grundzustand in Wechselwirkung treten.

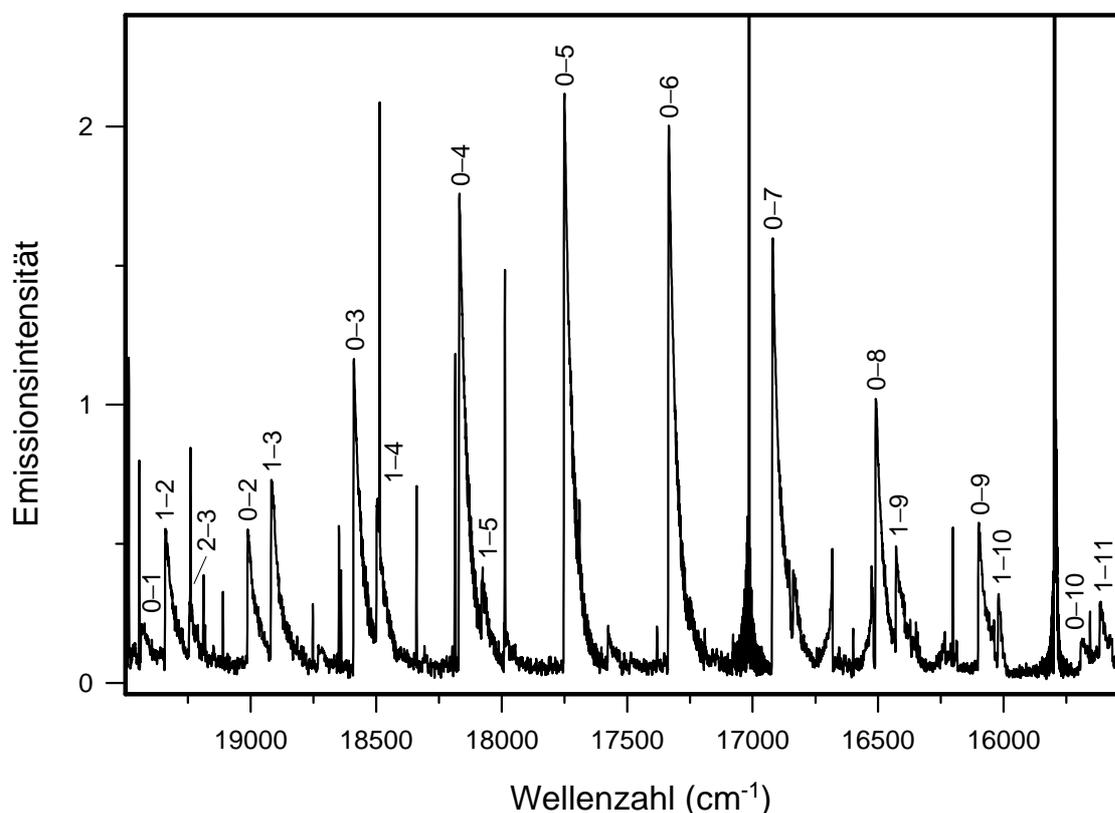


Abb. 22: Übersichtsspektrum des Übergangs  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

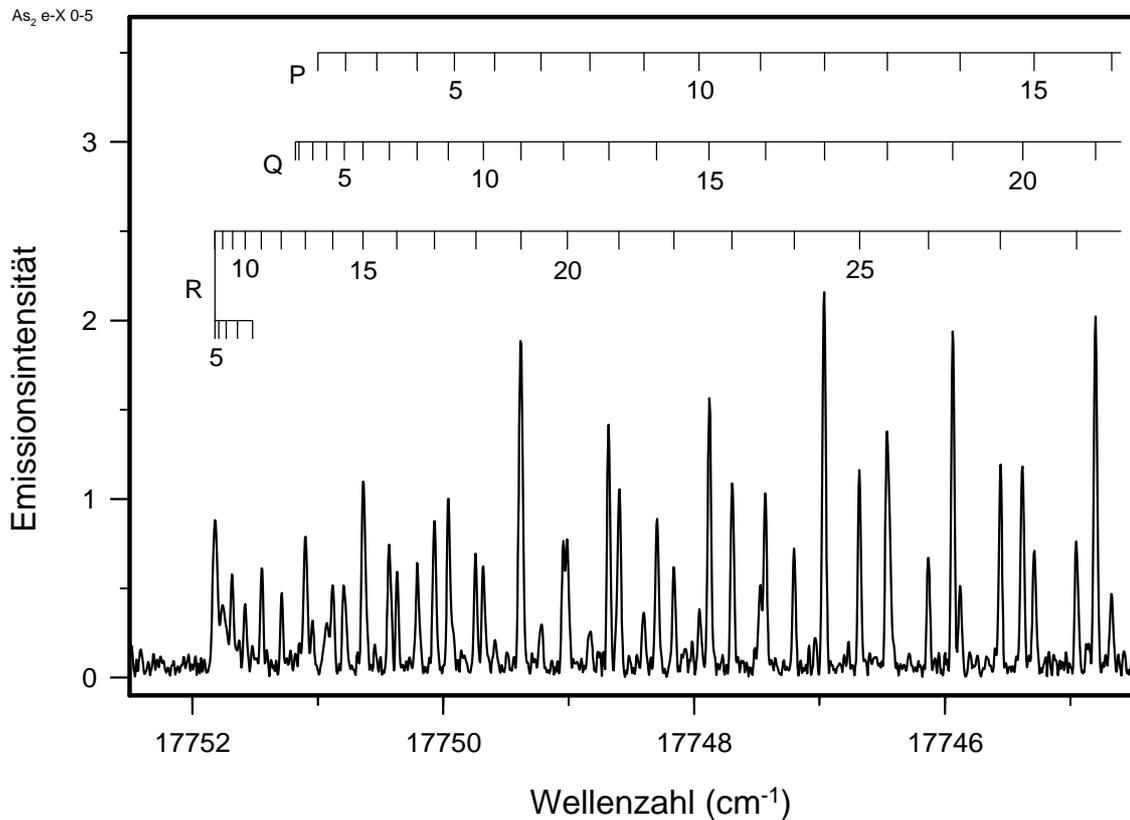
Tab. 15: Bandenköpfe des Übergangs  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
0-0	[19864.48] <sup>a</sup>	0-9	16101.55(12)	1-10	16022.73(8)
0-1	14937.70(6) <sup>b</sup>	0-10	15694.12(-20)	1-11	15617.82(6)
0-2	19012.90(-6)	1-1	19765.69(-27)	2-1	20092.59(8)
0-3	18590.49(3)	1-2	19341.45(16)	2-2	19667.50(-34)
0-4	18170.12(-1)	1-3	18918.96(18)	2-3	19245.21(-13)
0-5	17752.02(3)	1-4	18498.49(3)	2-6	17991.04(11)
0-6	17336.10(5)	1-5	18080.54(22)	2-7	17576.87(-31)
0-7	16922.38(8)	1-8	16839.05(-4)	3-2	19992.59(-6)
0-8	16510.92(16)	1-9	16429.83(7)	3-5	18731.53(-10)

<sup>a</sup> Berechnete Werte.

<sup>b</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Insgesamt 26 Bandenköpfe lassen sich zu einer Schwingungsanalyse nutzen, wie aus Tab. 15 hervorgeht. Daneben erkennt man bei  $16680\text{ cm}^{-1}$  die  $1-0$ -Bande des  $D1_g \rightarrow c_11_u$ -Übergangs. Die Banden bestehen aus drei Zweigen (P, Q und R) mit Intensitätsalternierung, wie Abb. 23 verdeutlicht.



**Abb. 23:** Ausschnitt aus der  $0-5$  - Bande des Übergangs  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.02\text{ cm}^{-1}$ .

Dank des günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses konnten erstmals mittels hochauflöster Messungen an 16 Banden des  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs Rotationsanalysen vorgenommen werden, deren Resultate aus Tab. 16 ersichtlich sind.

Wie schon bei der Analyse der vorangegangenen Übergänge bot sich die Bestimmung der Rotationskonstanten durch das Fixieren der bereits bekannten Grundzustandsdaten mit anschließender Mittelwertbildung der Konstanten des oberen Zustands in den starken Banden der Progression  $(0, v'')$  an. Die Aufspaltungskonstante  $q'$  lag mit Werten kleiner  $1 \cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$  außerhalb des Bereichs, der signifikanten Einfluß auf die Berechnung ausübt und wurde daher auf Null gesetzt. Bei den Niveaus  $v = 1$  und  $v = 2$  verlief die Bestimmung der Konstanten analog über die Bildung der Mittelwerte von  $B'$ , wobei der Wert von  $D'$  wegen geringer Schwankungen festgehalten werden konnte. Den Wert von  $B_{(3)}'$  ermittelte man aus (Gl. 15), da die Banden zu schwach bzw. die Linien zu überlagert für eine sichere Analyse waren.

Die Fehler ließen sich für die Bandenursprünge mit  $4 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ , für  $B'$  mit  $2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$  und für  $D'$  mit  $5 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$  angeben.

Erfreulich im Hinblick auf die Analyse der  $f^3\Pi_g \rightarrow e^3\Delta_u$ -Systeme im Roten (siehe Kap. 4.1.6) war die Tatsache, daß auch die Rotationskonstanten höherer Schwingungsniveaus des  $e1_u$ -Zustands (bis  $v = 3$ ) erhalten wurden.

**Tab. 16:** Rotationsanalyse des Übergangs  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-2	19012.2619	0.10118406 <sup>c</sup>	2.3300 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	151	0.0018
0-3	18589.7594	0.10085634 <sup>c</sup>	2.3355 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	122	0.0008
0-4	18169.4353	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	156	0.0008
0-5	17751.2975	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	174	0.0007
0-6	17335.3522	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	147	0.0008
0-7	16921.6047	0.09953413 <sup>c</sup>	2.3606 <sup>c</sup>	0.0863329 <sup>d</sup>	2.395 <sup>d</sup>	150	0.0009
1-1	19765.2666	0.10151085 <sup>c</sup>	2.3219 <sup>c</sup>	0.0860258 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	105	0.0022
1-2	19340.5900	0.10118406 <sup>c</sup>	2.3300 <sup>c</sup>	0.0860258 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	150	0.0015
1-3	18918.0874	0.10085634 <sup>c</sup>	2.3355 <sup>c</sup>	0.0860258 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	186	0.0016
1-4	18497.7638	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.0860258 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	105	0.0012
2-1	20091.8174	0.10151085 <sup>c</sup>	2.3219 <sup>c</sup>	0.0857183 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	147	0.0022
2-2	19667.1402	0.10118406 <sup>c</sup>	2.3300 <sup>c</sup>	0.0857183 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	144	0.0018
2-3	19244.6373	0.10085634 <sup>c</sup>	2.3355 <sup>c</sup>	0.0857183 <sup>e</sup>	2.400 <sup>g</sup>	133	0.0022
3-2	19991.9122	0.10118406 <sup>c</sup>	2.3300 <sup>c</sup>	0.0854104 <sup>f</sup>	2.400 <sup>g</sup>	108	0.0021
3-5	18730.9490	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.0854104 <sup>f</sup>	2.400 <sup>g</sup>	117	0.0021
3-6	18315.0034	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.0854104 <sup>f</sup>	2.400 <sup>g</sup>	76	0.0020

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $a_1 0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ , im Fit festgehalten.<sup>d</sup> Gemittelte Werte der starken Banden 0-4 bis 0-7, im Fit festgehalten.<sup>e</sup> Gemittelte Werte der entsprechenden Banden mit  $v' = 1$  und  $v' = 2$ , im Fit festgehalten.<sup>f</sup> Aus (Gl. 15) berechneter Parameter, im Fit festgehalten.<sup>g</sup> Aufgrund der Abschätzung des Fehlers ( $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ ) festgehaltener Wert.**Tab. 17:** Bandenursprünge des Übergangs  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-2	19012.2619(-11) <sup>a</sup>	1-3	18918.0874(-4)
0-3	18589.7594(-3)	1-4	18497.7638(3)
0-4	18169.4353(-1)	2-1	20091.8174(4)
0-5	17751.2975(9)	2-2	19667.1402(-13)
0-6	17335.3522(19)	2-3	19244.6373(-9)
0-7	16921.6047(17)	3-2	19991.9122(-14)
1-1	19765.2666(0)	3-5	18730.9490(17)
1-2	19340.5900(-11)	3-6	18315.0034(25)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die erhaltenen Bandenursprünge sind in Tab. 17 aufgelistet. Die Standardabweichung des Schwingungsfits, in dem die Grundzustandskonstanten festgehalten wurden, beträgt  $0.0010 \text{ cm}^{-1}$ .



Tab. 18: Bandenköpfe des Übergangs  $D1_g \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	30772.88(-12) <sup>a</sup>	1-3	29832.93(1)	2-4	29743.36(-102) <sup>c</sup>
0-1	30346.12(-4)	1-4	29412.60(-1)	2-5	29326.18(-6)
0-2	29921.47(-2)	1-5	28994.48(1)	2-6	28910.30(0)
0-3	29499.00(2)	1-6	28578.57(4)	2-7	28496.57(2)
0-4	29078.70(4)	1-7	28164.90(12)	2-8	28085.08(7)
0-5	28660.58(6)	1-8	27753.35(11)	2-9	27675.80(12)
0-6	28244.68(10)	2-0	31438.57(-15)	3-7	[28826.14]
1-0	31106.85(-11)	2-1	[31011.89] <sup>b</sup>	3-8	28414.55(-5)
1-1	30680.05(-7)	2-2	30587.10(-11)	3-9	28005.24(-3)
1-2	30255.56(12)	2-3	30164.63(-8)	3-10	27598.19(3)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

<sup>c</sup> Im Fit nicht berücksichtigt.

Wenn man davon ausgeht, daß die Rotationsanalyse korrekt durchgeführt worden ist - was angesichts der Verwendung von gesicherten Konstanten bereits gerechneter Zustände als sehr wahrscheinlich anzusehen ist - so liegt die Vermutung nahe, daß hier eine generelle Störung des Zustands  $D1_g$  vorliegt, die auf die Linien aller Banden gleichermaßen Einfluß nimmt.

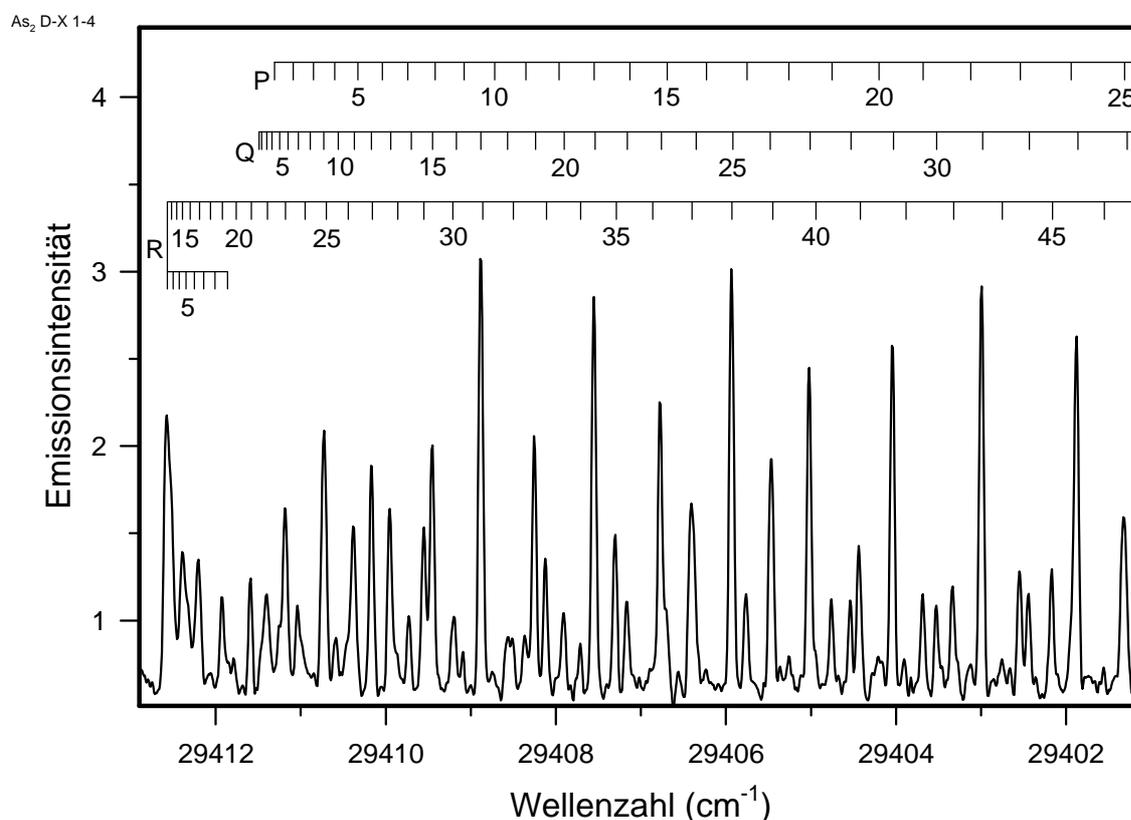


Abb. 25: Ausschnitt aus der 1-4 - Bande des Übergangs  $D1_g \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ .

Erstaunlicherweise zeigen die Rotationslinien eine von (Gl. 37) abweichende Intensitätsalter-  
 nierung, deren Zustandekommen noch nicht abschließend geklärt ist. Offensichtlich ist der  $D_{1_g}$ -Zustand für dieses Phänomen verantwortlich, da sämtliche von dort ausgehenden Über-  
 gänge dieses auffällige Merkmal besitzen, das in Abb. 26 vergrößert dargestellt ist.

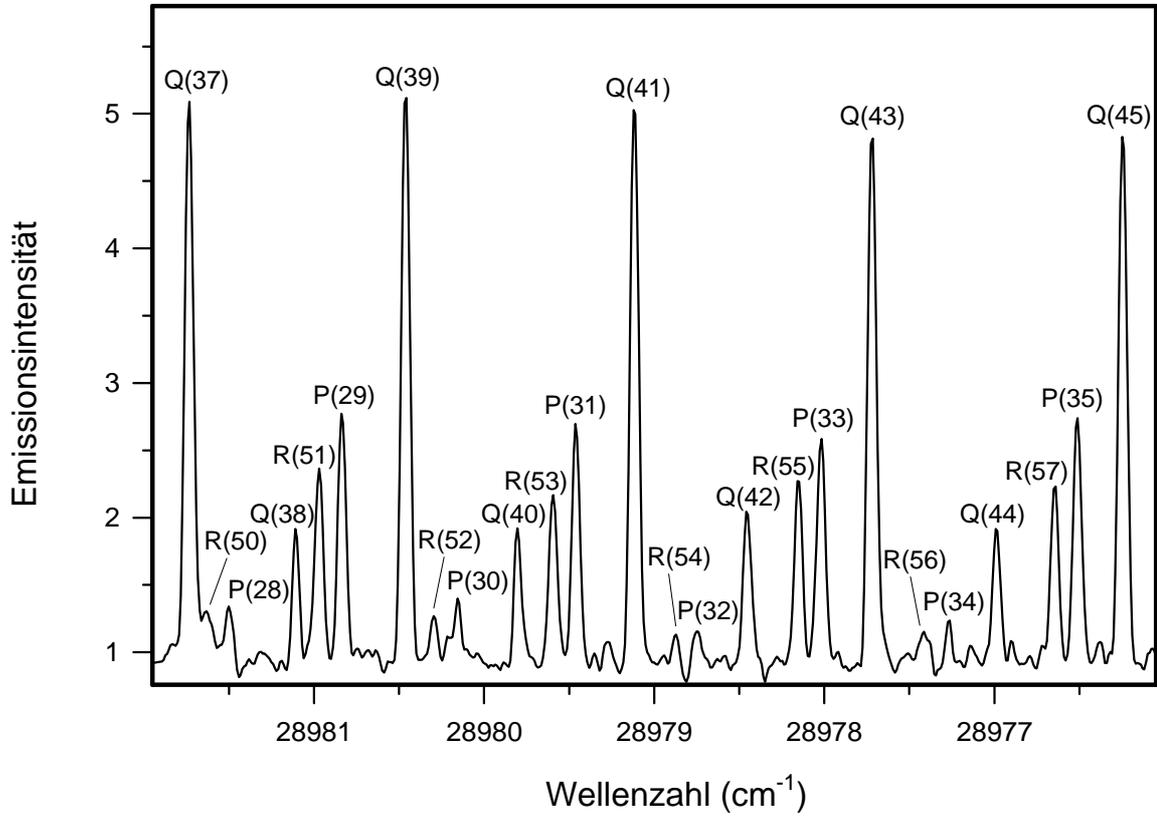


Abb. 26: Vergrößerung eines Teils der 1-5 - Bande, mit einer Auflösung von  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ .

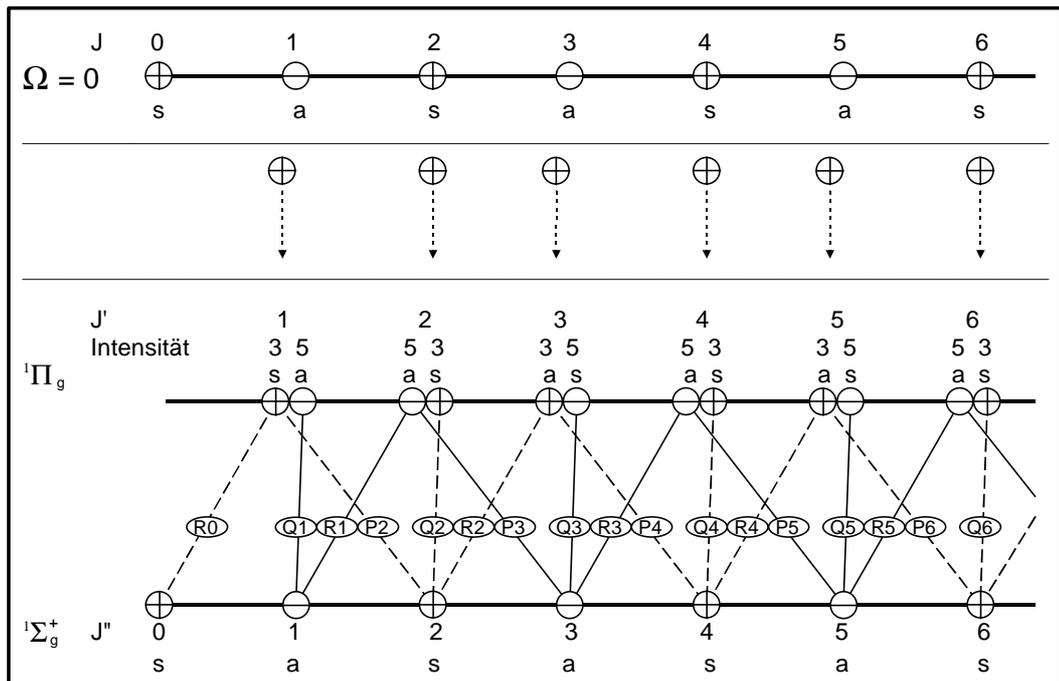


Abb. 27: Überlegungen zum Zustandekommen der irregulären Intensitätsalter-  
 nierung.

Anhand der Abb. 27 sollen die Probleme bei der Deutung der irregulären Intensitätsalternierung veranschaulicht werden: Im unteren der drei Teile befindet sich ein Schema des  $D1_g \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs mit den zu erwartenden Intensitätsverhältnissen 5 : 3, die sich aus (Gl. 37) ergeben. Damit nun jede zweite Linie eines Zweiges schwächer erscheinen soll, bräuchte man einen höherliegenden Zustand mit einer Abfolge von J-Niveaus gleicher Symmetrie, wie im mittleren Teil der Grafik angedeutet ist. Da ein solcher Fall in der Literatur noch nicht bekannt ist, muß weiter an der Lösung dieses Problems gearbeitet werden, um zu einer befriedigenden Erklärung des Sachverhalts zu gelangen.

Der obere Teil der Grafik zeigt einen  $0^+$ -Zustand, von dessen Art man nach Perdigon [14] im genannten Bereich einige erwartet. Wegen seiner alternierenden Symmetrie kommt er jedoch nicht zur Erklärung der Beobachtungen infrage.

**Tab. 19:** Rotationsanalyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow X0_g^+$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 q_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{10} q_{Dv'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-2	29920.7133	0.10118406 <sup>c</sup>	2.3300 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>c</sup>	2.721 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	126	0.0052
0-3	29498.1899	0.10085634 <sup>c</sup>	2.3355 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>c</sup>	2.721 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	89	0.0046
0-4	29077.8526	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>c</sup>	2.721 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	108	0.0057
1-4	29411.8159	0.10052706 <sup>c</sup>	2.3404 <sup>c</sup>	0.09193780 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	101	0.0056
1-5	28993.6629	0.10019711 <sup>c</sup>	2.3475 <sup>c</sup>	0.09193780 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	111	0.0039
1-6	28577.7033	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.09193780 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	100	0.0032
1-7	28163.9395	0.09953413 <sup>c</sup>	2.3606 <sup>c</sup>	0.09193780 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	98	0.0046
2-6	28909.4888	0.09986612 <sup>c</sup>	2.3551 <sup>c</sup>	0.09155920 <sup>c</sup>	2.810 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	138	0.0059
2-7	28495.7272	0.09953413 <sup>c</sup>	2.3606 <sup>c</sup>	0.09155920 <sup>c</sup>	2.810 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	125	0.0045
2-8	28084.1677	0.09920077 <sup>c</sup>	2.3623 <sup>c</sup>	0.09155920 <sup>c</sup>	2.810 <sup>c</sup>	1.581 <sup>c</sup>	-0.93 <sup>c</sup>	119	0.0048

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

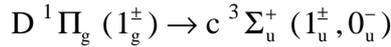
<sup>c</sup> Übernommene Werte aus den Übergängen  $a_1 0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  und  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ , im Fit festgehalten.

Da die Banden des Übergangs  $D1_g \rightarrow X0_g^+$  lediglich unter Luft in mäßiger Intensität aufgenommen worden waren, wurden die Konstanten ausschließlich über fixierte, bereits aus den Übergängen  $a_1 0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  und  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$  ermittelte Parameter bestimmt. Die Fehler der Bandenursprünge lagen bei  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 20:** Bandenursprünge des Übergangs  $D1_g \rightarrow X0_g^+$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-2	29920.7133(22) <sup>a</sup>	1-6	28577.7033(18)
0-3	29498.1899(-25)	1-7	28163.9395(4)
0-4	29077.8526(3)	2-6	28909.4888(6)
1-4	29411.8159(-18)	2-7	28495.7272(14)
1-5	28993.6629(-4)	3-8	28084.1677(-20)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



Die Übergänge  $D1_g \rightarrow c_11_u$ ,  $c_20_u^-$  treten im gleichen Wellenlängenbereich wie der  $e1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergang auf, wie im Übersichtsspektrum (Abb. 28) von 16000-17500  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen ist. Was das Intensitätsverhältnis beider Übergänge aus dem  $D1_g$ -Zustand heraus angeht, so erkennt man im Rahmen der schwankenden Filterdurchlässigkeit keinen Unterschied, was auf etwa gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten hindeutet.

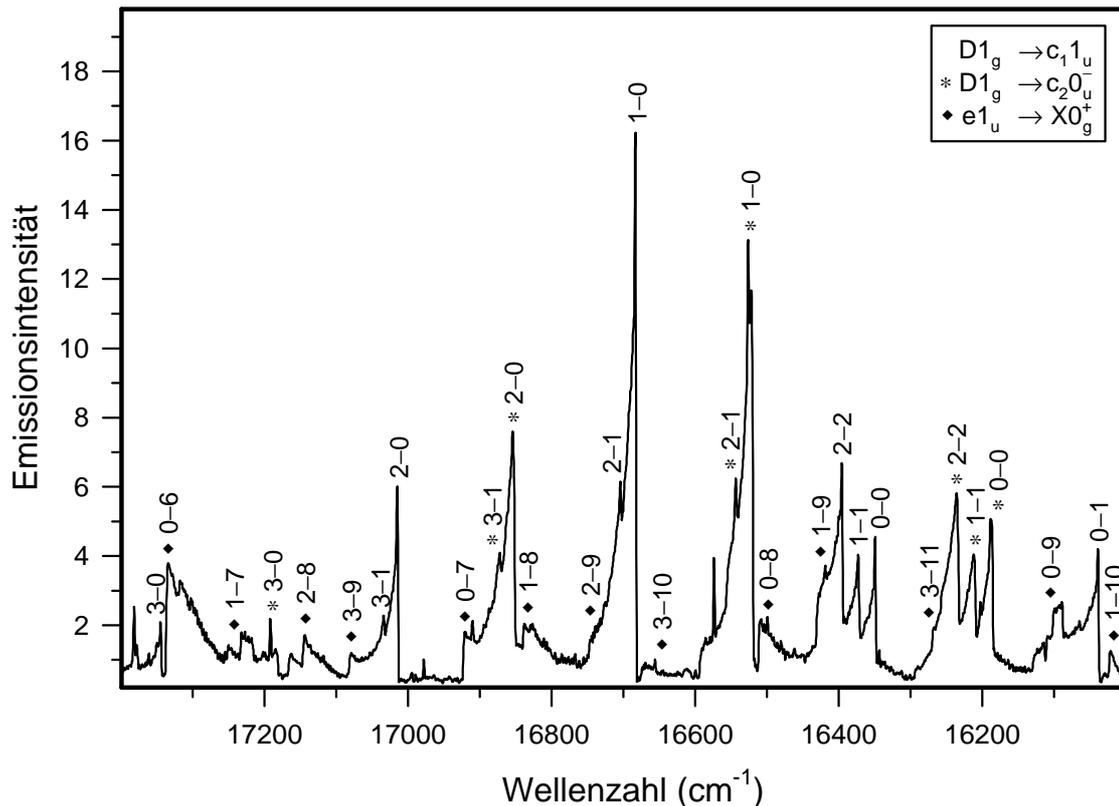


Abb. 28: Übersichtsspektrum der Übergänge  $D1_g \rightarrow c_r$ , mit einer Auflösung von 2.0  $\text{cm}^{-1}$ .

Zu Schwingungsanalysen lassen sich acht Banden des  $D1_g \rightarrow c_11_u$ -Übergangs und 12 Banden des  $D1_g \rightarrow c_20_u^-$ -Übergangs nutzen, deren Bandenköpfe sich in Tab. 21 und Tab. 22 finden. Der Abstand beider Bandensysteme beträgt etwa 161  $\text{cm}^{-1}$ .

Tab. 21: Bandenköpfe des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_11_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]						
0-0	16348.86(0) <sup>a</sup>	1-0	16682.80(-1)	2-0	17014.55(-3)	3-0	17344.05(-12)
0-1	16038.29(13)	1-1	16372.25(14)	2-1	16703.74(-15)	3-1	17033.09(-38)
0-2	[15729.49] <sup>b</sup>	1-2	16063.93(49)	2-2	16395.25(4)	3-2	[16724.80]
0-3	[15422.85]	1-3	[15756.80]	2-3	16088.64(7)	3-3	16417.98(-18)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

Tab. 22: Bandenköpfe des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_2 0^-_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]						
0-0	16187.04(-25) <sup>a</sup>	1-0	16521.58(34)	2-0	16853.81(80)	3-0	17181.90(-70)
0-1	[15877.16] <sup>b</sup>	1-1	16211.59(48)	2-1	[16542.89]	3-1	16871.52(-96)
0-2	[15569.07]	1-2	[15903.02]	2-2	16234.08(29)	3-2	[16564.38]
0-3	[15263.00]	1-3	[15596.96]	2-3	[15928.73]	3-3	[16258.32]

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

Die hochaufgelösten Banden beider Übergänge zeigen in ähnlicher Weise wie schon beim  $D1_g \rightarrow X0^+_g$ -Übergang ein abnormes Verhältnis bei der Intensitätsalternierung.

Die Banden des  $D1_g \rightarrow c_2 0^-_u$ -Übergangs bestehen, wie aus Abb. 29 ersichtlich ist, aus drei Zweigen (P, Q und R), während der  $D1_g \rightarrow c_1 1^-_u$ -Übergang Banden mit vier Zweigen ( $P_{ee}$ ,  $P_{ff}$ ,  $R_{ee}$  und  $R_{ff}$ ) hervorbringt (Abb. 30). Die beiden den Auswahlregeln nach erlaubten Q-Zweige ( $Q_{ef}$  und  $Q_{fe}$ ) gehen aufgrund ihrer äußerst geringen Übergangswahrscheinlichkeit im Rauschen unter.

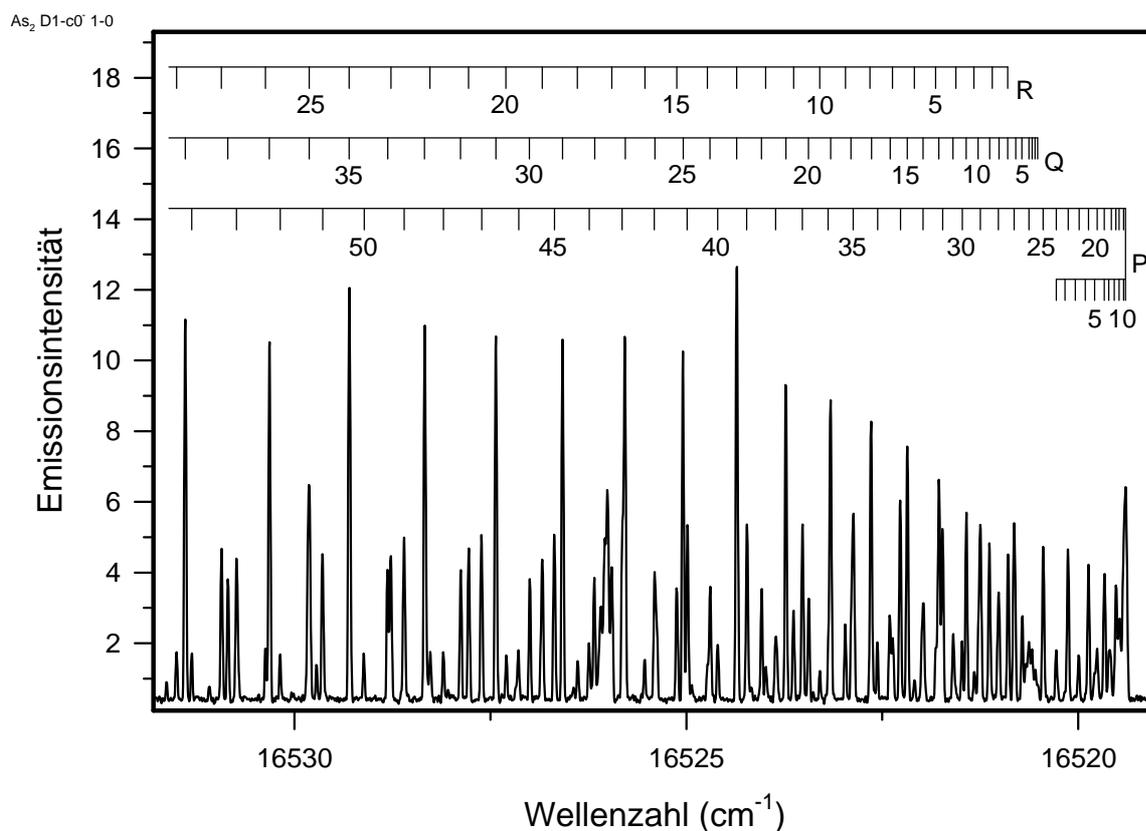
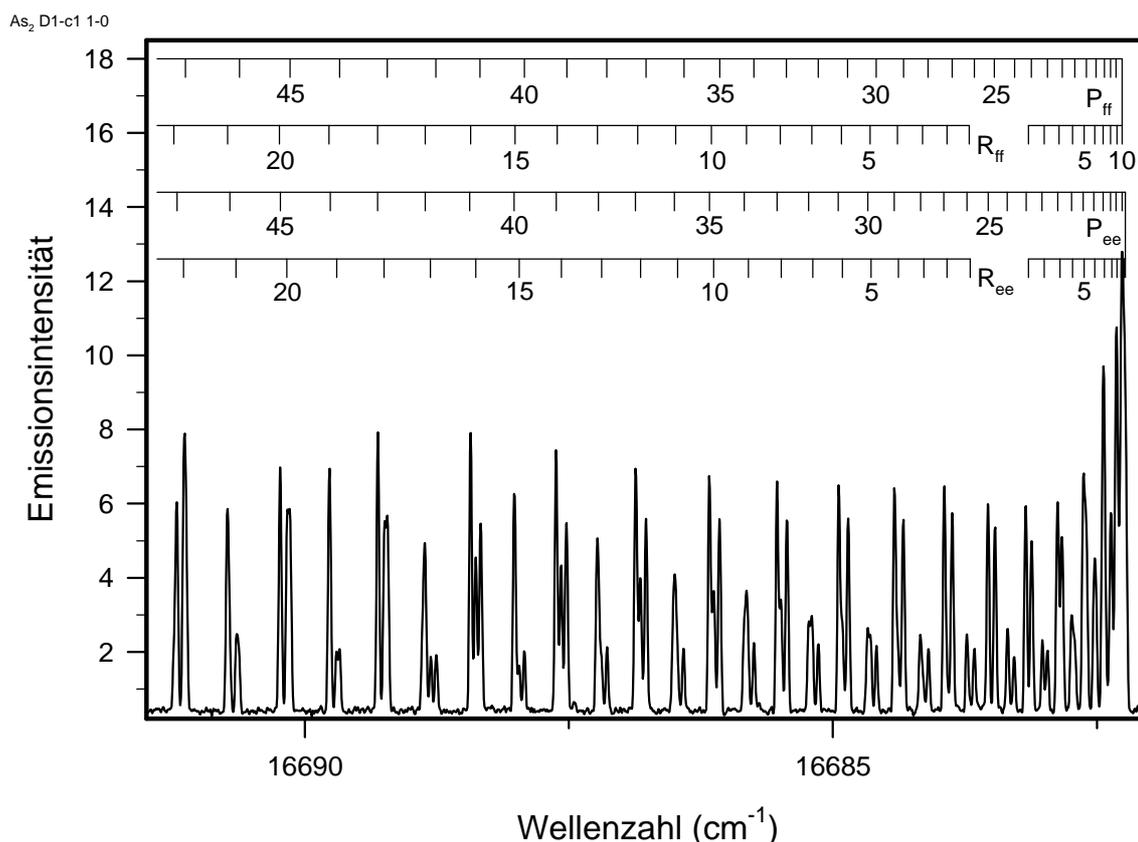


Abb. 29: Ausschnitt aus der 1-0 - Bande des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_2 0^-_u$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 30:** Ausschnitt aus der 1-0 - Bande des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

An jeweils fünf Banden konnten Rotationsanalysen durchgeführt werden, deren Resultate in Tab. 23 und Tab. 24 aufgelistet sind.

Analog zu den vorangegangenen Rotationsanalysen von Übergängen in den Grundzustand wurden auch beim Übergang  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$  die bereits bekannten Parameter des unteren Zustands konstant gehalten. Die Werte für die Schwingungsniveaus des oberen Zustands ergaben sich aus den gemittelten Daten der für jede Bande durchgeführten Einzelfits, die trotz unterschiedlicher Intensität gerade bei den  $B'$ -Werten eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigten.

**Tab. 23:** Rotationsanalyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^4 q_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{10} q_{Dv''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	16349.3915	$0.08474040^c$	$2.507^c$	$1.846^c$	$-0.85^c$	$0.09231636^d$	$2.721^d$	120	0.0030
0-1	16038.6929	$0.08440299^c$	$2.507^c$	$1.837^c$	$-0.85^c$	$0.09231636^d$	$2.721^d$	160	0.0025
1-0	16683.3430	$0.08474040^c$	$2.507^c$	$1.846^c$	$-0.85^c$	$0.09193780^e$	$2.751^e$	172	0.0020
2-0	17015.1163	$0.08474040^c$	$2.507^c$	$1.846^c$	$-0.85^c$	$0.09155920^d$	$2.810^d$	166	0.0024
2-2	16395.7497	$0.08406463^c$	$2.517^c$	$1.828^c$	$-0.85^c$	$0.09155920^d$	$2.810^d$	158	0.0028

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $c_1 1_u \rightarrow X0^+_g$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Gemittelte Werte der entsprechenden Banden mit  $v' = 0$  und  $v' = 2$ , im Fit festgehalten.

<sup>e</sup> Mittels (Gl. 15) überprüfte Parameter für  $v' = 1$ , im Fit festgehalten.

Weitere festgehaltene gemittelte Parameter:  $q_v = 1.581 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_{Dv} = -0.93 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

Die abgeschätzten Fehler der Bandenursprünge bewegten sich im Bereich von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , die übrigen Fehler entsprachen denen der entsprechenden Werte des Zustands  $c_1 1_u$ .

Die aus der Analyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$  erhaltenen Werte dienen als Grundlage zur Bearbeitung der Übergänge  $D1_g \rightarrow X0_g^+$  und  $D1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ . Auf die besondere Situation beim Übergang  $D1_g \rightarrow X0_g^+$  wurde bereits eingegangen, somit schließt sich nun die Rotationsanalyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_2 0_u^-$  an. Mit den fixierten Konstanten des oberen Zustands gelangte man über Mittelwertbildung für das Schwingungsniveau  $v''=0$  und die Überprüfung der Niveaus  $v''=1$  und  $v''=2$  über (Gl. 15) zu den tabellierten Konstanten, deren Fehler für die Bandenursprünge bei  $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , für  $B''$  bei  $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  und für  $D''$  bei  $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  lagen.

**Tab. 24:** Rotationsanalyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	16186.6776	0.0849570 <sup>c</sup>	2.528 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>e</sup>	2.721 <sup>e</sup>	109	0.0031
1-0	16520.6109	0.0849570 <sup>c</sup>	2.528 <sup>c</sup>	0.09193780 <sup>e</sup>	2.751 <sup>e</sup>	164	0.0019
1-1	16210.4843	0.0846175 <sup>d</sup>	2.540 <sup>d</sup>	0.09193780 <sup>e</sup>	2.751 <sup>e</sup>	100	0.0039
2-0	16852.3838	0.0849570 <sup>c</sup>	2.528 <sup>c</sup>	0.09155920 <sup>e</sup>	2.810 <sup>e</sup>	141	0.0016
2-2	16234.1591	0.0842775 <sup>d</sup>	2.570 <sup>d</sup>	0.09155920 <sup>e</sup>	2.810 <sup>e</sup>	153	0.0022

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Gemittelte Werte der entsprechenden Banden mit  $v' = 0$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Mittels (Gl. 15) überprüfte Parameter für  $v' = 1$  und  $v' = 2$ , im Fit festgehalten.

<sup>e</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ , im Fit festgehalten.

Weitere festgehaltene gemittelte Parameter:  $q_{v'} = 1.581 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_{D_{v'}} = -0.93 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

Die daraus resultierenden Bandenursprünge findet man in Tab. 25 und Tab. 26.

**Tab. 25:** Bandenursprünge des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	16349.3915(-8) <sup>a</sup>	1-0	16683.3430(-5)	2-2	16395.7497(34)
0-1	16038.6929(46)	2-0	17015.1163(25)		

**Tab. 26:** Bandenursprünge des Übergangs  $D1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	16186.6776(0) <sup>a</sup>	1-1	16210.4843(-15)	2-2	16234.1591(-11)
1-0	16520.6109(-7)	2-0	16852.3838(10)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die Standardabweichung des Schwingungsfits beträgt beim Übergang  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$   $0.0032 \text{ cm}^{-1}$ , beim  $D1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ -Übergang liegt sie bei  $0.0011 \text{ cm}^{-1}$ .

4.1.5 Die Übergänge  $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ 

Mittels Mikrowellenentladung fand man auf der Suche nach einer geeigneten Anregungsmethode für den  $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergang zwischen  $8000\text{ cm}^{-1}$  und  $11000\text{ cm}^{-1}$  zwei bisher unbekannte violett abgeschattete Bandensysteme unterschiedlicher Intensität. Die Schwingungsabstände des stärkeren Systems waren mit denen des  $c_11_u$ -Zustands identisch, die des schwächeren Systems entsprachen denen des  $c_20_u^-$ -Zustands. Dies legte die Vermutung nahe, daß es sich bei den beiden Systemen um Übergänge aus dem bereits postulierten  $^3\Pi_g$ -Zustand in die beiden  $\Omega$ -Komponenten des  $c^3\Sigma_u^+$ -Zustands handeln mußte, dem beim Stickstoff wohl bekannten „ersten positiven System“. Aufgrund der hohen Signalintensität (siehe Kap. 3.2: Erzeugung der Radikale) war die Aufnahme von Spektren mit einer Auflösung von  $0.01\text{ cm}^{-1}$  möglich. Dies hatte allerdings zur Folge, daß sie nur einseitig aufgenommen werden konnten, woraus durch mangelhafte Phasenkorrektur Störungen resultierten.

In Abb. 31 werden die unterschiedlichen Intensitätsverläufe der Übergänge verdeutlicht. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß der  $f_10_g^\pm$ -Zustand in zwei Komponenten aufgespalten ist und somit die zwei Übergänge  $f_10_g^\pm \rightarrow c_11_u$  mit geringem Abstand im Spektrum erscheinen, was gerade bei niedriger Auflösung eine höhere Signalintensität zur Folge hat. Das Verhältnis beider Systeme zueinander beträgt daher etwa 3 : 1 bis 5 : 1 ( $f_10_g^\pm : f_21_g$ ).

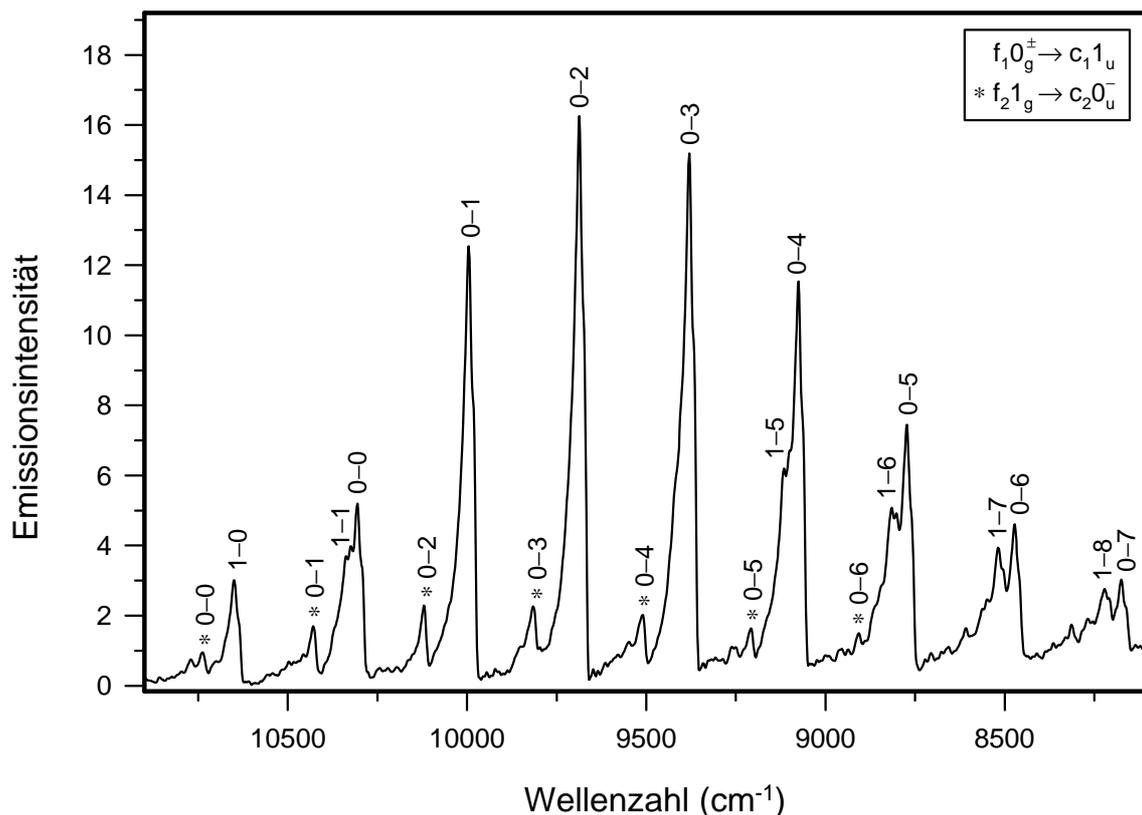


Abb. 31: Übersichtsspektrum der Übergänge  $f_r \rightarrow c_r$ , mit einer Auflösung von  $10.0\text{ cm}^{-1}$ .

Zu Schwingungsanalysen lassen sich im Falle der  $f_10_g^\pm \rightarrow c_11_u$ -Übergänge einige Banden der  $(0, v'')$ - und  $(1, v'')$ -Progressionen nutzen, während sich beim  $f_21_g \rightarrow c_20_u^-$ -Übergang lediglich einige Banden der  $(0, v'')$ -Progression aus dem Grundrauschen abheben. Aus einem Spektrum mit einer halben Wellenzahl Auflösung ließen sich für die  $f_10_g^\pm \rightarrow c_11_u$ -Übergänge schon deutlich getrennte Bandenköpfe ermitteln, die in Tab. 27 wiedergegeben sind.

Tab. 27: Bandenköpfe der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u$ .

Bande	$f_1 0_g^+ - c_1 1_u$	$f_1 0_g^- - c_1 1_u$	Bande	$f_1 0_g^+ - c_1 1_u$	$f_1 0_g^- - c_1 1_u$
	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	10301.11(-11) <sup>a</sup>	10287.58(-7)	0-6	8467.69(15)	8454.11(14)
0-1	9990.17(-36)	9976.93(-3)	0-7	8169.19(9)	[8155.53] <sup>b</sup>
0-2	9681.77(-9)	9668.29(1)	1-0	10645.15(-13)	10631.92(-6)
0-3	9375.17(-4)	9361.69(5)	1-6	8811.73(13)	8798.32(2)
0-4	9070.72(11)	9057.08(5)	1-7	8513.29(14)	8500.06(21)
0-5	8767.96(-9)	8754.56(8)	1-8	8216.97(19)	8203.09(-39)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechneter Wert.

Die Positionen der Bandenköpfe des  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ -Übergangs befinden sich in Tab. 28.

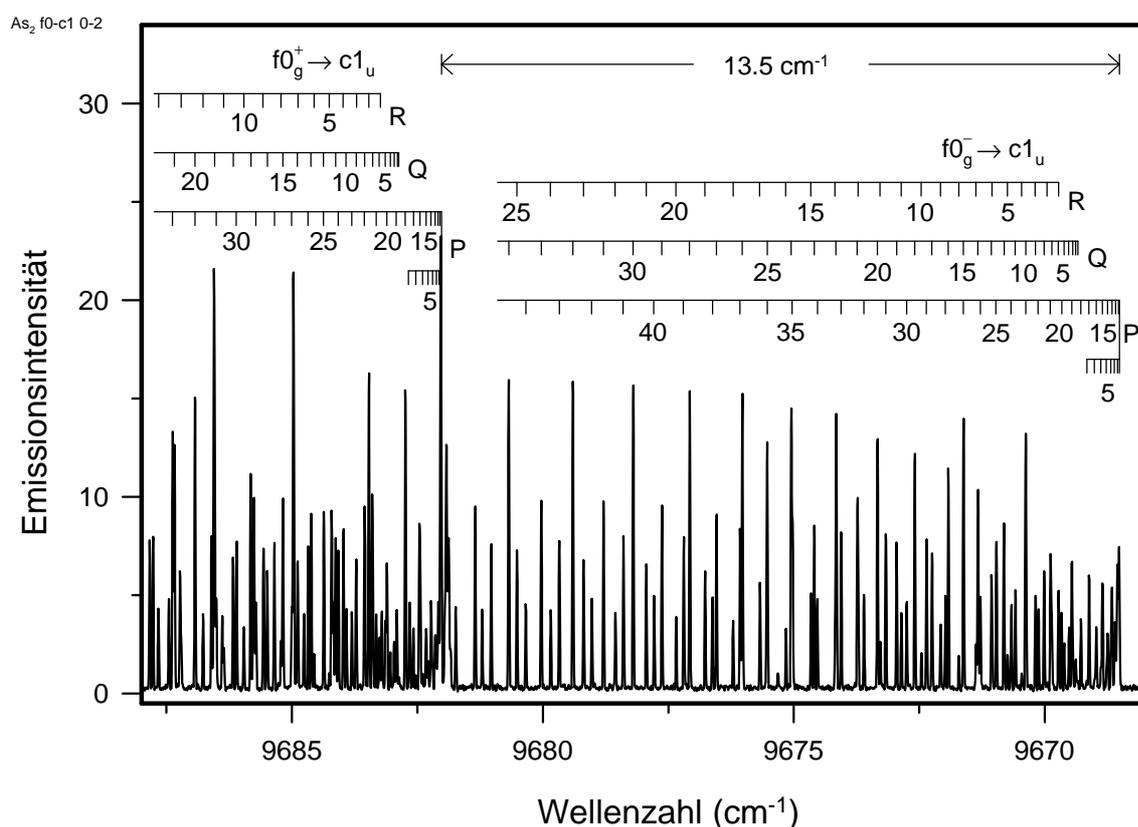


Abb. 32: Ausschnitt aus der 0-2 - Bande der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u$ , mit einer Auflösung von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

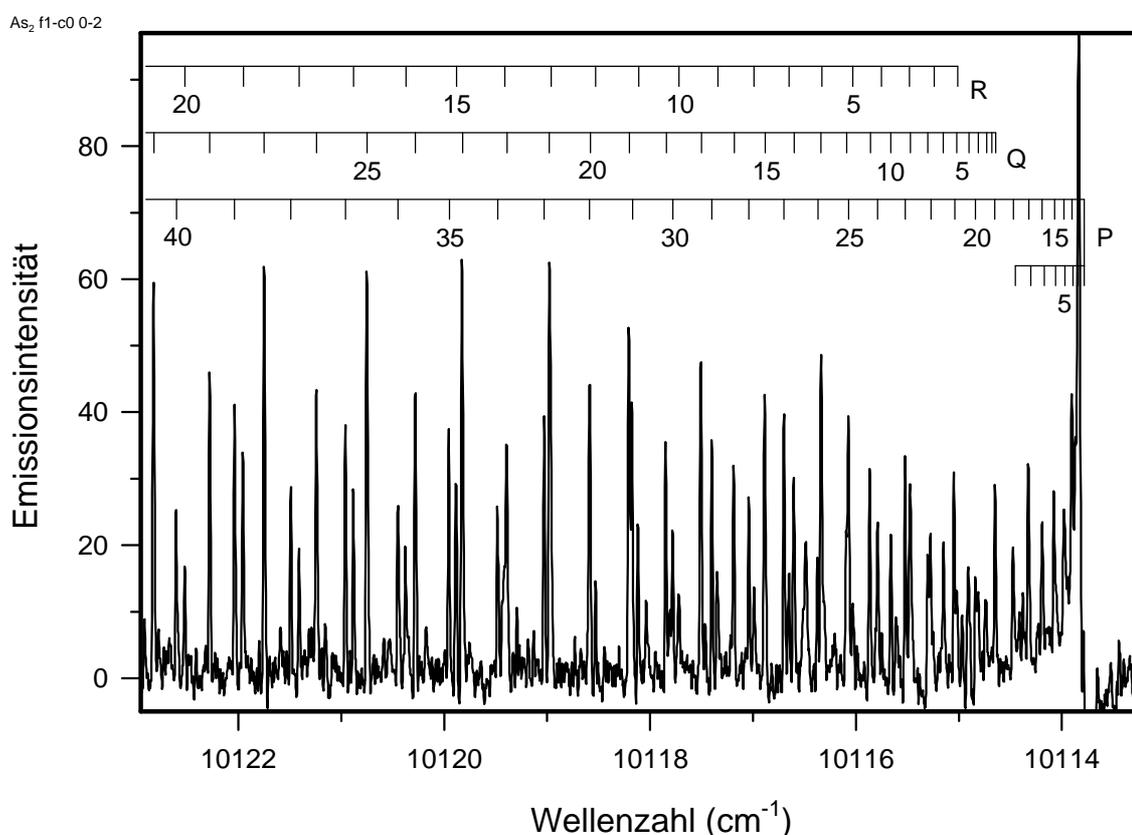
Wie in Abb. 32 dargestellt, bestehen die Banden der  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u$ -Übergänge aus je drei Zweigen (P, Q und R) mit Intensitätsalternierung. Die Bandenköpfe der  $0_g^+$ - bzw. der  $0_g^-$ -Komponenten liegen etwa  $13.5 \text{ cm}^{-1}$  auseinander, weshalb die  $f_1 0_g^+ \rightarrow c_1 1_u$ -Banden grundsätzlich stärker überlagert sind.

**Tab. 28:** Bandenköpfe des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0–0	10731.92(6) <sup>a</sup>	0–3	9807.73(16)	0–6	8901.40(–31)
0–1	10421.64(–9)	0–4	9503.76(20)		
0–2	10113.81(18)	0–5	9201.40(–20)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Bei dem in Abb. 33 dargestellten Ausschnitt aus der 0–2-Bande des  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ -Übergangs erkennt man erwartungsgemäß drei Zweige (P, Q und R) inklusive Intensitätsalternierung.

**Abb. 33:** Ausschnitt aus der 0–2 - Bande des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ , mit einer Auflösung von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Ergebnisse der Rotationsanalyse sind in Tab. 29 und Tab. 30 für die  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u^-$ -Übergänge und in Tab. 31 für den  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ -Übergang aufgelistet. Die Konstanten  $q$  und  $q_D$  des letztgenannten Übergangs besitzen vertauschte Vorzeichen, da hier das Niveau  $F_3$  über  $F_2$  liegt, was im Auswertungsprogramm nicht explizit berücksichtigt worden ist, da zur Beschreibung der Zustände nur die Beträge der Aufspaltung physikalisch sinnvoll und somit relevant sind.

Die Auswertung der Banden der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u^-$  vollzog sich in zwei Schritten, wobei im ersten Schritt alle sieben Parameter freigegeben waren, da die Analyse von Banden mit einer Auflösung von  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  sehr genaue Ergebnisse verspricht.

In einem zweiten Schritt wurden die aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_11_u$  erhaltenen Werte für den Zustand  $c_11_u$  konstant gehalten und anschließend Mittelwerte für die Rotationskonstanten des oberen Zustands aus den stärksten Banden gebildet, wie es in Tab. 29 und Tab. 30 dargestellt ist. Einzig die  $D''$ -Werte der 1–7 - Banden zeigten deutliche Abweichungen von den gemäß (Gl. 16) erwarteten Daten, jedoch ließen die schwachen Signale dieser Banden keine Aufschlüsse für den Grund dieses Sachverhalts zu.

Die abgeschätzten Fehler der Bandenursprünge betragen  $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , die von  $B' 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  und von  $D' 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 29:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_10_g^- \rightarrow c_11_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^4 q_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{10} q_{Dv''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-1	9977.94168	0.08440299 <sup>c</sup>	2.507 <sup>c</sup>	1.837 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	209	0.0009
0-2	9669.26775	0.08406463 <sup>c</sup>	2.517 <sup>c</sup>	1.828 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	213	0.0007
0-3	9362.62737	0.08372497 <sup>c</sup>	2.527 <sup>c</sup>	1.820 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	196	0.0007
0-4 <sup>d</sup>	9058.01841	0.08338392 <sup>c</sup>	2.535 <sup>c</sup>	1.812 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	208	0.0039
0-5	8755.46034	0.08304202 <sup>c</sup>	2.549 <sup>c</sup>	1.803 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	213	0.0007
0-6	8454.94997	0.08269876 <sup>c</sup>	2.564 <sup>c</sup>	1.795 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>e</sup>	2.761 <sup>e</sup>	167	0.0010
1-5	9099.79083	0.08304202 <sup>c</sup>	2.549 <sup>c</sup>	1.803 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331516 <sup>e</sup>	2.785 <sup>e</sup>	182	0.0014
1-6	8799.28419	0.08269876 <sup>c</sup>	2.564 <sup>c</sup>	1.795 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331516 <sup>e</sup>	2.785 <sup>e</sup>	201	0.0012
1-7	8500.83965	0.08236142 <sup>c</sup>	2.704(3)	1.786 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331516 <sup>e</sup>	2.785 <sup>e</sup>	183	0.0037

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene bzw. abgeleitete Werte aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_11_u$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Überlagerte Linien beim P- und R-Zweig.

<sup>e</sup> Gemittelte Werte der starken Banden 0-1, 0-2, 0-3 und 0-5 bzw. 1-5 und 1-6, im Fit festgehalten.

**Tab. 30:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_10_g^+ \rightarrow c_11_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^4 q_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{10} q_{Dv''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-1	9991.46634	0.08440299 <sup>c</sup>	2.507 <sup>c</sup>	1.837 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	211	0.0007
0-2	9682.79241	0.08406463 <sup>c</sup>	2.517 <sup>c</sup>	1.828 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	243	0.0008
0-3	9376.15175	0.08372497 <sup>c</sup>	2.527 <sup>c</sup>	1.820 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	193	0.0007
0-4	9071.54348	0.08338392 <sup>c</sup>	2.535 <sup>c</sup>	1.812 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	171	0.0005
0-5	8768.98456	0.08304202 <sup>c</sup>	2.549 <sup>c</sup>	1.803 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	189	0.0007
0-6	8468.47433	0.08269876 <sup>c</sup>	2.564 <sup>c</sup>	1.795 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>d</sup>	2.763 <sup>d</sup>	172	0.0009
1-5	9113.04257	0.08304202 <sup>c</sup>	2.549 <sup>c</sup>	1.803 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331118 <sup>d</sup>	2.755 <sup>d</sup>	130	0.0013
1-6	8812.53537	0.08269876 <sup>c</sup>	2.564 <sup>c</sup>	1.795 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331118 <sup>d</sup>	2.755 <sup>d</sup>	157	0.0012
1-7	8514.08906	0.08236142 <sup>c</sup>	2.762(5)	1.786 <sup>c</sup>	-3.5 <sup>c</sup>	0.09331118 <sup>d</sup>	2.755 <sup>d</sup>	131	0.0026

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene bzw. abgeleitete Werte aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_11_u$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Gemittelte Werte der starken Banden 0-1, 0-2, 0-3 und 0-5 bzw. 1-5 und 1-6, im Fit festgehalten.

Die aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_20^-_u$  erhaltenen Rotationskonstanten für den Zustand  $c_20^-_u$  wurden nach einem 7-Parameter-Fit des Übergangs  $f_21_g \rightarrow c_20^-_u$  fixiert, um die Werte für das Schwingungsniveau  $v'=0$  des oberen Zustands  $f_21_g$  zu ermitteln. Die daraus resultierenden, sich innerhalb der Fehlergrenzen bewegenden Werte wurden gemittelt und ebenfalls fixiert, wie Tab. 31 zeigt. Die Fehler lagen etwa doppelt so hoch wie beim Übergang  $D1_g \rightarrow c_20^-_u$ .

**Tab. 31:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_21_g \rightarrow c_20^-_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^6 q_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^{10} q_{Dv}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-2	10114.7241	0.0842775 <sup>c</sup>	2.570 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>d</sup>	2.800 <sup>d</sup>	-8.5 <sup>d</sup>	1.0 <sup>c</sup>	161	0.0013
0-3	9808.6625	0.0839360 <sup>c</sup>	2.600 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>d</sup>	2.800 <sup>d</sup>	-8.5 <sup>d</sup>	1.0 <sup>c</sup>	208	0.0013
0-4	9504.6491	0.0835945 <sup>c</sup>	2.640 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>d</sup>	2.800 <sup>d</sup>	-8.5 <sup>d</sup>	1.0 <sup>c</sup>	160	0.0010

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_20^-_u$ , im Fit festgehalten.

<sup>d</sup> Gemittelte Werte der Banden für  $v' = 0$ , im Fit festgehalten.

Die aus den Rotationsanalysen ermittelten Bandenursprünge sind in Tab. 32 aufgeführt und ergeben Standardabweichungen von 0.0019 cm<sup>-1</sup> für den Übergang  $f_10^+_g \rightarrow c_11_u$  bzw. 0.0018 cm<sup>-1</sup> für den Übergang  $f_10^-_g \rightarrow c_11_u$ .

**Tab. 32:** Bandenursprünge der Übergänge  $f_10^\pm_g \rightarrow c_11_u$ .

Bande	$f_10^+_g-c_11_u$	$f_10^-_g-c_11_u$	Bande	$f_10^+_g-c_11_u$	$f_10^-_g-c_11_u$
	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
0-1	9991.4663(16) <sup>a</sup>	9977.9417(11)	0-6	8468.4743(-35)	8454.9498(-38)
0-2	9682.7924(5)	9669.2678(1)	1-5	9113.0426(5)	9099.7908(5)
0-3	9375.1518(30)	9362.6274(27)	1-6	8812.5354(-6)	8799.2842(-1)
0-4	9071.5435(-1)	9058.0184(-10)	1-7	8514.0891(-22)	8500.8397(1)
0-5	8768.9846(7)	8755.4603(6)			

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Zur Ermittlung der Bandenursprünge höherer Schwingungsniveaus des  $f_21_g$ -Zustands bedient man sich der Ergebnisse aus dem Übergang  $f_21_g \rightarrow e2_u$ , in dem Werte bis  $v'=3$  gefunden werden. Daraus ergibt sich die in Tab. 33 gezeigte Aufstellung von berechneten und gemessenen Werten mit einer Standardabweichung von 0.0001 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 33:** Bandenursprünge des Übergangs  $f_21_g \rightarrow c_20^-_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
0-1	[10422.8227] <sup>a</sup>	0-3	9808.6625(-2)	0-5	[9202.6935]
0-2	10114.7241(1) <sup>b</sup>	0-4	9504.6491(1)	0-6	[8902.8063]

<sup>a</sup> Berechnete Werte.

<sup>b</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

4.1.6 Die Systeme im Roten: Die Übergänge  $f^3\Pi_g \rightarrow e^3\Delta_u$  und  $D^1\Pi_g \rightarrow A'^1\Sigma_u^-$ 

Im infraroten Bereich von  $3800\text{-}7700\text{ cm}^{-1}$  findet man in der Hochspannungsentladung von Arsen-Dampf viele Banden unterschiedlicher Struktur sowie unterschiedlicher Intensität, einige von ihnen besitzen keine Intensitätsalternierung. Diese Beobachtungen legen einerseits den Schluß nahe, daß es sich generell um die Überlagerung verschiedener Übergänge handeln muß, andererseits gehören die Banden ohne Intensitätsalternierung offensichtlich zu Übergängen zwischen Zuständen mit  $\Omega \geq 2$ . Die oberhalb von  $7000\text{ cm}^{-1}$  in zunehmendem Maße auftretenden Bereiche dichter Atomlinien lassen dort keine hochaufgelöste Analyse mehr zu, da sich die einzelnen Banden nicht mehr trennen lassen. Ebenso zeigt sich in Abb. 34, daß im genannten Bereich keine scharfen Bandenkanten mehr zu finden sind. Daher beschränken sich Zuordnung und Analyse im wesentlichen auf Signale unterhalb von  $7000\text{ cm}^{-1}$ .

Das Übersichtsspektrum Abb. 34 soll die Komplexität der Übergänge im angesprochenen Bereich dokumentieren.

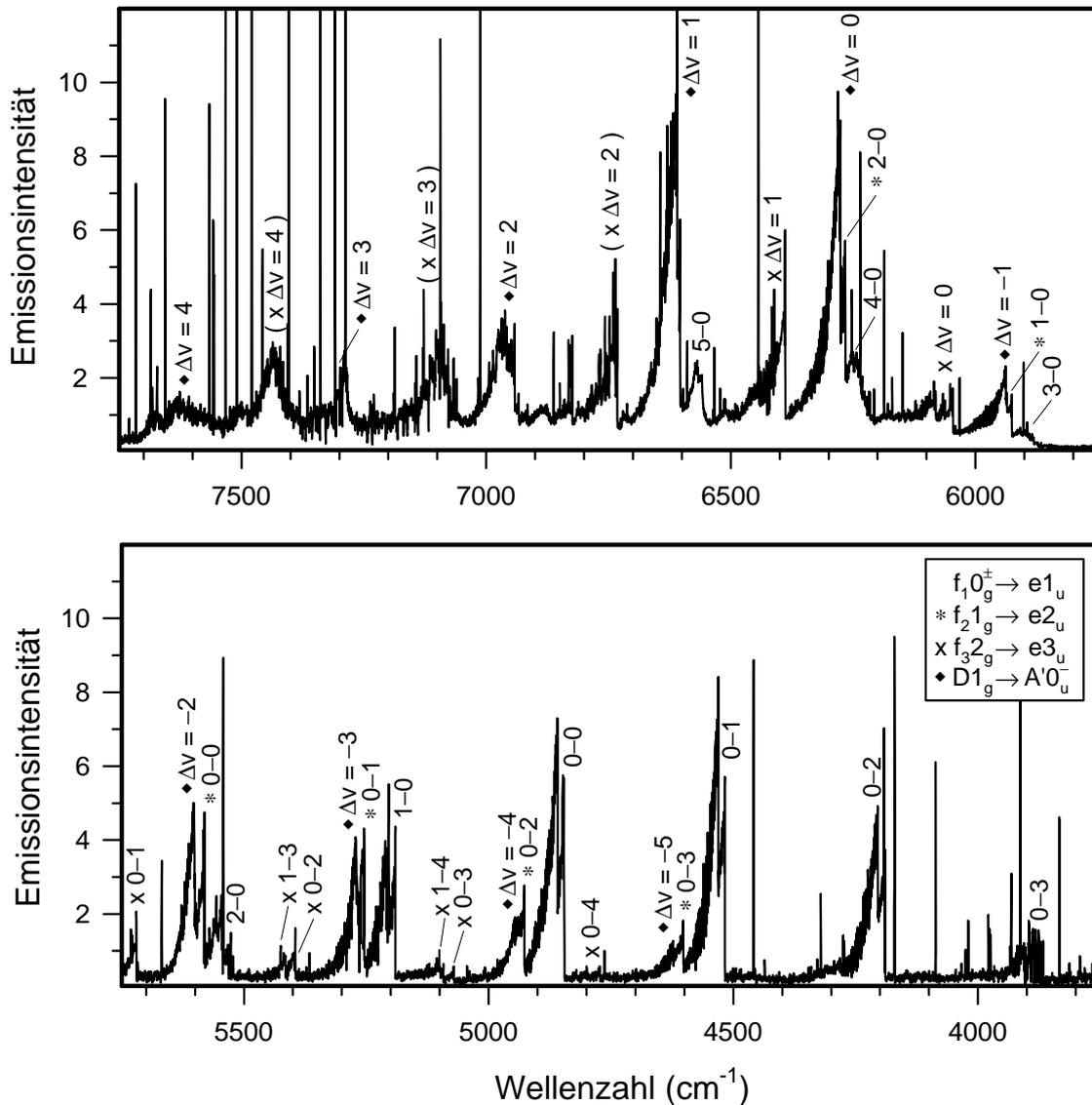


Abb. 34: Übersichtsspektrum der Übergänge im Roten, mit einer Auflösung von  $0.5\text{ cm}^{-1}$ .

Hinsichtlich der energetischen Lage bereits bekannter angeregter Zustände des  $\text{As}_2$  kommen als erstes die Systeme zwischen  $\Omega$ -Komponenten der  $f_r$ - und  $e_r$ -Zustände in Betracht. Tatsächlich lassen sich im Bereich von  $3800\text{-}5900\text{ cm}^{-1}$  die  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e_1 u$ -Übergänge anhand des charakteristischen, von den beiden Komponenten  $f_0^-$  und  $f_0^+$  herrührenden Abstands der Bandenköpfe von  $13.5\text{ cm}^{-1}$  identifizieren. Die Analyse bietet angesichts der bereits bekannten Konstanten aller drei beteiligten Zustände keine neuen Erkenntnisse.

Zwei Systeme mit ähnlichen Schwingungsabständen weisen keine Intensitätsalternierung auf und werden ebenfalls den  $f_r \rightarrow e_r$ -Übergängen zugeordnet, und zwar zwischen Komponenten mit  $\Omega \geq 1$ .

Ein viertes System, bei welchem Intensitätsalternierung auftritt, besitzt im oberen Zustand die Schwingungsabstände des  $D1_g$ -Zustands, im unteren solche, die denen des  $a_1 0_u^+$ -Zustands ähneln. Rotationsanalysen zeigen jedoch, daß mit den festgehaltenen Konstanten beider Zustände keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den vorausberechneten Linien herrscht. Da die Beteiligung des  $D1_g$ -Zustands wegen des außergewöhnlichen Intensitätsverhältnisses außer Frage steht, muß es sich hier um einen bisher noch nie beobachteten Übergang handeln. Zum ersten Mal von Heimbrook et al. [72] in einer Neon-Matrix gefunden, wird der untere Zustand in Analogie zum  $P_2$  [47] als  $A' 0_u^-$  ( $^1\Sigma_u$ ) bezeichnet. Alternativ käme als unterer Zustand auch ein in der Nähe befindlicher  $^1\Delta_u$ -Zustand in Betracht, jedoch müßte das Spektrum gemäß eines  $1 \rightarrow 2$ -Übergangs sechs Zweige aufweisen, was definitiv nicht der Fall ist.

In den Banden bei  $4750, 5071, 5394, 5719$  und  $6046\text{ cm}^{-1}$  findet man eine charakteristische Störung (Abb. 39) für den  $v' = 0$ -Zustand, die beim  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ -Übergang nicht auftrat. Somit muß das System von  $f_3 2_g$  ausgehen. Die Komponente des unteren Zustands ( $e_1 u$  oder  $e_3 u$ ) läßt sich aufgrund der Störungen des Übergangs nur schwer bestimmen, die Resultate der Schwingungsanalyse sprechen eher für die  $e_3 u$ -Komponente.

Da das andere System die Störung nicht aufweist, muß es zwangsläufig von  $f_2 1_g$  ausgehen. Das Fehlen der Intensitätsalternierung deutet auf einen Übergang mit  $\Delta\Omega \neq 0$  hin, so daß es sich bei dem anderen System um den  $f_2 1_g \rightarrow e_2 u$ -Übergang handeln muß.

Allerdings findet man beim  $f_3 2_g \rightarrow e_3 u$ -Übergang keine höherliegenden Banden oberhalb  $1-0$ , obwohl in den Spektren in der Nähe deutliche Emissionen auszumachen sind.

Die Übergänge  $f^3\Pi_g(0_g^+, 0_g^-, 1_g^\pm, 2_g^\pm) \rightarrow e^3\Delta_u(1_u^\pm, 2_u^\pm, 3_u^\pm)$

$$f^3\Pi_g(0_g^\pm) \rightarrow e^3\Delta_u(1_u^\pm)$$

Im Bereich unterhalb von  $5300\text{ cm}^{-1}$  dominieren die Banden der  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e_1 1_u$ -Übergänge und laufen zu höheren Wellenzahlen hin langsam aus. Die Bandenköpfe stehen in Tab. 34.

Tab. 34: Bandenköpfe der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e_1 1_u$ .

Bande	$f_1 0_g^+ \rightarrow e_1 1_u$	$f_1 0_g^- \rightarrow e_1 1_u$	Bande	$f_1 0_g^+ \rightarrow e_1 1_u$	$f_1 0_g^- \rightarrow e_1 1_u$
	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	4859.20(-15) <sup>a</sup>	4846.00(6)	1-0	5203.50(9)	5190.10(-17)
0-1	4531.00(-2)	4517.80(19)	2-0	5544.90(-8)	5532.10(-12)
0-2	4204.70(23)	4191.10(4)	3-0	5883.50(-58)	[5871.78]
0-3	3880.20(50)	[3866.29] <sup>b</sup>	4-0	[6220.69]	[6208.97]

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

Die Rotationsanalyse der  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e_1 1_u$ -Übergänge bereitete weder Schwierigkeiten noch lieferte sie unerwartete Ergebnisse, da sie das gleiche Erscheinungsbild wie die Banden der  $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u$ -Übergänge besaßen (Abb. 35). Zudem waren die Rotationskonstanten bereits aus den vorangegangenen Kapiteln her bekannt und wurden dementsprechend konstant gehalten.

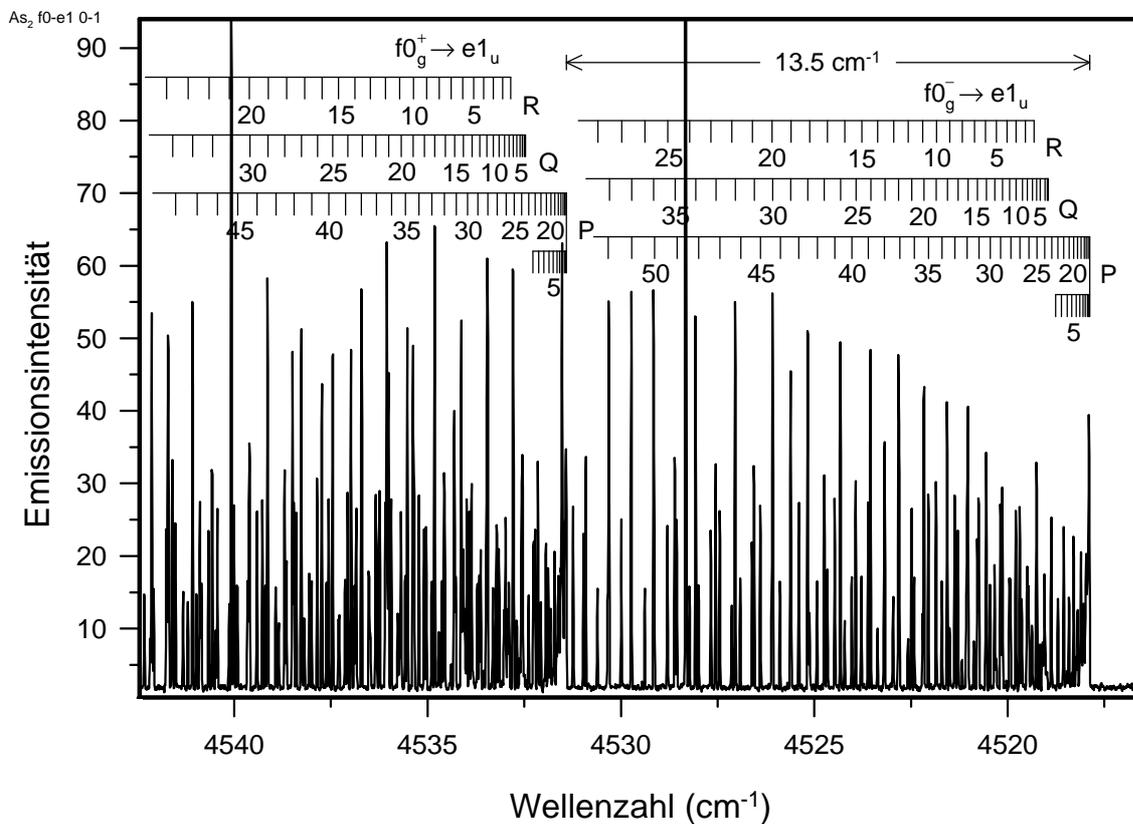


Abb. 35: Ausschnitt aus der 0-1 - Bande der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e_1 1_u$ , mit einer Auflösung von  $0.02\text{ cm}^{-1}$ .

Erfreulich ist die Berechnung der Konstanten des Schwingungsniveaus  $v' = 2$ , weil mit ihnen der Wert für  $\omega_e x_e$  der  $f_1 0_g^\pm$ -Zustände bestimmbar wird.

Die gesamten Ergebnisse der Rotationsanalyse sind in Tab. 35 und Tab. 36 aufgeführt.

**Tab. 35:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_1 0_g^- \rightarrow e 1_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_{v'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	4847.1831	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>c</sup>	2.761 <sup>c</sup>	190	0.0012
0-1	4518.8559	0.0860258 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>c</sup>	2.761 <sup>c</sup>	184	0.0013
0-2	4192.3054	0.0857183 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>c</sup>	2.761 <sup>c</sup>	153	0.0013
0-3	3867.5344	0.0854104 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370310 <sup>c</sup>	2.761 <sup>c</sup>	125	0.0010
1-0	5191.5147	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09331516 <sup>c</sup>	2.785 <sup>c</sup>	191	0.0010
2-0	5533.4645	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09292722 <sup>c</sup>	2.823 <sup>c</sup>	105	0.0011

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus den Übergängen  $f_1 0_g^- \rightarrow c_1 1_u$  und  $e 1_u \rightarrow X 0_g^+$ , im Fit festgehalten.

**Tab. 36:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_1 0_g^+ \rightarrow e 1_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_{v''}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$B_{v'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$10^8 D_{v'}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	4860.7076	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>c</sup>	2.763 <sup>c</sup>	183	0.0009
0-1	4532.3799	0.0860258 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>c</sup>	2.763 <sup>c</sup>	190	0.0007
0-2	4205.8295	0.0857183 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>c</sup>	2.763 <sup>c</sup>	169	0.0007
0-3	3881.0576	0.0854104 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09370283 <sup>c</sup>	2.763 <sup>c</sup>	157	0.0010
1-0	5204.7660	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09331118 <sup>c</sup>	2.755 <sup>c</sup>	191	0.0009
2-0 <sup>d</sup>	5546.3499	0.0863329 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09291953 <sup>c</sup>	3.178 <sup>c</sup>	78	0.0032

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Übernommene Werte aus den Übergängen  $f_1 0_g^+ \rightarrow c_1 1_u$  und  $e 1_u \rightarrow X 0_g^+$ , im Fit festgehalten.

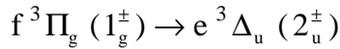
<sup>d</sup> Überlagerte Linien.

Eine Aufstellung der Bandensprünge und deren Vergleich mit den aus bekannten Konstanten vorausgerechneten Werten ist in Tab. 37 dargestellt, deren Standardabweichung für den  $f_1 0_g^+ \rightarrow e 1_u$ -Übergang  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  und für den  $f_1 0_g^- \rightarrow e 1_u$ -Übergang  $0.0006 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

**Tab. 37:** Bandensprünge der Übergänge  $f_1 0_g^\pm \rightarrow e 1_u$ .

Bande	$f_1 0_g^+ - e 1_u$	$f_1 0_g^- - e 1_u$	Bande	$f_1 0_g^+ - e 1_u$	$f_1 0_g^- - e 1_u$
	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
0-0	4860.7076(-3) <sup>a</sup>	4847.1831(-10)	0-3	3881.0576(4)	3867.5344(10)
0-1	4532.3799(1)	4518.8559(-1)	1-0	5204.7660(-1)	5191.5147(1)
0-2	4205.8295(1)	4192.3054(-2)	2-0	5546.3423(-2)	5533.4630(1)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



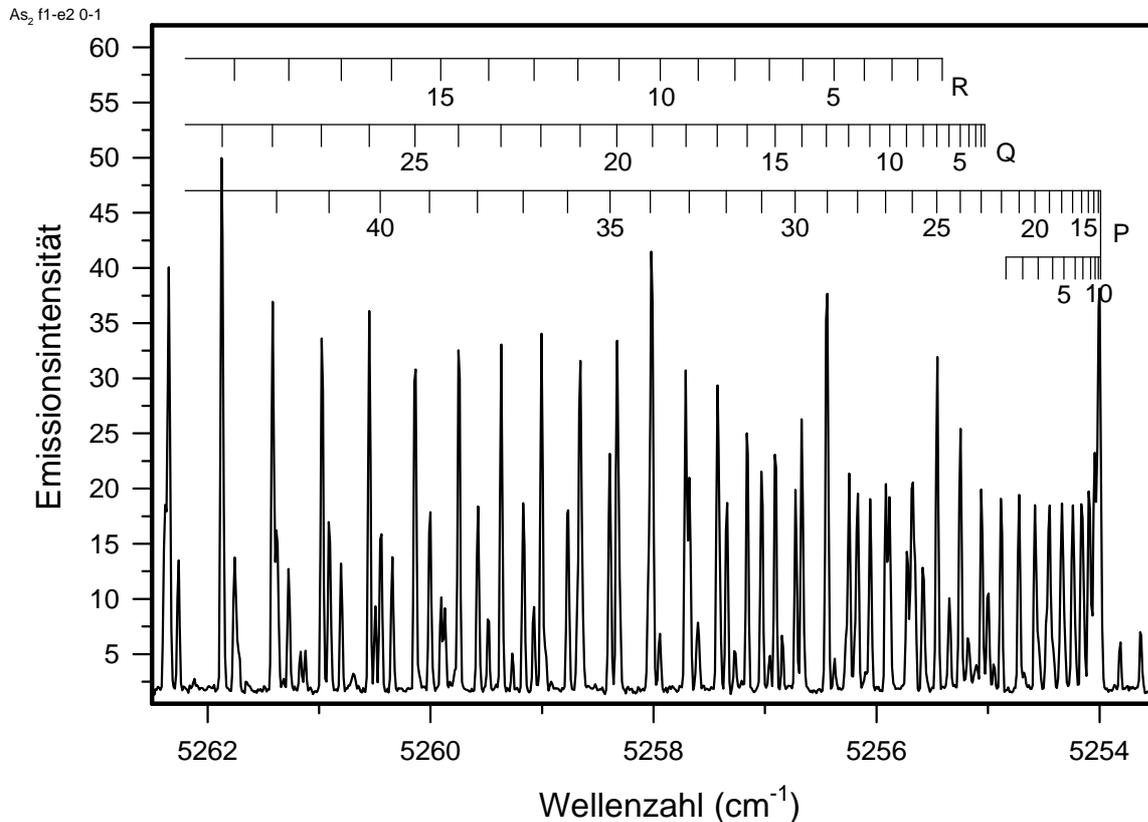
Die Zuordnung des stärkeren Systems ohne Intensitätsalternierung mit einem Ursprung bei  $5582 \text{ cm}^{-1}$  (Lage der 0–0-Bande) fällt insofern leicht, als daß die Schwingungsabstände des unteren Zustands geringfügig kleiner sind als die des  $e1_u$ -Zustands und die Rotationsanalysen für die Banden der Progression (0,  $v''$ ) mit den bekannten Werten für den  $f_21_g$ -Zustand zu guten Ergebnissen führen. Zusammen mit den Erkenntnissen zur Zuordnung des schwächeren Systems mit der 0–0-Bande bei  $6046 \text{ cm}^{-1}$  gilt somit die Bestimmung als Übergang  $f_21_g \rightarrow e2_u$  als gesichert.

Das System tritt knapp unter  $4300 \text{ cm}^{-1}$  schwach aus dem Rauschen hervor und wird zu größeren Wellenzahlen hin intensiver, bevor es bei etwa  $6600 \text{ cm}^{-1}$  zu einer völligen Überlagerung durch Banden des  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ -Übergangs kommt. Dennoch ist man in der Lage, sechs Banden einer Schwingungsanalyse zu unterziehen und später sogar die Rotationslinien auszuwerten, um so an die zur Charakterisierung beider beteiligten Zustände erforderlichen Konstanten zu gelangen. Die Bandenköpfe sind in Tab. 38 aufgeführt.

**Tab. 38:** Bandenköpfe des Übergangs  $f_21_g \rightarrow e2_u$ .

Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
0–0	5581.70(–10) <sup>a</sup>	0–2	4927.50(7)	1–0	5925.20(–10)
0–1	5253.80(8)	0–3	4603.00(8)	2–0	6266.00(–3)

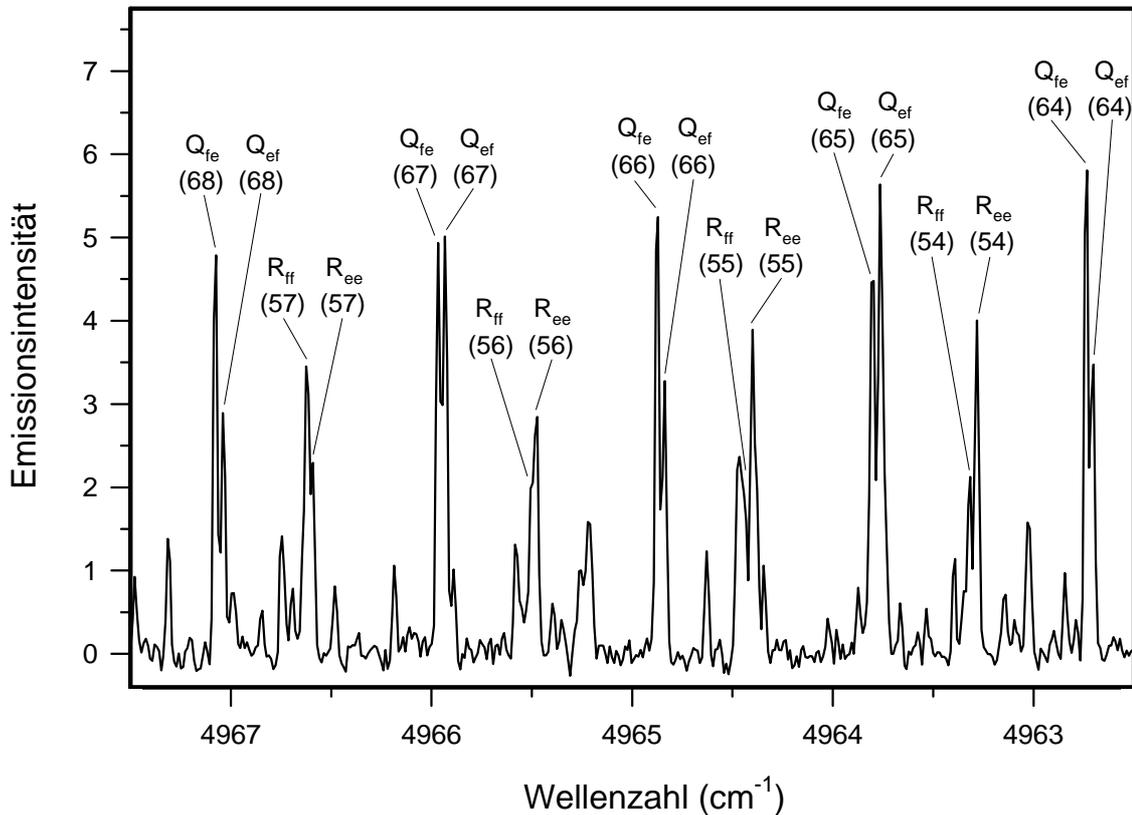
<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



**Abb. 36:** Ausschnitt aus der 0–1 - Bande des Übergangs  $f_21_g \rightarrow e2_u$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Statt der bei einem  $1 \rightarrow 2$ -Übergang erwarteten sechs Zweige sieht man für kleine  $J$ -Werte nur drei Zweige (P, Q und R), wie Abb. 36 zu entnehmen ist. Die Aufspaltung des  $f_2 1_g$ -Zustands ist bereits bei der Berechnung des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$  ermittelt worden, und die  $J$ -Niveaus des  $e_2 u^-$ -Zustands gelten als entartet.

Die Rotationsanalyse der einzelnen Banden gestaltet sich angesichts einer Aufspaltung der Rotationslinien ab etwa  $J = 45$  zu höheren Werten hin schwieriger als zunächst angenommen.



**Abb. 37:** Aufspaltung der höheren Rotationslinien in der 0–2 - Bande des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow e_2 u^-$  am Beispiel einiger Q- und R-Linien.

Abb. 37 zeigt die angesprochene Aufspaltung am Beispiel eines Ausschnitts der 0–2-Bande, wobei in diesem Bereich nur noch die Q- und R-Zweige hinreichend intensiv erscheinen, um sich aus den Linien der 1–3-Bande bzw. der  $\Delta v = -4$ -Sequenz des Übergangs  $D 1_g \rightarrow A' 0_u^-$  herauszuheben. Wie anhand der Zahl der im Fit berücksichtigten Linien deutlich wird, beinhaltet die Auswertung nur die noch nicht aufgespaltenen  $J$ -Werte. Dies hat angesichts der doch recht geringen Aufspaltung durchaus logische Gründe, da die Trennung der bei kleinen  $J$ -Werten quasi übereinanderliegenden Linien über eine weite Strecke erfolgt, in der die durch Integration bestimmte Linienmitte zu keinem der beiden Zweige gehört, sondern dazwischen liegt. Außerdem sollte man berücksichtigen, daß nach der Aufspaltung der Linien die Intensität halbiert ist, so daß schwache Linien wie beispielsweise im P-Zweig mit  $J$ -Werten über 50 schon schwerer aus dem Rauschen zu erkennen sind. Die Ergebnisse der Rotationsanalyse sind in Tab. 39 zusammengestellt.

**Tab. 39:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	5582.8548	0.08614179 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>c</sup>	2.800 <sup>c</sup>	95	0.0030
0-1	5254.7755	0.08583177(29)	2.395 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>c</sup>	2.800 <sup>c</sup>	72	0.0014
0-2	4928.4854	0.08552684(25)	2.395 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>c</sup>	2.800 <sup>c</sup>	89	0.0014
0-3	4603.9803	0.08522172(43)	2.395 <sup>c</sup>	0.09371413 <sup>c</sup>	2.800 <sup>c</sup>	59	0.0014
1-0	5926.3560	0.08614179 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09331968(29)	2.800 <sup>c</sup>	86	0.0014
2-0	6267.0897	0.08614179 <sup>c</sup>	2.395 <sup>c</sup>	0.09261504(170)	2.800 <sup>c</sup>	44	0.0047

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Gemittelte Werte der Banden für  $v' = 0$  und  $v'' = 0$ , im Fit festgehalten.

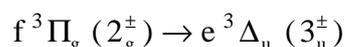
Weitere festgehaltene Parameter aus dem Übergang  $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ :  $q_v = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_{Dv} = -1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ .

Die aus der Rotationsanalyse erhaltenen Bandenursprünge werden in Tab. 40 den berechneten Werten gegenübergestellt. Die Standardabweichung beträgt hierbei  $0.0008 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 40:** Bandenursprünge des Übergangs  $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	5582.8548(-9) <sup>a</sup>	0-2	4928.4854(8)	1-0	5926.3560(2)
0-1	5254.7755(-12)	0-3	4603.9803(7)	2-0	6267.0897(9)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



Im Bereich von  $4750\text{-}6500 \text{ cm}^{-1}$  erstreckt sich das zweite, über weite Bereiche schwächere System ohne Intensitätsalternierung. Meist findet man je zwei Banden einer Sequenz zusammen, was die Schwingungszuordnung erleichtert. Dies ist um so wichtiger, als daß das System oberhalb der 0-0-Bande ausstirbt. Zwar befinden sich im Bereich der vorausberechneten höheren Sequenzen Signale, jedoch liegen diese immer einige Wellenzahlen zu hoch und gehören somit zu anderen, noch unbekanntem Systemen.

Die Lage der Bandenköpfe ist Tab. 41 zu entnehmen, einschließlich der Abweichungen zu den berechneten Werten.

**Tab. 41:** Bandenköpfe des Übergangs  $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-0	6045.86(-9) <sup>a</sup>	0-4	4750.00(-4)	1-3	5414.20(-36)
0-1	5719.16(-11)	1-0	6388.34(-14)	1-4	5092.67(10)
0-2	5394.37(-2)	1-1	6061.71(-9)	1-5	4773.10(-1)
0-3	5071.35(4)	1-2	[5736.92] <sup>b</sup>	2-0	[6741.46]

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

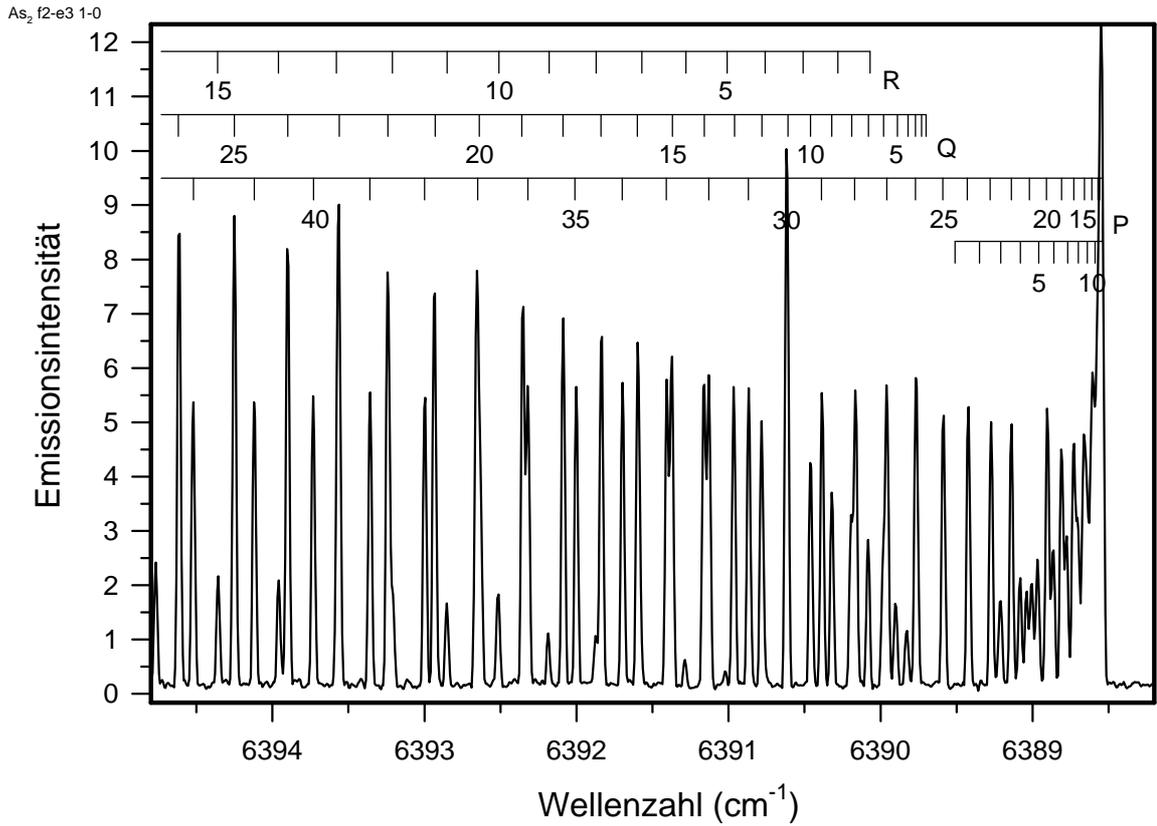


Abb. 38: Ausschnitt aus der 1-0 - Bande des Übergangs  $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

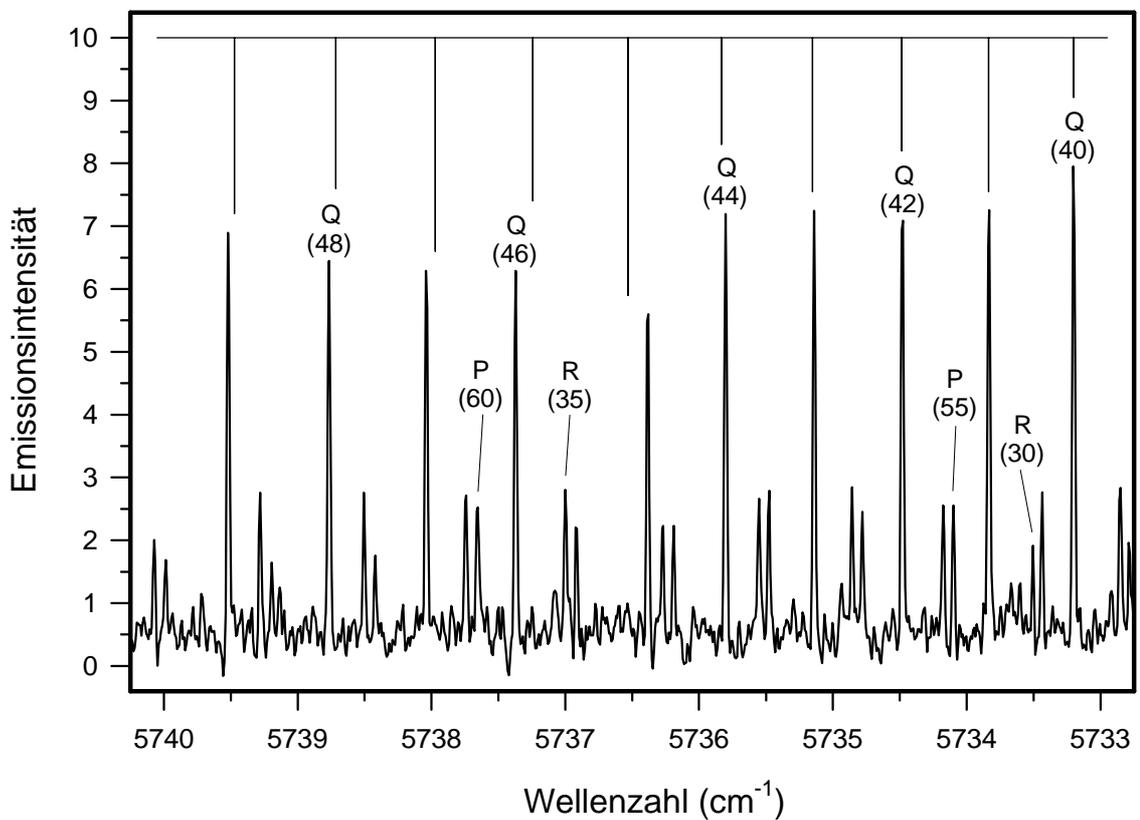


Abb. 39: Störung des  $v' = 0$  - Niveaus im Übergang  $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$  am Beispiel des Q-Zweigs der 0-1 - Bande.

Grundsätzlich ist das Erscheinungsbild der hochaufgelösten Banden dieses Übergangs bei kleinen  $J$ -Werten nicht außergewöhnlich: Man erkennt drei Zweige (P, Q und R), denen sich die beobachteten Linien dank ähnlicher Konstanten zu den vorangegangenen Systemen zuordnen lassen (Abb. 38). Mittels einer charakteristischen Störung im Schwingungsniveau  $v' = 0$ , die in allen drei Zweigen zu beobachten ist, läßt sich die 0–0-Bande und damit die Lage des Bandenursprungs leicht bestimmen. Diese äußert sich in einer Intensitätsanomalie bei etwa  $J = 45$  in Verbindung mit größeren Abweichungen der Linien von ihren vorausgerechneten Werten: Zwischen den Linien  $J = 40$ – $45$  nehmen die Abstände plötzlich wieder ab, dann folgt ein größerer Sprung zur Linie  $J = 46$ , die ihrerseits um etwa  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  größer als der vorausgerechnete Wert ist. Diese Differenz verändert sich auch bei höheren  $J$ -Werten nicht weiter.

Abb. 39 versucht die angesprochene Störung zu verdeutlichen, in dem die beobachteten Linien den berechneten Werten gegenübergestellt werden, deren Linienpositionen durch dünne senkrechte Striche angedeutet sind. Ferner ist das erstmalige Auftreten dieser Störung ein Indiz dafür, daß es sich um eine neue Komponente des  $f^3\Pi_g$ -Zustands handeln muß, die bislang noch unbekanntes  $f_32_g$ -Komponente. Die fehlende Übereinstimmung der Schwingungskonstanten des unteren Zustands zur  $e1_u$ - und zur  $e2_u$ -Komponente legt die Vermutung nahe, daß das beobachtete System der  $f_32_g \rightarrow e3_u$ -Übergang sein muß.

Daß trotz der geschilderten Störungen an neun Banden recht gute Rotationsanalysen durchgeführt werden können, beweist Tab. 42 mit einer Aufstellung der relevanten Parameter. Dabei wurden die in der Nähe der Störung liegenden Linien im Fit nicht berücksichtigt.

In Tab. 43 sind die aus der Rotationsanalyse resultierenden Bandenursprünge aufgelistet, deren Standardabweichung  $0.0016 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

**Tab. 42:** Rotationsanalyse des Übergangs  $f_32_g \rightarrow e3_u$ .

Bande $v' - v''$	$\tilde{\nu}_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$B_{v'} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$10^8 D_{v'} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$B_{v''} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$10^8 D_{v''} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	6046.7664	0.08628529 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09374563 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	80	0.0021
0-1	5720.0855	0.08597340 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09374563 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	83	0.0018
0-2	5395.2065	0.08565891(39)	2.76 <sup>c</sup>	0.09374563 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	78	0.0015
0-3	5072.1289	0.08534502(43)	2.76 <sup>c</sup>	0.09374563 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	81	0.0017
0-4	4750.8611	0.08503473 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09374563 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	62	0.0026
1-0	6389.2950	0.08628529 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09331081 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	95	0.0030
1-1	6062.6183	0.08597340 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09331081 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	75	0.0023
1-4	5093.3923	0.08503473 <sup>c</sup>	2.76 <sup>c</sup>	0.09331081 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	67	0.0033
1-5	4773.9272	0.08472110(45)	2.76 <sup>c</sup>	0.09331081 <sup>c</sup>	3.46 <sup>c</sup>	80	0.0024

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Gemittelte Werte der Banden für  $v' = 0$  und  $v' = 1$  sowie  $v'' = 0$ ,  $v'' = 1$  und  $v'' = 4$ , im Fit festgehalten.

**Tab. 43:** Bandenursprünge des Übergangs  $f_32_g \rightarrow e3_u$ .

Bande	$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Bande	$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Bande	$\tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
0–0	6046.7664(23) <sup>a</sup>	0–3	5072.1289(–25)	1–1	6062.6183(20)
0–1	5720.0855(5)	0–4	4750.8611(1)	1–4	5093.3923(0)
0–2	5395.2065(–3)	1–0	6389.2950(–4)	1–5	4773.9272(–17)

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Der Übergang  $D^1\Pi_g(1_g^\pm) \rightarrow A'^1\Sigma_u^-(0_u^-)$

Banden des  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ -Übergangs findet man im Bereich von etwa  $5600\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta v = -5$ -Sequenz) bis  $7600\text{ cm}^{-1}$  mit den sehr intensiven Sequenzen  $\Delta v = 0$  ( $6300\text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\Delta v = -1$  ( $6600\text{ cm}^{-1}$ ). Eine Schwingungszuordnung rein aus niedrigaufgelösten Spektren gestaltet sich recht schwierig, da die Bandenköpfe aufgrund der geringen Differenz der Schwingungskonstanten ( $\Delta\omega_e = -3.4\text{ cm}^{-1}$ ) dicht beieinander liegen.

Tab. 44: Bandenköpfe des Übergangs  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]						
0-0	6275.50(-11) <sup>a</sup>	1-0	6609.40(-16)	2-0	6941.30(-3)	3-1	6933.00(-7)
0-1	5937.50(-26)	1-1	[6271.73]	2-1	6603.40(-8)	3-2	6596.90(2)
0-2	[5601.59] <sup>b</sup>	1-2	5935.40(-13)	2-2	[6267.31]	3-6	5269.1(38)
0-4	4934.40(23)	1-3	5601.30(30)	2-5	[5268.71]	5-3	6914.90(-9)

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Berechnete Werte.

Des weiteren ist der geringe Unterschied der Schwingungskonstanten auch für eine veränderliche „Abschattierung“ der Bandenköpfe beim Vergleich der einzelnen Sequenzen verantwortlich: Während sich die Köpfe oberhalb der  $\Delta v = -3$ -Sequenz von der violetten Seite in den infraroten Bereich hin aufbauen, erlebt man bei der  $\Delta v = -3$ -Sequenz einen „Kopf“ der Bandenköpfe und unterhalb sich von der infraroten Seite her entwickelnde Sequenzen.

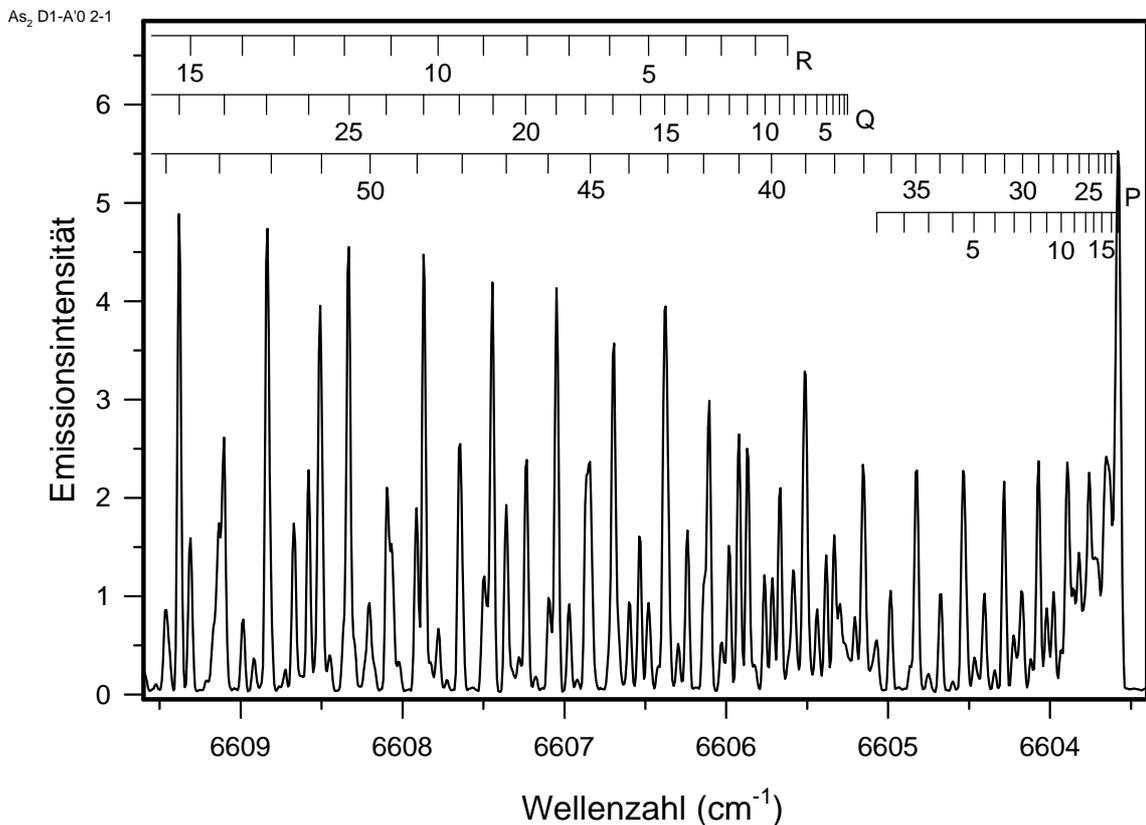


Abb. 40: Ausschnitt aus der 2-1 - Bande des Übergangs  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ , mit einer Auflösung von  $0.02\text{ cm}^{-1}$ .

Eine Schwingungsanalyse mit festgehaltenen Parametern  $\omega_e'$  und  $\omega_e'x_e'$  für den Zustand  $D1_g$  führt zu den in Tab. 44 aufgelisteten Bandenköpfen. Dank der erneut auftretenden irregulären Intensitätsalternierung (Abb. 40) läßt sich zumindest der obere beteiligte Zustand aus den hochaufgelösten Spektren eindeutig als  $D1_g$ -Zustand identifizieren. Für den unteren Zustand wird angenommen, daß es sich um den von Heimbrook et al. [72] aus Emissionen in einer Neon-Matrix gesehenen und als  $A'0_u^-$  ( $^1\Sigma_u$ ) bezeichneten Zustand handelt, der in der theoretischen Arbeit von Balasubramanian [15] unberücksichtigt blieb. Darüber hinaus weichen die theoretischen Daten so stark nach oben und unten von den gemessenen Werten ab, daß sich auf Anhieb kein vorausberechneter Zustand für die beobachteten Emissionen anbietet. Hinzu kommt noch, daß Balasubramanian das  $As_2$ -Molekül nach dem Hundschen Kopplungsfall b ohne Aufspaltung in die  $\Omega$ -Komponenten rechnet, wodurch Voraussagen auf die tatsächliche energetische Lage von Zuständen höherer Multiplizität nach Fall c noch ungenauer werden. Daher wird ein  $^1\Sigma_u^-$ -Zustand angenommen.

**Tab. 45:** Rotationsanalyse des Übergangs  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $cm^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $cm^{-1}$ ]	$10^8 D_{v''}$ [ $cm^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $cm^{-1}$ ]	$10^8 D_{v'}$ [ $cm^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-0	6277.46777	0.08708956 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>c</sup>	2.721 <sup>c</sup>	106	0.0020
0-1	5939.62162	0.08679790 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.09231636 <sup>c</sup>	2.721 <sup>c</sup>	87	0.0027
1-0	6611.41932	0.08708956 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0919378 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	126	0.0019
1-2	5937.38527	0.08650661 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0919378 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	118	0.0023
1-3	5602.85591	0.08621646 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0919378 <sup>c</sup>	2.751 <sup>c</sup>	96	0.0038
2-0	6943.19106	0.08708956 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0915592 <sup>c</sup>	2.810 <sup>c</sup>	172	0.0016
2-1	6605.34425	0.08679790 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0915592 <sup>c</sup>	2.810 <sup>c</sup>	135	0.0015
3-1	6934.93381	0.08679790 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0911806 <sup>c</sup>	2.850 <sup>c</sup>	110	0.0019
3-2	6598.74875	0.08650661 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0911806 <sup>c</sup>	2.850 <sup>c</sup>	72	0.0021
5-3	6916.87346	0.08621646 <sup>c</sup>	2.290 <sup>c</sup>	0.0904234 <sup>c</sup>	2.900 <sup>c</sup>	114	0.0039

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Gemittelte Werte der Banden für  $v' = 0$  bis  $v' = 3$  sowie  $v'' = 0$  bis  $v'' = 3$ , im Fit festgehalten.

Weitere festgehaltene Parameter aus dem Übergang  $D1_g \rightarrow c_1 1_u$ :  $q_v = 1.581 \cdot 10^{-6} cm^{-1}$ ,  $q_{Dv} = -0.93 \cdot 10^{-10} cm^{-1}$ .

Diesbezüglich durchgeführte Rotationsanalysen mit festgehaltenen Parametern für den  $D1_g$ -Zustand führen zu guten Resultaten, wie Tab. 45 und Tab. 46 belegen. Die Standardabweichung der Bandensprünge beträgt ohne die 5–3-Bande  $0.0015 cm^{-1}$ .

**Tab. 46:** Bandensprünge des Übergangs  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ]
0–0	6277.4678(0) <sup>a</sup>	2–0	6943.1911(17)
0–1	5939.6216(–7)	2–1	6605.3443(3)
1–0	6611.4193(4)	3–1	6934.9338(3)
1–2	5937.3853(–15)	3–2	6598.7488(20)
1–3	5602.8559(–26)	5–3	6916.87346(181) <sup>b</sup>

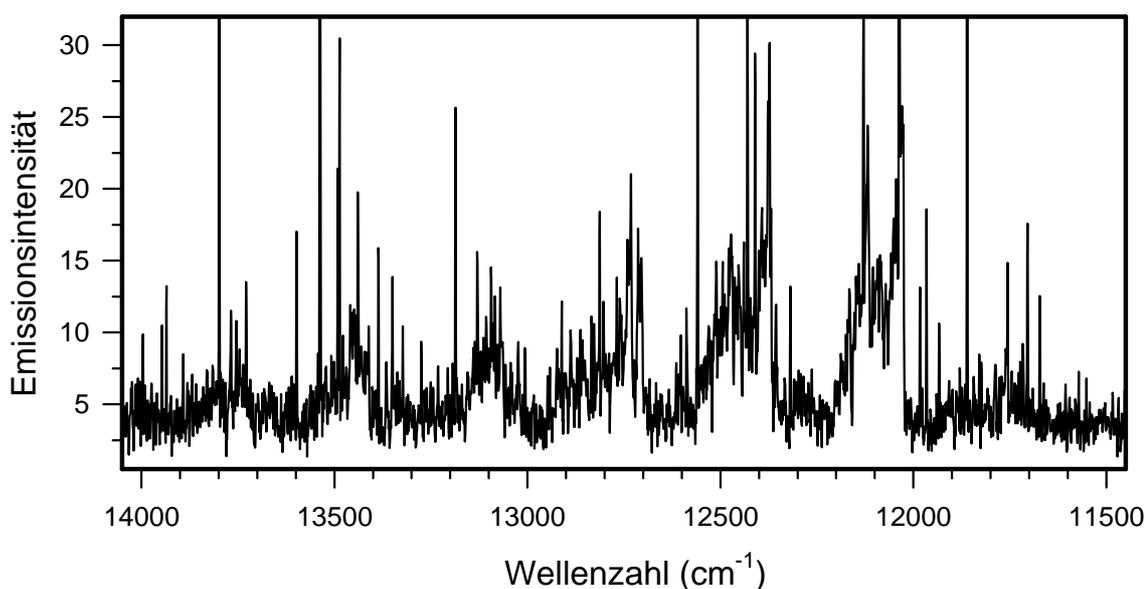
<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Im Fit nicht berücksichtigt.

#### 4.1.7 Nicht klassifizierte Systeme

Trotz der intensiven Analysen am  $\text{As}_2$  lassen sich leider nicht alle beobachteten Emissionen problemlos in das bis dato bekannte Energieschema einfügen. Daher widmet sich dieses Kapitel den zwei noch nicht klassifizierten Systemen, deren Bandenköpfe sich noch nicht einmal in eine sinnvolle Schwingungsanalyse einbetten lassen.

Zunächst sollen die in Abb. 41 gezeigten Signale bei etwa  $12000\text{ cm}^{-1}$  betrachtet werden. Das mit einem Photomultiplier über einen Bereich von  $11000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommene Emissionsspektrum diente ursprünglich als Übersicht über die dort auftretenden bekannten Systeme. Offensichtlich wurden dabei die Signale am Rand des Spektrums, wo die Detektorempfindlichkeit bereits stark nachläßt, schlichtweg übersehen.



**Abb. 41:** Nicht klassifizierte Emissionen im Bereich von  $11500\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$ , mit einer Auflösung von  $0.5\text{ cm}^{-1}$ .

In der Literatur findet man lediglich einen einzigen Hinweis auf die Existenz dieser Banden, und zwar von Mrozowski et al. [11] aus dem Jahre 1967. Damals beobachtete man auf Photoplaten zehn starke Emissionssequenzen, die sich aber nicht zuordnen ließen. Versuchsweise ordnete man die Signale einem  $a \rightarrow c$ -Übergang zu. Diese Vermutung kann nach heutigem Kenntnisstand über beide Zustände nicht aufrechterhalten werden, womit die Zuordnung weiterhin ungeklärt wäre.

Ein Vergleich der von Mrozowski ermittelten Bandenpositionen mit Ergebnissen aus FT-Spektren neueren Datums zeigt deutlich, daß es sich bei vielen Signalen um Atomlinien bzw. speziell unterhalb von  $11000\text{ cm}^{-1}$  um Banden anderer Übergänge handelt. Damit darf auch der angenommene Bandenursprung bei  $10100\text{ cm}^{-1}$  angezweifelt werden.

Das zweite noch nicht klassifizierte System liegt weiter im Infraroten zwischen  $6500\text{ cm}^{-1}$  und  $8000\text{ cm}^{-1}$  und ist zunächst dem  $f_3 2_g \rightarrow e_3 1_u$ -Übergang zugeschrieben worden. Detaillierte Analysen jedoch zeigten bei Schwingungsanalysen eine Diskrepanz von einigen Wellenzahlen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten, was entweder auf größere Störungen oder auf einen neuen Übergang hindeutet. Leider vereitelt die starke Überlagerung von Linien eine Rotationsanalyse, aus der man über die Rotationskonstanten Anhaltspunkte für die beteiligten Zustände gewinnen könnte.

### 4.1.8 Übersicht der untersuchten Zustände und Übergänge

In diesem Kapitel sollen die Resultate der einzelnen Zustände aus den vorausgegangenen Auswertungen in einem größeren Zusammenhang besprochen und miteinander verglichen werden. Darüber hinaus werden für die elektronischen Zustände Dissoziationsenergien nach (Gl. 38) berechnet und mit ihren korrelierenden Atomzuständen verglichen.

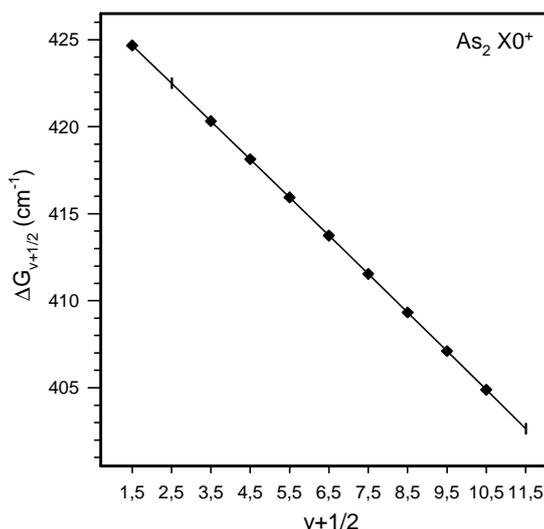
Der Zustand  $X^1\Sigma_g^+$

Da die Differenzen der Bandenursprünge beim Vergleich der einzelnen hochaufgelösten Messungen frühestens in der dritten Nachkommastelle Abweichungen voneinander zeigen, vereinigen die zugrunde gelegten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte in Tab. 47 die Ergebnisse aus Rotationsanalysen sämtlicher in den Grundzustand strahlenden Übergänge.

**Tab. 47:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X0_g^+$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1.5	424.6769(15) <sup>a</sup>
2.5	422.5027(-6)
3.5	420.3240(-4)
4.5	418.1376(-12)
5.5	415.9454(-12)
6.5	413.7475(-1)
7.5	411.5420(1)
8.5	409.3314(20)
9.5	407.1112(9)
10.5	404.8854(9)
11.5	402.6500(-20)

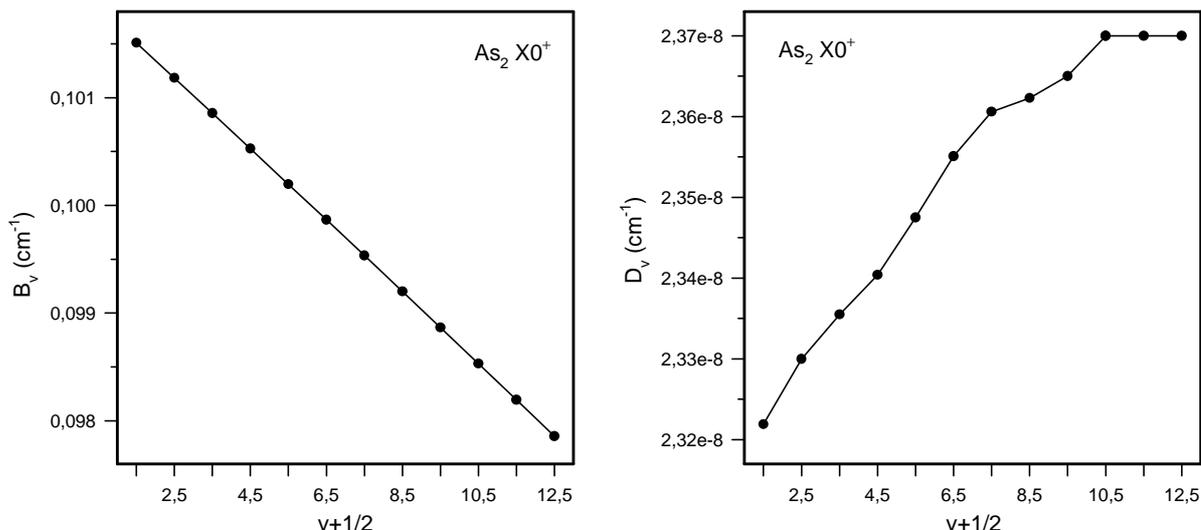
<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



**Abb. 42:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X0_g^+$ .

Die aus den  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten erhaltenen Schwingungskonstanten zeigen gute Übereinstimmung zu den aus den Bandenursprüngen des  $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs erhaltenen Ergebnissen.

Die in Abb. 43 gegen die Schwingungsniveaus  $v$  aufgetragenen B- und D-Werte berechnen sich nach (Gl. 15) mit den Korrekturtermen  $\alpha_e$  und  $\gamma_e$  bzw. (Gl. 16) mit  $\beta_e$ . Während man bei den B-Werten eine perfekte lineare Abhängigkeit vom Schwingungsniveau feststellt, zeigt sich der Kurvenverlauf der D-Werte uneinheitlich steigend und wird schließlich für  $v = 10-12$  auf einem Wert festgehalten. Dies hat auf die Ergebnisse keinen negativen Einfluß.


**Abb. 43:** Die B- und D-Werte des Zustands  $XO^+_g$ .

Alle Ergebnisse sind in Tab. 48 zusammengefaßt und werden dort Literaturdaten gegenübergestellt. Hierbei fällt besonders die relativ große Abweichung der theoretisch berechneten Werte gegenüber den experimentell ermittelten Daten auf, die im Falle des  $\omega_e$ -Wertes immerhin rund acht Prozent ausmacht, was bei der Berechnung des Grundzustands in dieser Höhe nicht zu erwarten gewesen wäre.

Der Kernabstand berechnet sich bei Kenntnis der Rotationskonstanten  $B_e$  und der reduzierten Masse  $\mu$  aus der Beziehung

$$r_e = \frac{4.10610}{\sqrt{\mu \cdot B_e}}. \quad (\text{Gl. 39})$$

**Tab. 48:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $XO^+_g$ .

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [12]	theor. [15]	exp. [72] <sup>b</sup>
$T_e$	0	0	0	0
$\omega_e$	429.000(2) <sup>a</sup>	429.55	394	429.1/429.8
$\omega_e x_e$	1.0777(3)	1.117	-	1.05/1.11
$\omega_e y_e$	-0.00112(2)	0.000139	-	-
$\omega_e z_e$	-	0.00001958	-	-
$B_e$	0.10199903(14)	0.10179	-	-
$\alpha_e$	0.000324642(45)	0.000333	-	-
$\gamma_e$	$-5.380(32) \cdot 10^{-7}$	$-2.8 \cdot 10^{-7}$	-	-
$D_e$	$2.31683(19) \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	-	-
$\beta_e$	$5.3(3) \cdot 10^{-11}$	-	-	-
$r_e$	$2.10045 \cdot 10^{-8}$	$2.104 \cdot 10^{-8}$	$2.164 \cdot 10^{-8}$	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Neon-Matrix.

Der Zustand  $a^3\Sigma_u^-$

Der  $a^3\Sigma_u^-$ -Zustand besteht aus den zwei Unterzuständen  $a_10_u^+$  und  $a_21_u$  mit  $T_e$ -Werten von  $24640.97\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $24807.99\text{ cm}^{-1}$ . Mangels experimenteller Schwingungskonstanten für  $a_21_u$  errechnet sich der  $T_e$ -Wert aus den  $\tilde{\nu}_0$ -Werten der Banden 0–4 bis 0–6, den bekannten  $\omega_e$ - und  $\omega_e x_e$ -Werten des Grundzustands und Vibrationskonstanten des  $a_21_u$ -Zustands aus LIF-Messungen [73], die in guter Übereinstimmung zu den von Heimbrook et al. [72] aus einer Neon-Matrix-Messung erhaltenen Konstanten stehen.

Die Aufspaltung  $\delta$  zwischen beiden Feinstrukturkomponenten liegt mit  $167.02\text{ cm}^{-1}$  in einer Größenordnung, die bereits die Behandlung des  $\text{As}_2$ -Radikals nach dem Hundschen Kopplungsfall c rechtfertigt. Die Betrachtung als ein  $^3\Sigma_u^-$ -Zustand nach Fall b führt zu einer Spin-Spin-Kopplungs-Konstanten  $\lambda$  mit einem Wert von  $83.4\text{ cm}^{-1}$ , was der Näherung

$$(Gl. 40) \quad \delta \approx 2 \lambda,$$

also  $2 \cdot 83.4 = 166.8\text{ cm}^{-1}$ , voll entspricht.

Nimmt man den Fall der „reinen Präzession“ an, so gilt nach van Vleck [74] die Beziehung

$$(Gl. 41) \quad q = \frac{2 B^2 l(l+1)}{\delta(0,1)} [\text{cm}^{-1}]$$

mit  $q$  als  $\Omega$ -Aufspaltungskonstante,  $l$  als elektronischem Bahndrehmoment (hier  $l=1$ ) und  $B$  als gemeinsamer Rotationskonstanten beider Zustände. Die Kenntnis aller Werte aus den verschiedenen Rotationsanalysen ermöglicht ein Quertesten der Ergebnisse, wie in Tab. 49 geschehen. Dabei werden jeweils zwei Parameter auf den Leisten festgehalten und der dritte nach (Gl. 41) berechnet.

**Tab. 49:** Quertesten der verschiedenen Parameter aus (Gl. 41).

gegebene Werte		
	$q (1.84 \cdot 10^{-4})$	$B (0.08691845)$
$\delta (167.02)$	$B (0.087652)$	$q (1.81 \cdot 10^{-4})$
$B (0.08691845)$	$\delta (164.24)$	
		berechnete Werte

Die Betrachtung der Ergebnisse läßt hinsichtlich der festzustellenden Abweichungen folgendes vermuten: Zum einen muß die „reine Präzession“ nicht vollständig ausgeprägt sein, und zum anderen stellt die (Gl. 41) letztlich nur eine gute Näherung dar. Perdigon et al. [12] erhalten in ihrem Übersichtsartikel bei Verwendung der (Gl. 41) ähnliche Abweichungen. Diese Berechnungen lassen sich im nächsten Abschnitt bei der Behandlung des  $c^3\Sigma_u^+$ -Zustands mangels der Rotationskonstante nach dem Hundschen Kopplungsfall b leider nicht wiederholen.

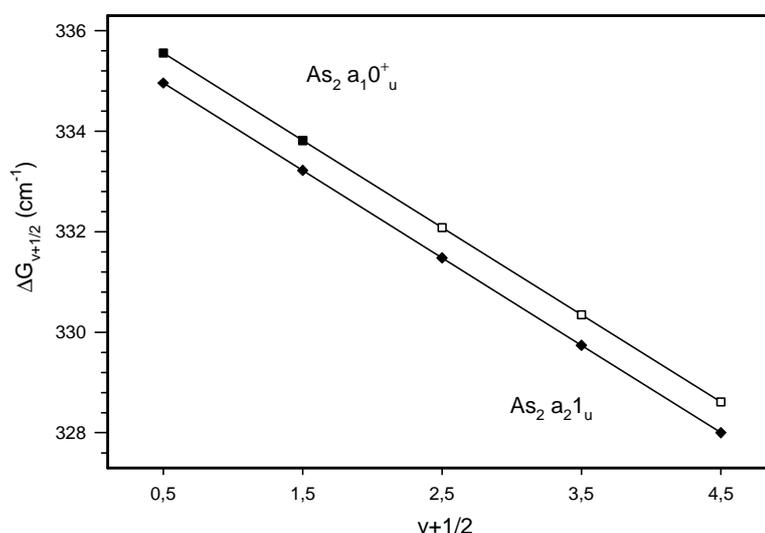
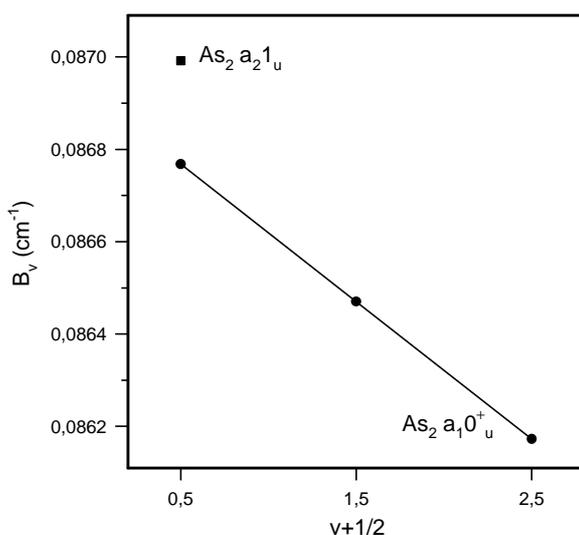
Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $a_10_u^+$  und  $a_21_u$  zeigen einen linearen Zusammenhang, wie sich den Abb. 44 und Tab. 50 entnehmen läßt.

**Tab. 50:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $a_1 0_u^+$  und  $a_2 1_u$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	$a_1 0_u^+$	$a_2 1_u$
0.5	335.5547 <sup>a</sup>	334.96 <sup>c</sup>
1.5	333.8198 <sup>a</sup>	333.22 <sup>c</sup>
2.5	332.0846 <sup>b</sup>	331.48 <sup>c</sup>
3.5	330.3496 <sup>b</sup>	329.74 <sup>c</sup>
4.5	328.6146 <sup>b</sup>	328.00 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Gemessene Werte  $a_1 0_u^+$  (■).

<sup>b</sup> Berechnete Werte  $a_1 0_u^+$  (□).

<sup>c</sup> Berechnete Werte  $a_2 1_u$  aus LIF-Daten (◆).

**Abb. 44:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $a_1 0_u^+$  und  $a_2 1_u$ .

**Abb. 45:** Die  $B_v$ -Werte der Zustände  $a_1 0_u^+$  und  $a_2 1_u$ .

Die unterschiedliche Zahl an Nachkommastellen zwischen beiden Zuständen in Tab. 50 resultiert aus der höheren Ungenauigkeit der mittels LIF-Experiment ermittelten Bandenursprünge. Beide Geraden zeigen die gleiche Steigung.

Von der  $a_2 1_u$ -Komponente ist lediglich der  $B$ -Wert des Schwingungsniveaus  $v=0$  bekannt, für die Werte der  $a_1 0_u^+$ -Komponente ergibt sich eine gute Linearität (siehe Abb. 45). Die  $D$ -Werte zeigen für die untersuchten Schwingungsniveaus keine signifikanten Abweichungen und werden daher konstant gehalten.

In Tab. 51 und Tab. 52 werden die Ergebnisse beider Unterzustände vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen.

**Tab. 51:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $a_10^+_u$ .

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [12]	theor. [15]	exp. [72] <sup>c</sup>
T <sub>e</sub>	24640.9695	24641	26406	24659.8
T <sub>00</sub>	24595.1670	24595	-	-
ω <sub>e</sub>	337.2896	337.0	341	336.3
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub>	0.8675	0.83	-	0.60
B <sub>e</sub>	0.08691638(15) <sup>a</sup>	0.08666	-	-
α <sub>e</sub>	0.000297450(87)	0.00030	-	-
D <sub>e</sub>	2.300 · 10 <sup>-8</sup>	2.3 · 10 <sup>-8b</sup>	-	-
r <sub>e</sub>	2.27541 · 10 <sup>-8</sup>	2.279 · 10 <sup>-8</sup>	2.345 · 10 <sup>-8</sup>	-
τ [μs]	30±5 [73]	-	-	< 0.020

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Wert aus Kratzer-Beziehung (Gl. 42).

<sup>c</sup> Neon-Matrix.

Perdigon et al. [12] ermittelten den D-Wert des Zustands  $a_10^+_u$  aus der Kratzer-Beziehung

$$(Gl. 42) \quad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}.$$

Im Falle der  $a_21_u$ -Komponente existieren keine Daten aus theoretischen Berechnungen oder aus Gasphasen-Experimenten, so daß man sich an den Ergebnissen aus LIF-Messungen orientieren muß.

**Tab. 52:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $a_21_u$ .

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [72] <sup>e</sup>
T <sub>e</sub>	24807.6683 <sup>a</sup>	24826.3
T <sub>00</sub>	24761.8871 <sup>b</sup>	-
ω <sub>e</sub>	336.7 <sup>c</sup>	336.8
ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub>	0.87 <sup>c</sup>	0.69
B <sub>e</sub>	0.0869917 <sup>d</sup>	-
D <sub>e</sub>	2.300 · 10 <sup>-8d</sup>	-
r <sub>e</sub>	2.27442 · 10 <sup>-8d</sup>	-
q	1.840 · 10 <sup>-4d</sup>	-
τ [μs]	≥ 50 [73]	-

<sup>a</sup> Aus abgeleiteten Werten (<sup>c</sup>).

<sup>b</sup> Aus ΔG<sub>v+1/2</sub>-Werten aufaddiert.

<sup>c</sup> Von LIF-Messungen abgeleitete Werte.

<sup>d</sup> Wert für v = 0.

<sup>e</sup> Neon-Matrix.

Die Abweichungen der T<sub>e</sub>-Werte bei Heimbrook et al. [72] sind auf die Meßmethode zurückzuführen, bei der die Teilchen in einer Neon-Matrix mittels LIF untersucht wurden.

Der Zustand  $c^3\Sigma_u^+$

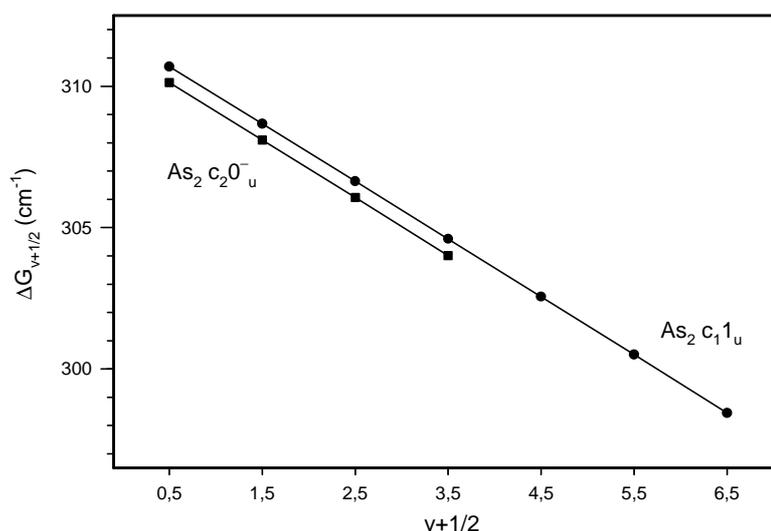
Der  $c^3\Sigma_u^+$ -Zustand ist wie der a-Zustand in zwei Feinstrukturkomponenten aufgespalten und besteht aus den zwei Unterebenen  $c_11_u$  und  $c_20_u^-$  mit den  $T_e$ -Werten  $14480.46\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $14643.49\text{ cm}^{-1}$ . Somit besitzt der Zustand für die Aufspaltungskonstante  $\delta$  einen Wert von  $163.03\text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 53:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $c_11_u$  und  $c_20_u^-$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2} [\text{cm}^{-1}]$	
	$c_11_u$	$c_20_u^-$
0.5	310.6954(9) <sup>a</sup>	310.1259(1)
1.5	308.6720(-6)	308.0983(-4)
2.5	306.6420(-7)	306.0616(4)
3.5	304.6040(-10)	304.0134(-1)
4.5	302.5600(7)	
5.5	300.5080(23)	
6.5	298.4425(-16)	

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die aus den Rotationsanalysen erhaltenen  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte sind in Tab. 53 aufgelistet, die dazugehörige grafische Darstellung befindet sich in Abb. 46. Aus dieser Abbildung läßt sich anhand der Kurvenverläufe zeigen, daß die Steigungen quasi identisch sind.



**Abb. 46:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $c_11_u$  und  $c_20_u^-$ .

Man beobachtet im Falle der Berechnung der Werte für B (Gl. 15) und q (Gl. 20) in Abhängigkeit zu den Schwingungsniveaus eine lineare Beziehung, die D-Werte (Gl. 16) hingegen zeigen ein nicht so optimales Kurvenverhalten (Abb. 47).

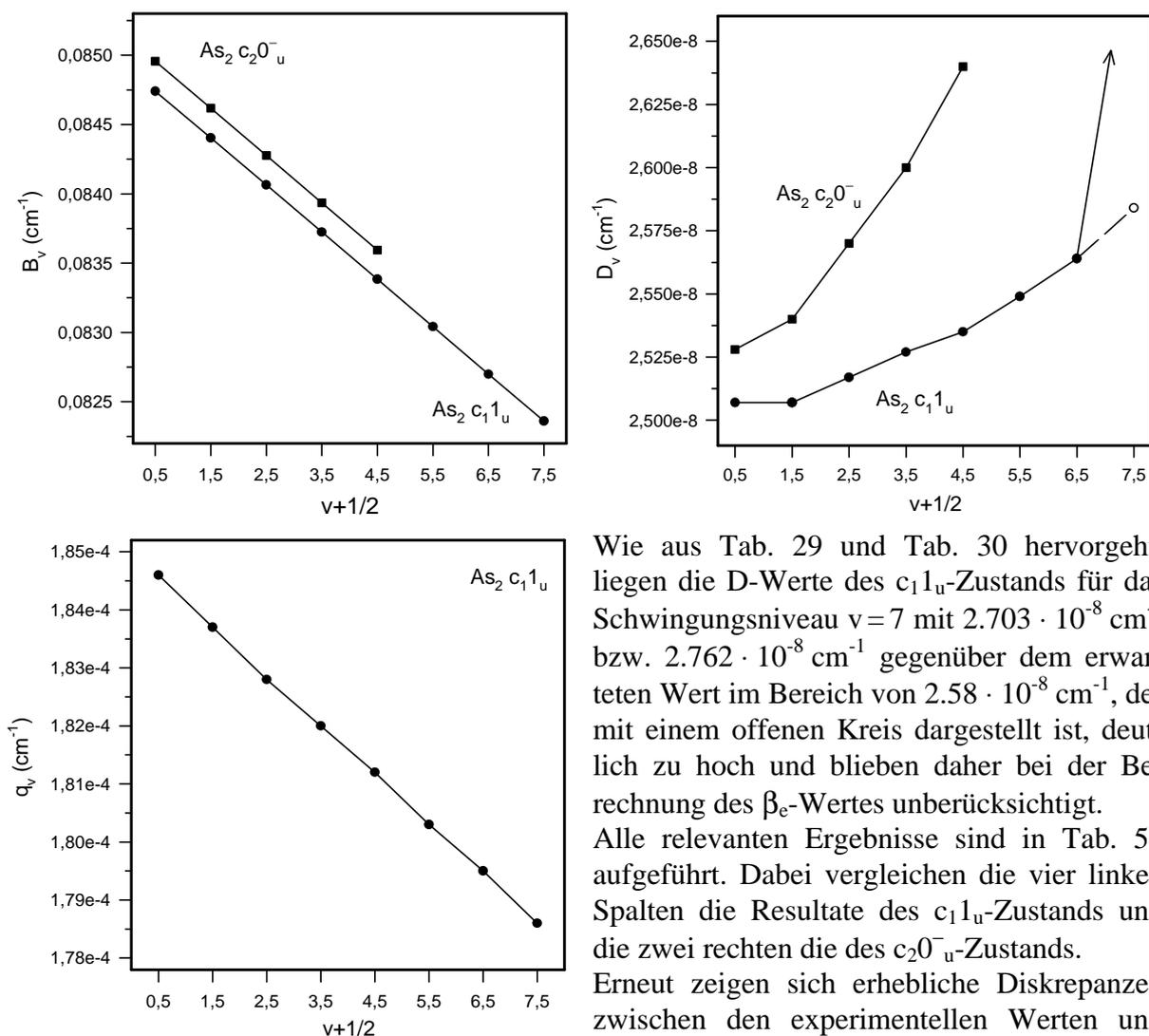


Abb. 47: Die B-, D- und q-Werte der Zustände  $c_1 1_u$  und  $c_2 0_u^-$ .

Wie aus Tab. 29 und Tab. 30 hervorgeht, liegen die D-Werte des  $c_1 1_u$ -Zustands für das Schwingungsniveau  $v=7$  mit  $2.703 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2.762 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem erwarteten Wert im Bereich von  $2.58 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ , der mit einem offenen Kreis dargestellt ist, deutlich zu hoch und blieben daher bei der Berechnung des  $\beta_e$ -Wertes unberücksichtigt. Alle relevanten Ergebnisse sind in Tab. 54 aufgeführt. Dabei vergleichen die vier linken Spalten die Resultate des  $c_1 1_u$ -Zustands und die zwei rechten die des  $c_2 0_u^-$ -Zustands. Erneut zeigen sich erhebliche Diskrepanzen zwischen den experimentellen Werten und den theoretischen Daten.

Tab. 54: Spektroskopische Konstanten der Zustände  $c_1 1_u$  und  $c_2 0_u^-$ .

$[\text{cm}^{-1}]$	diese Arbeit	exp. [12]	theor. [15]	exp. [72] <sup>b</sup>	diese Arbeit	exp. [12]
$T_e$	14480.4643	14480	11860	14495.6	14643.4920	14643
$T_{00}$	14422.3370	14422	-	-	14585.0807	14586
$\omega_e$	312.709(3) <sup>a</sup>	314.3	235	314.6	312.143(2)	314.3
$\omega_e x_e$	1.0050(8)	1.09	-	1.07	1.0058(7)	1.09
$\omega_e y_e$	-0.00132(6)	-	-	-	-0.00172(9)	-
$B_e$	0.08491348(158)	0.08472	-	-	0.08512813(79)	0.08492
$\alpha_e$	0.000340273(342)	0.00035	-	-	0.00034065(28)	0.00035
$D_e$	$2.4887(27) \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	-	-	$2.5046(82) \cdot 10^{-8}$	-
$\beta_e$	$1.111(62) \cdot 10^{-10}$	-	-	-	$2.84(28) \cdot 10^{-10}$	-
$r_e$	$2.30209 \cdot 10^{-8}$	$2.305 \cdot 10^{-8}$	$2.418 \cdot 10^{-8}$	-	$2.29918 \cdot 10^{-8}$	$2.302 \cdot 10^{-8}$
$q$	0.00018498(3)	0.00018	-	-	-	-
$q_D$	$-3.7 \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-	-
$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\geq 300$ [73]	-	-	12000	-	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle. <sup>b</sup> Neon-Matrix.

Der Zustand  $e^3\Delta_u$

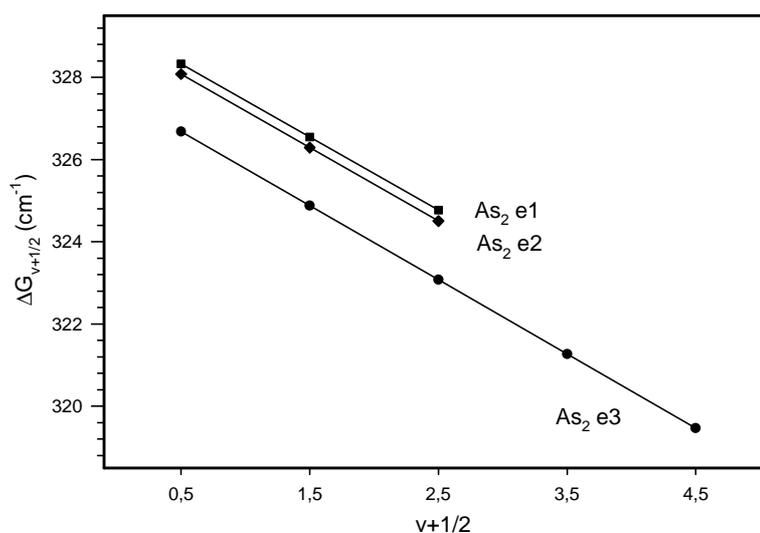
Alle drei Feinstrukturkomponenten des  $e^3\Delta_u$ -Zustands wurden gefunden, allerdings ergibt sich daraus lediglich die Kenntnis von zwei  $T_e$ -Werten, nämlich für  $e2_u$   $19784.59\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $e1_u$   $19913.18\text{ cm}^{-1}$ . Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache begründet, daß der  $e3_u$ -Zustand nur in einem Übergang erscheint, dessen beteiligter Zustand ( $f_32_g$ ) ebenfalls nur einmal auftaucht. Somit kennt man lediglich die Differenz des Übergangs, aber nicht die absolute Lage der Zustände im Energiediagramm. Interessant sind die Abstände der  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte zwischen den beteiligten Komponenten: Während sich die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der ersten und zweiten Komponente dicht beieinander befinden, liegen die entsprechenden Werte für die dritte Komponente etwa zwei Wellenzahlen darunter.

**Tab. 55:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $e1_u$ ,  $e2_u$  und  $e3_u$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2} [\text{cm}^{-1}]$		
	$e1_u$	$e2_u$	$e3_u$
0.5	328.3281	328.0793	326.6788(-6) <sup>a</sup>
1.5	326.5503	326.2901	324.8790(5)
2.5	324.7561	324.5051	323.0776(19)
3.5			321.2678(-30)
4.5			319.4651(12)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

In Abb. 48 sind die in Tab. 55 aufgeführten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $e1_u$ ,  $e2_u$  und  $e3_u$  graphisch aufgetragen.



**Abb. 48:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $e1_u$ ,  $e2_u$  und  $e3_u$ .

Abb. 49 gibt den Verlauf der B-Werte der Zustände  $e1_u$ ,  $e2_u$  und  $e3_u$  wieder.

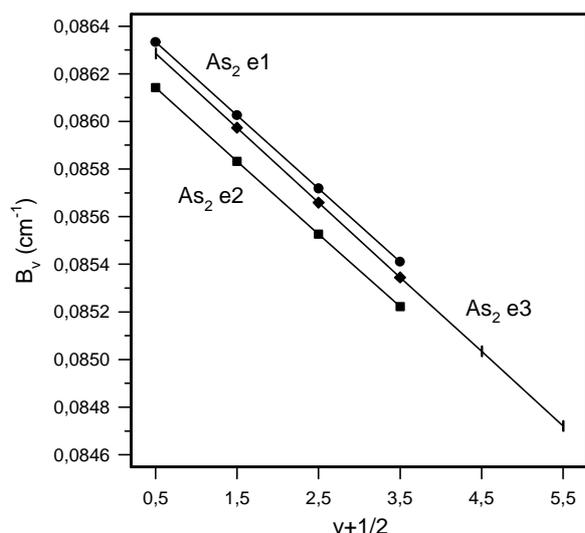


Abb. 49: Die B-Werte der Zustände e1<sub>u</sub>, e2<sub>u</sub> und e3<sub>u</sub>.

Die B-Werte der  $\Omega$ -Komponenten des e-Zustands liegen dicht beieinander und zeigen, was die Steigung betrifft, einen ähnlichen Verlauf.

Die Ergebnisse für den e1<sub>u</sub>-Zustand finden sich in Tab. 56, wo sie Literaturdaten gegenüberstehen. Bei diesem Zustand stimmen die theoretisch berechneten Werte sehr gut mit den experimentell gefundenen Daten überein und weisen Abweichungen von unter zwei Prozent auf.

Tab. 57 beinhaltet die Ergebnisse der e2<sub>u</sub>- und e3<sub>u</sub>-Zustände, für die allerdings keine relevanten Literaturdaten verfügbar sind.

Tab. 56: Spektroskopische Konstanten des Zustands e1<sub>u</sub>.

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [12]	theor. [15]	exp. [72] <sup>c</sup>
T <sub>e</sub>	19913.1793	19914	19976	19929.2
T <sub>00</sub>	19864.4772	19855 <sup>b</sup>	-	-
$\omega_e$	330.1054	330.0	324	330.5
$\omega_e x_e$	0.8885	0.90	-	0.86
$\omega_e y_e$	$-8.3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
B <sub>e</sub>	0.08648685(29) <sup>a</sup>	-	-	-
$\alpha_e$	0.000307500(13)	-	-	-
D <sub>e</sub>	$2.400 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
r <sub>e</sub>	$2.28105 \cdot 10^{-8}$	-	$2.357 \cdot 10^{-8}$	-
$\tau$ [μs]	110±10 [73]	-	-	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Muß 19865 heißen (Übertragungsfehler in der Veröffentlichung).

<sup>c</sup> Neon-Matrix.

Tab. 57: Spektroskopische Konstanten der Zustände e2<sub>u</sub> und e3<sub>u</sub>.

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [72] <sup>b</sup>	diese Arbeit
T <sub>e</sub>	19784.5918	19801.2	T <sub>e</sub> (f <sub>3</sub> 2 <sub>g</sub> )-6038.8382
T <sub>00</sub>	19735.0711	-	T <sub>00</sub> (f <sub>3</sub> 2 <sub>g</sub> )-6046.7664
$\omega_e$	329.866(3) <sup>a</sup>	-	328.478(6) <sup>a</sup>
$\omega_e x_e$	0.8935(6)	-	0.8989(22)
$\omega_e y_e$	-	-	$-3.4 \cdot 10^{-4}$
B <sub>e</sub>	0.08629356(197)	-	0.08644172(92)
$\alpha_e$	0.00030651(86)	-	0.00031288(27)
D <sub>e</sub>	$2.395 \cdot 10^{-8}$	-	$2.760 \cdot 10^{-8}$
r <sub>e</sub>	$2.28360 \cdot 10^{-8}$	-	$2.28165 \cdot 10^{-8}$
$\tau$ [μs]	-	55000	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle. <sup>b</sup> Neon-Matrix.

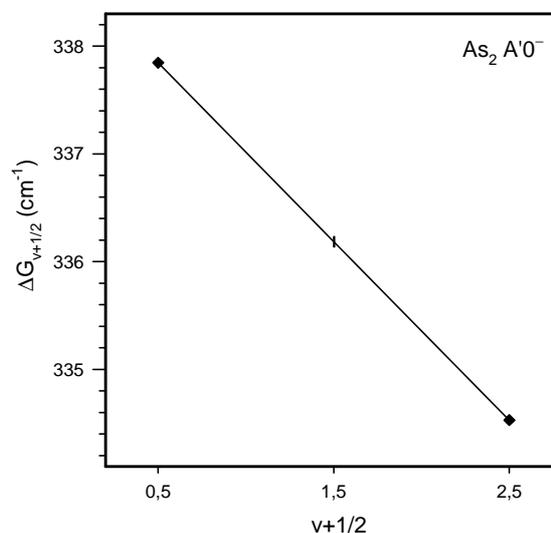
Der Zustand  $A' \ ^1 \Sigma_u^-$

Die Rotationsanalyse des  $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ -Übergangs liefert die in Tab. 58 aufgeführten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte, deren grafische Auftragung gegen die Schwingungsniveaus  $v$  in Abb. 50 erfolgt.

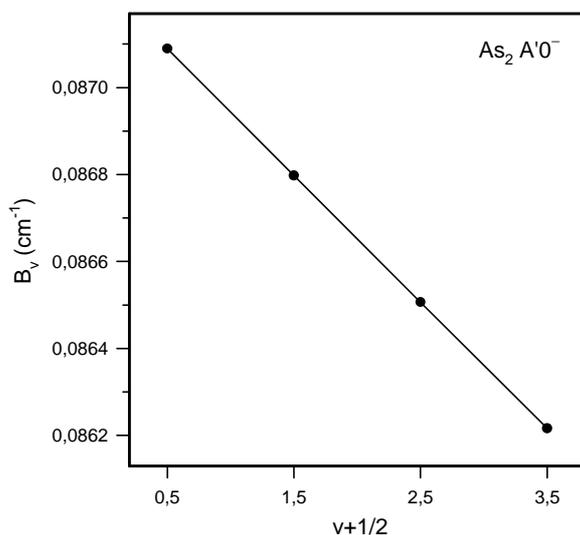
**Tab. 58:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A'0_u^-$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0.5	337.8464(9) <sup>a</sup>
1.5	336.1851(-19)
2.5	334.5294(9)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



**Abb. 50:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A'0_u^-$ .



**Abb. 51:** Die  $B$ -Werte des Zustands  $A'0_u^-$ .

Die Ermittlung der  $B$ -Werte für den  $A'0_u^-$ -Zustand läßt eine lineare Beziehung erkennen, wie in Abb. 51 dargestellt ist.

Eine  $v$ -Abhängigkeit der  $D$ -Werte hingegen wird nicht beobachtet.

Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten finden sich in Tab. 59.

Bis auf einen  $T_e$ -Wert existieren keine mit den gefundenen Werten zu vergleichenden Literaturdaten.

**Tab. 59:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $A'0_u^-$ .

[ $\text{cm}^{-1}$ ]	diese Arbeit	exp. [72] <sup>b</sup>
$T_e$	24538.9626	24559.3
$T_{00}$	24494.2607	-
$\omega_e$	339.504(4) <sup>a</sup>	-
$\omega_e x_e$	0.8293(8)	-
$B_e$	0.08723475(56)	-
$\alpha_e$	0.000291059(245)	-
$D_e$	$2.290 \cdot 10^{-8}$	-
$r_e$	$2.27125 \cdot 10^{-8}$	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Neon-Matrix.

Der Zustand  $f^3\Pi_g$

Die Ermittlung der  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte für die  $f_1 0_g^\pm$ - und die  $f_2 1_g$ -Komponenten gelingt in eindeutiger Weise, da alle drei Zustände in mehreren Übergängen mit einer ausreichenden Anzahl an Schwingungsniveaus vertreten sind. Der Abstand der beiden  $\Omega=0$ -Komponenten beträgt  $13.623 \text{ cm}^{-1}$  mit  $T_e(0_g^-) = 24752.144 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $T_e(0_g^+) = 24765.767 \text{ cm}^{-1}$ , die  $f_2 1_g$ -Komponente besitzt einen  $T_e$ -Wert von  $25359.3694 \text{ cm}^{-1}$ .

Demgegenüber läßt sich von der  $f_3 2_g$ -Komponente aus Rotationsanalysen nur der  $\Delta G_{1/2}$ -Wert berechnen, woraus sich keine Schwingungskonstanten berechnen lassen. Allerdings läßt sich ein relativ seriöser  $\omega_e$ -Wert aus (Gl. 10) unter der Annahme ermitteln, daß sich der Wert für  $\omega_e x_e$  bei allen Komponenten des  $f$ -Zustands nur marginal ändert. Dazu bildet man unter Vernachlässigung des kubischen Terms die Differenz

$$(Gl. 43) \quad \Delta G_{v+1/2} = G_{v+1} - G_v,$$

aus der im Fall von  $v = 0$  der Ausdruck

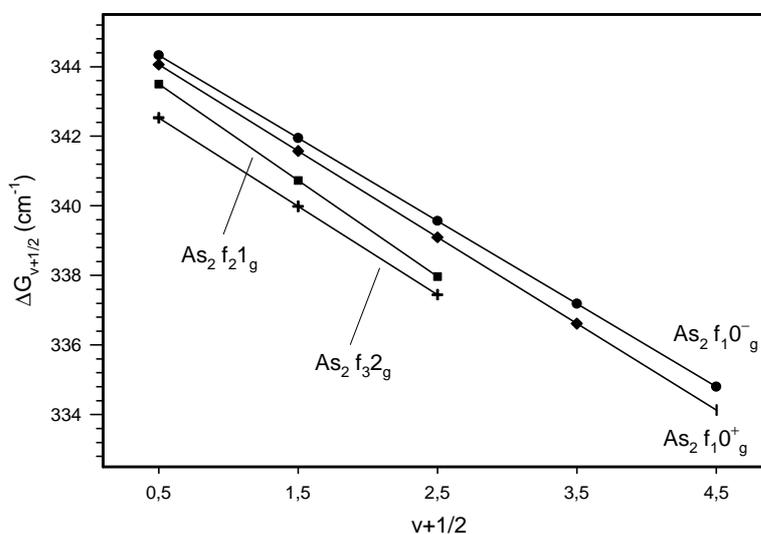
$$(Gl. 44) \quad \Delta G_{1/2} = \omega_e - 2 \omega_e x_e \quad \text{folgt.}$$

Aus den bekannten Werten für  $\omega_e x_e$  der anderen Komponenten erhält man durch Mittelwertbildung  $\omega_e x_e = 1.2718 \text{ cm}^{-1}$ . Eingesetzt in (Gl. 44) ergibt sich  $\omega_e = 345.075 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 60:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $f_1 0_g^\pm$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2} [\text{cm}^{-1}]$			
	$f_1 0_g^-$	$f_1 0_g^+$	$f_2 1_g$	$f_3 2_g$
0.5	344.3306	344.0582	343.5002	342.5309
1.5	341.9482	341.5764	340.7334	339.9872
2.5	339.5658	339.0946	337.9666	337.4458
3.5	337.1834	336.6128		
4.5	334.8010	334.1310		

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



**Abb. 52:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $f_1 0_g^\pm$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$ .

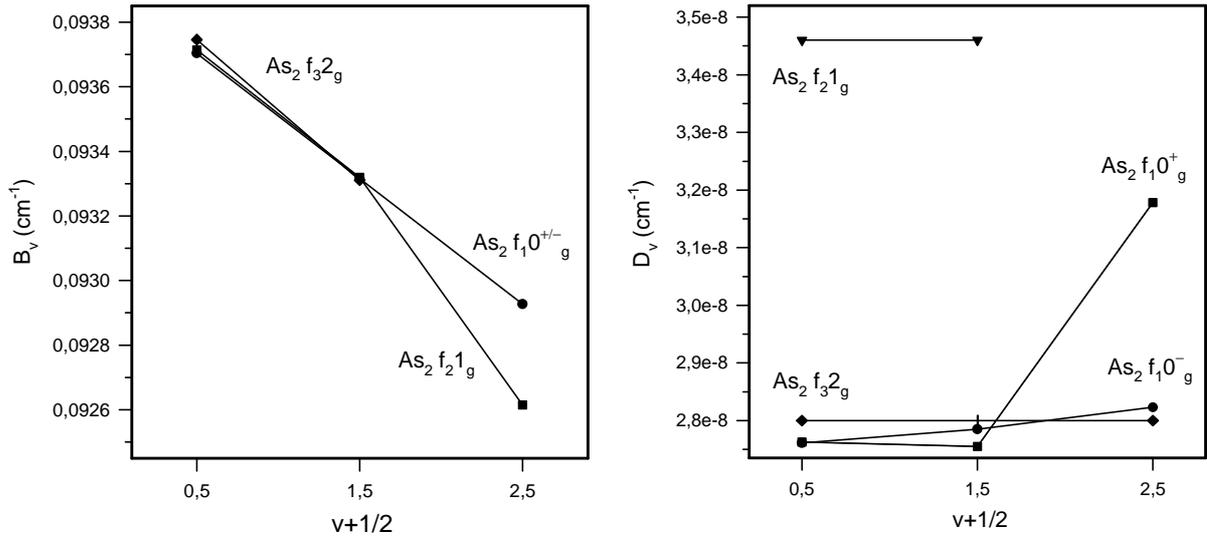


Abb. 53: Die B- und D-Werte der Zustände  $f_1 0^\pm_g$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$ .

Die B- und D-Werte der Zustände  $f_1 0^\pm_g$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$  bieten ein uneinheitliches Bild, wie Abb. 53 belegt: Während die B-Werte der Schwingungsniveaus  $v=0, 1$  quasi identisch sind, weicht der Wert für  $v=2$  bei der  $f_2 1_g$ -Komponente deutlich ab. Drastischer stellt sich die Situation bei den D-Werten dar: Dort weichen einzelne Zahlen stark von den durchschnittlichen  $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  ab, besonders bei der  $f_2 1_g$ -Komponente und beim Schwingungsniveau  $v=2$  bei der  $f_1 0^+_g$ -Komponente.

Eine signifikante Verbesserung der Daten für die Zustände  $f_1 0^\pm_g$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$  scheitert letztendlich an den vielen beobachteten Störungen und an den kalten Verteilungen der Systeme, wodurch nur die Banden mit niedrigen Schwingungsniveaus beobachtet werden.

Tab. 61: Spektroskopische Konstanten der Zustände  $f_1 0^\pm_g$ ,  $f_2 1_g$  und  $f_3 2_g$ .

[ $\text{cm}^{-1}$ ]	$f_1 0^-_g$		$f_1 0^+_g$	$f_2 1_g$	$f_3 2_g$
	diese Arbeit	theor. [15]	diese Arbeit	diese Arbeit	diese Arbeit
$T_e$	24752.144(9) <sup>a</sup>	26053	24765.767(9)	25359.3694	$T_e(e3_u)+6038.5592$
$T_{00}$	24710.9723	-	24724.4964	25317.9259	$T_{00}(e3_u)+6046.7664$
$\omega_e$	346.713	316	346.540	346.267(3)	345.07457(3)
$\omega_e x_e$	1.1912	-	1.2409	1.3834(11)	1.2718(12)
$B_e$	0.09389707	-	0.09389866	0.093911355	0.09396304
$\alpha_e$	0.00038794	-	0.00039165	0.00039445	0.00043482
$D_e$	$2.7432(69) \cdot 10^{-8}$	-	$2.763 \cdot 10^{-8}$ <sup>b</sup>	$2.800 \cdot 10^{-8}$	$3.460 \cdot 10^{-8}$
$\beta_e$	$3.10(40) \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-
$r_e$	$2.18919 \cdot 10^{-8}$	$2.58 \cdot 10^{-8}$	$2.18917 \cdot 10^{-8}$	$2.18903 \cdot 10^{-8}$	$2.18842 \cdot 10^{-8}$
$q$	-	-	-	$8.5 \cdot 10^{-6}$	-
$q_D$	-	-	-	$-1.0 \cdot 10^{-10}$	-
$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\geq 5$ [73]	-	$\geq 5$ [73]	-	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Wert für  $v=0$ .

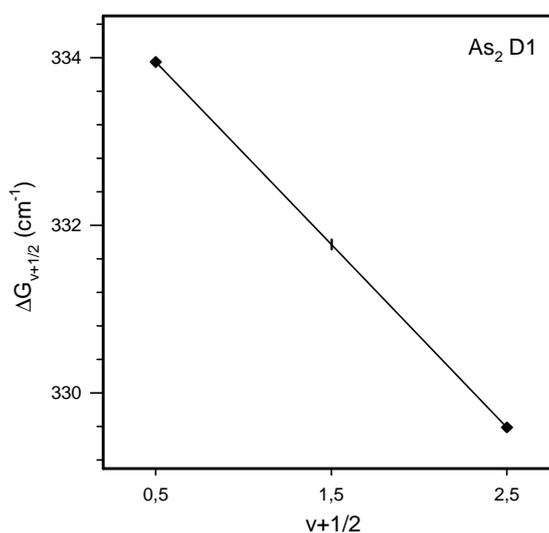
Der Zustand D  $^1\Pi_g$

Obwohl Banden mit Beteiligung des D $1_g$ -Zustands schon recht lange bekannt sind [11], gelang bis in die jüngste Zeit keine eindeutige Klassifizierung. Die  $\Omega$ -Aufspaltung fällt mit  $1.581 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  ähnlich wie beim  $f_2 1_g$ -Zustand um zwei Zehnerpotenzen geringer aus als bei den Zuständen  $c_1 1_u$  bzw.  $a_2 1_u$  und ist daher in erster Linie durch die Analysen von  $1 \rightarrow 0^{+/-}$ -Übergängen bestimmt worden. Die Beteiligung des D $1_g$ -Zustands an Übergängen ist aufgrund der irregulären Intensitätsalternierung zweifelsfrei feststellbar. Vergleicht man nun die relativen Intensitäten aller aus dem D $1_g$ -Zustand strahlenden Übergänge, so wird dessen Klassifizierung als  $^1\Pi_g$ -Zustand durch einen Vergleich der Verhältnisse beim  $N_2$  und  $P_2$  erleichtert: Beim Übergang in den Grundzustand muß es sich wegen einer Verletzung der Auswahlregel  $g \leftarrow | \rightarrow g$  für elektrische Dipolübergänge um einen magnetischen Dipolübergang handeln, was sich in einer drastischen Intensitätsschwächung ausdrückt. Man beobachtet dieses Phänomen beim  $N_2$  (*Lyman-Birge-Hopfield-Banden*) [22] sowie bei  $P_2$  [75].

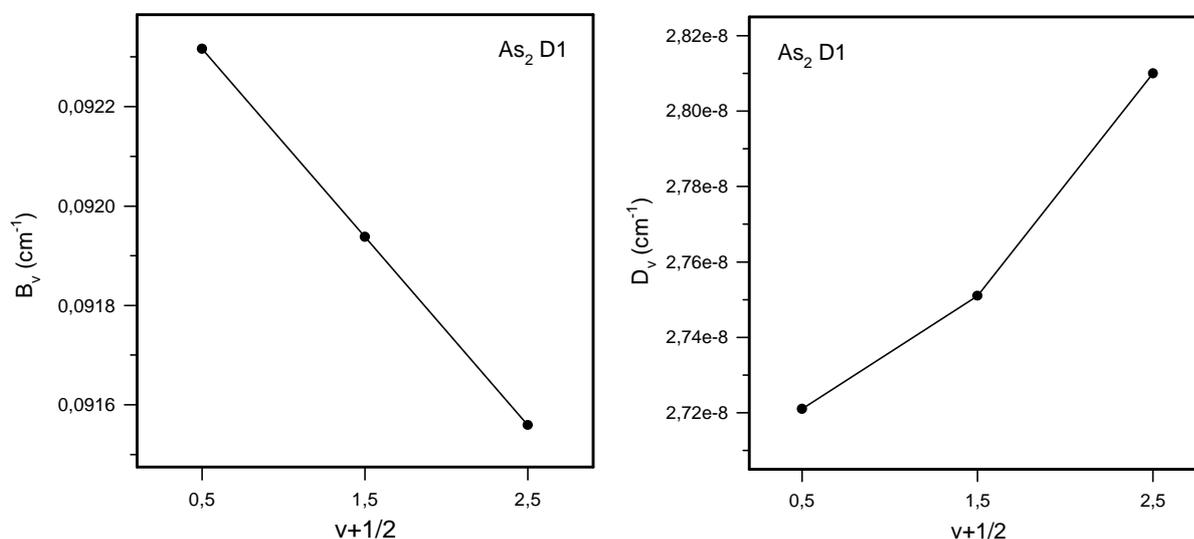
**Tab. 62:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands D $1_g$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2} [\text{cm}^{-1}]$
0.5	333.9510(-7) <sup>a</sup>
1.5	331.7725(15)
2.5	329.5896(-7)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.



**Abb. 54:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands D $1_g$ .



**Abb. 55:** Die B- und D-Werte des Zustands D $1_g$ .

Während die B-Werte ein lineares Verhalten zeigen, besitzt die Kurve der D-Werte einen Knick, wie aus Abb. 55 hervorgeht, wobei der „wahre“  $D_e$ -Wert mangels Schwingungsniveaus nicht eindeutig bestimmbar ist. In Tab. 63 sind über die drei Schwingungsniveaus gemittelte Werte für  $D_e$  und  $\beta_e$  angegeben, woraus die größeren Fehler resultieren.

**Tab. 63:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $D1_g$ .

[cm <sup>-1</sup> ]	diese Arbeit	exp. [12]	theor. [15]
$T_e$	30818.1668	30818	33262
$T_{00}$	30771.7285	30771	-
$\omega_e$	336.132(3)	336.7	317
$\omega_e x_e$	1.0904(6)	1.36	-
$B_e$	0.09250566(2)	0.09222	-
$\alpha_e$	0.00037858(1)	0.00033	-
$D_e$	$2.6939(143) \cdot 10^{-8}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$ <sup>b</sup>	-
$\beta_e$	$4.45(84) \cdot 10^{-10}$	-	-
$r_e$	$2.20560 \cdot 10^{-8}$	$2.209 \cdot 10^{-8}$	$2.298 \cdot 10^{-8}$
$q$	$1.581 \cdot 10^{-6}$	-	-
$q_D$	$-0.93 \cdot 10^{-10}$	-	-

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Wert aus Kratzer-Beziehung (Gl. 42).

Die Abweichungen der theoretischen Berechnungen bewegen sich im Bereich von sieben Prozent, nicht zuletzt aufgrund der durch falsche Benennung des Zustands ( ${}^3\Pi_g$ ) gewählten Startparameter.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Mittels Auftragung der Energie als Funktion des Kernabstands  $r$  lassen sich Potentialkurven erstellen, deren Lage und Verlauf dem Spektroskopiker wertvolle Informationen liefern. So lassen sich beispielsweise Vorhersagen über die Intensitäten von Schwingungsbanden treffen, indem man die horizontale Verschiebung der beiden an einem Übergang beteiligten Potentialkurven betrachtet. Zustände, deren Potentialkurven kein Minimum besitzen, gelten als nicht stabil und werden als *repulsiv* bezeichnet.

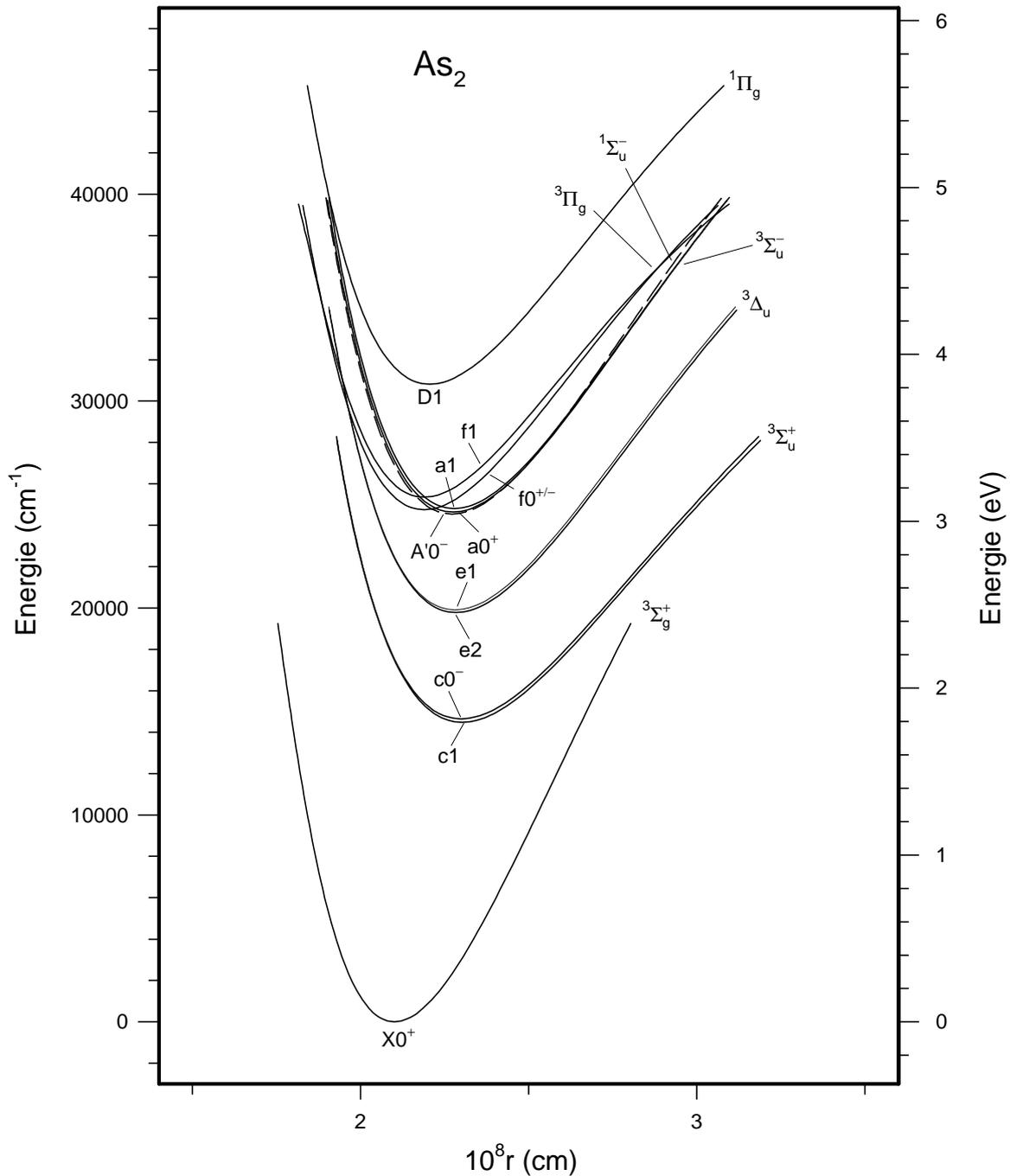


Abb. 56: Berechnete RKR-Potentialkurven aller untersuchten Zustände des  $\text{As}_2$ .

Die Berechnung von Morse-Potentialen [28] stellt eine einfache Methode zur Erstellung von Potentialkurven dar, die allerdings die Kenntnis der Dissoziationsenergie  $D_e$  voraussetzt:

$$U(r - r_e) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r - r_e)}\right)^2. \quad (\text{Gl. 45})$$

Kennt man dagegen lediglich die Rotations- und Schwingungskonstanten eines Zustands, so gelangt man durch die sogenannte RKR-Methode [76]+[77] ebenfalls zu Potentialkurven ähnlichen Verlaufs. Dabei werden für jedes Schwingungsniveau die zwei Schnittpunkte mit der Kurve über die quantenmechanische Beziehung

$$\int_{R_i}^{R_a} \frac{p(R)}{\hbar} dR = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \pi \quad (\text{Gl. 46})$$

berechnet. Die Kenntnis der Rotations- und Schwingungskonstanten sämtlicher Zustände ermöglichte die Berechnung der in Abb. 56 gezeigten Potentialkurven im Bereich des Gleichgewichtsabstands.

Näherungsweise lassen sich die Dissoziationsenergien über die Formel des Morse-Oszillators (Gl. 38) berechnen. Daraus ergeben sich die in Tab. 64 aufgelisteten Werte.

**Tab. 64:** Die Dissoziationsenergien aller behandelten Zustände.

Molekülzustand	$D_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Atomzustände theor. [15]	Elektronenkonfiguration theor. [15]
$X0_g^+$	42693.0	$4S + 4S$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4$
$c_1 1_u$	38805.6	$4S + 2D$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$
$c_2 0_u^-$	38861.3	$4S + 2D$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$
$e 2_u$	50229.9	$4S + 2D$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$
$e 1_u$	49921.5	$4S + 2D$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$
$A' 0_u^-$	59286.0	$2D + 2D$	-
$a_1 0_u^+$	57426.1	$4S + 2P$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2$ <sup>a</sup>
$a_2 1_u$	53267.4	$4S + 2P$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^2$ <sup>a</sup>
$f_1 0_g^-$	49980.9	$4S + 2D, 4S + 2P$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g 1\pi_u^4 1\pi_g$
$f_1 0_g^+$	48959.9	$4S + 2D, 4S + 2P$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g 1\pi_u^4 1\pi_g$
$f_2 1_g$	47027.2	$4S + 2D, 4S + 2P$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g 1\pi_u^4 1\pi_g$
$D 1_g$	56722.6	$2D + 2D$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g 1\pi_u^4 1\pi_g$

<sup>a</sup> Muß  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g$  heißen (Fehler in der Veröffentlichung).

Die Bestimmung der Dissoziationsenergien allein aus der Kenntnis der Rotations- und Schwingungskonstanten ist sehr stark mit Fehlern behaftet, da vielfach gerade in der Nähe der Dissoziationsgrenze Phänomene auftreten, die nicht im voraus berechenbar sind und damit große Abweichungen verursachen können.

Tab. 65: Sämtliche Schwingungskonstanten des  $\text{As}_2$  aus hochaufgelösten Messungen.

	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e y_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$r_e$ [Å]
$X^0^- (^1\Sigma_g^-)$	0	429.000(2)	1.0777(3)	$-1.12(2) \cdot 10^{-3}$	2.10045
$c_1 1_u (^3\Sigma_u^-)$	14480.4643	312.709(3)	1.0050(8)	$-1.32(6) \cdot 10^{-3}$	2.30209
$c_2 0_u (^3\Sigma_u^-)$	14643.4920	312.143(2)	1.0058(7)	$-1.72(9) \cdot 10^{-3}$	2.29918
$e 2_u (^3\Delta_u)$	19784.5918	329.866(3)	0.8935(6)	-	2.28360
$e 1_u (^3\Delta_u)$	19913.1793	330.1054	0.8885	$-8.3 \cdot 10^{-5}$	2.28105
$e 3_u (^3\Delta_u)$	?	328.478(6)	0.8989(22)	$-3.4 \cdot 10^{-4}$	2.28165
$A' 0' (^1\Sigma_u^-)$	24538.9626	339.504(4)	0.8293(8)	-	2.27125
$a_1 0_u (^3\Sigma_u^-)$	24640.9695	337.2896	0.8675	-	2.27541
$a_2 1_u (^3\Sigma_u^-)$	24807.6683 <sup>a</sup>	337.4 <sup>b</sup>	1.0 <sup>b</sup>	-	2.27442 ( $v=0$ )
$f_1 0_g (^3\Pi_g)$	24752.1440	346.713	1.1912	-	2.18919
$f_1 0_g (^3\Pi_g)$	24765.7670	346.540	1.2409	-	2.18917
$f_2 1_g (^3\Pi_g)$	25359.3694	346.267(3)	1.3834(11)	-	2.18903
$f_3 2_g (^3\Pi_g)$	?	345.075(3)	1.2718(12)	-	2.18842
$D 1_g (^1\Pi_g)$	30818.1668	336.132(3)	1.0904(6)	-	2.20560

<sup>a</sup> Aus abgeleiteten Werten (<sup>b</sup>).<sup>b</sup> Werte aus LIF-Messungen.

Tab. 66: Sämtliche Rotationskonstanten des As<sub>2</sub> aus hochaufgelösten Messungen.

	B <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	α <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	D <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	β <sub>e</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	q [cm <sup>-1</sup> ]	q <sub>D</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
X 0 <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	0.10199903(14)	3.24642(45) · 10 <sup>-4</sup> <sup>a</sup>	2.31683(19) · 10 <sup>-8</sup>	5.3(3) · 10 <sup>-11</sup>	—	—
c <sub>1</sub> 1 <sub>u</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )	0.08474348(158)	3.40273(342) · 10 <sup>-4</sup>	2.4887(27) · 10 <sup>-8</sup>	1.111(62) · 10 <sup>-10</sup>	1.8498(3) · 10 <sup>-4</sup> <sup>b</sup>	-3.7 · 10 <sup>-10</sup>
c <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	0.08512813(79)	3.4065(28) · 10 <sup>-4</sup>	2.5046(82) · 10 <sup>-8</sup>	2.84(28) · 10 <sup>-10</sup>	—	—
e 2 <sub>u</sub> ( <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> )	0.08629356(197)	3.0651(86) · 10 <sup>-4</sup>	2.395 · 10 <sup>-8</sup>	-	—	—
e 1 <sub>u</sub> ( <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> )	0.08648685(29)	3.07500(13) · 10 <sup>-4</sup>	2.395 · 10 <sup>-8</sup> (v=0)	-	≤ 10 <sup>-9</sup>	-
e 3 <sub>u</sub> ( <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> )	0.08644172(92)	3.1288(27) · 10 <sup>-4</sup>	2.760 · 10 <sup>-8</sup>	-	—	—
A' 0 <sup>-</sup> ( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	0.08723475(56)	2.9106(25) · 10 <sup>-4</sup>	2.290 · 10 <sup>-8</sup>	-	—	—
a <sub>1</sub> 0 <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	0.08691638(15)	2.97450(87) · 10 <sup>-4</sup>	2.300 · 10 <sup>-8</sup>	-	—	—
a <sub>2</sub> 1 <sub>u</sub> ( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	0.0869917 (v=0)	-	2.3000 · 10 <sup>-8</sup> (v=0)	-	1.840 · 10 <sup>-4</sup> (v=0)	-
f <sub>1</sub> 0 <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	0.09389707	3.8794 · 10 <sup>-4</sup>	2.7432(69) · 10 <sup>-8</sup>	3.10(40) · 10 <sup>-10</sup>	—	—
f <sub>1</sub> 0 <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	0.09389866	3.9165 · 10 <sup>-4</sup>	2.763 · 10 <sup>-8</sup> (v=0)	-	—	—
f <sub>2</sub> 1 <sub>g</sub> ( <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	0.093911355	3.9445 · 10 <sup>-4</sup>	2.8000 · 10 <sup>-8</sup>	-	8.5 · 10 <sup>-6</sup>	-1.0 · 10 <sup>-10</sup>
f <sub>3</sub> 2 <sub>g</sub> ( <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )	0.09396304	4.3482 · 10 <sup>-4</sup>	3.460 · 10 <sup>-8</sup>	-	—	—
D 1 <sub>g</sub> ( <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> )	0.09250566(2)	3.7858 · 10 <sup>-4</sup>	2.6939(143) · 10 <sup>-8</sup>	4.45(84) · 10 <sup>-10</sup>	1.581 · 10 <sup>-6</sup>	-0.93 · 10 <sup>-10</sup>

<sup>a</sup> γ<sub>e</sub> = -5.380(32) · 10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> qε<sub>e</sub> = -8.49(6) · 10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup>.

Tab. 67: Vergleich einiger Konstanten des  $\text{As}_2$  aus FT-IR- und LIF-Messungen [73].

	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$\tau_{\text{rad}}$ [ $\mu\text{s}$ ]
	FT-IR	LIF	FT-IR	LIF	FT-IR	LIF	
$X\ 0^+_g(^1\Sigma^+_g)$	0	0	429.000	429.55	1.0777 <sup>b</sup>	1.117 <sup>c</sup>	-
$c_1\ 1_u(^3\Sigma^+_u)$	14480.4643	14478.2	312.709	313.8	1.0050	1.11	$\geq 300$
$e\ 1_u(^3\Delta_u)$	19913.1793	19914.3	330.1054	329.8	0.8885	0.8	$110 \pm 10^d$
$a_1\ 0^+_u(^3\Sigma^-_u)$	24640.9695	24641.8	337.2896	337.2	0.8675	0.86	$30 \pm 5^e$
$a_2\ 1_u(^3\Sigma^-_u)$	24807.6683	24808.7	336.7 <sup>a</sup>	336.7	0.87 <sup>a</sup>	0.87	$\geq 50$
$f_1\ 0^-_g(^3\Pi^-_g)$	24752.1440	24751.4	346.713	346.8	1.1912	1.5	$\geq 5$

<sup>a</sup> Von LIF-Messungen übernommen.

<sup>b</sup>  $\omega_e y_e = -1.051607 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>c</sup>  $\omega_e y_e = 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>d</sup>  $k_q^{\text{Ar}} \leq 9.2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

<sup>e</sup>  $k_q \leq 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Die Ergebnisse sämtlicher Zustände sind in Tab. 65 (Schwingungskonstanten) und Tab. 66 (Rotationskonstanten) zusammengefaßt. Daran schließt sich in Tab. 67 ein Vergleich einiger Konstanten mit den aus parallel durchgeführten LIF-Messungen [73] resultierenden Ergebnissen an. Abb. 57 illustriert die Lage aller tiefliegenden Zustände sowie die daraus resultierenden Übergänge. Die tatsächlich beobachteten Übergänge werden dabei durch eine durchgezogene Linie markiert, die übrigen gestrichelt angedeutet.

Die energetische Lage der gestrichelt eingezeichneten Zustände konnte bisher noch nicht exakt bestimmt werden.

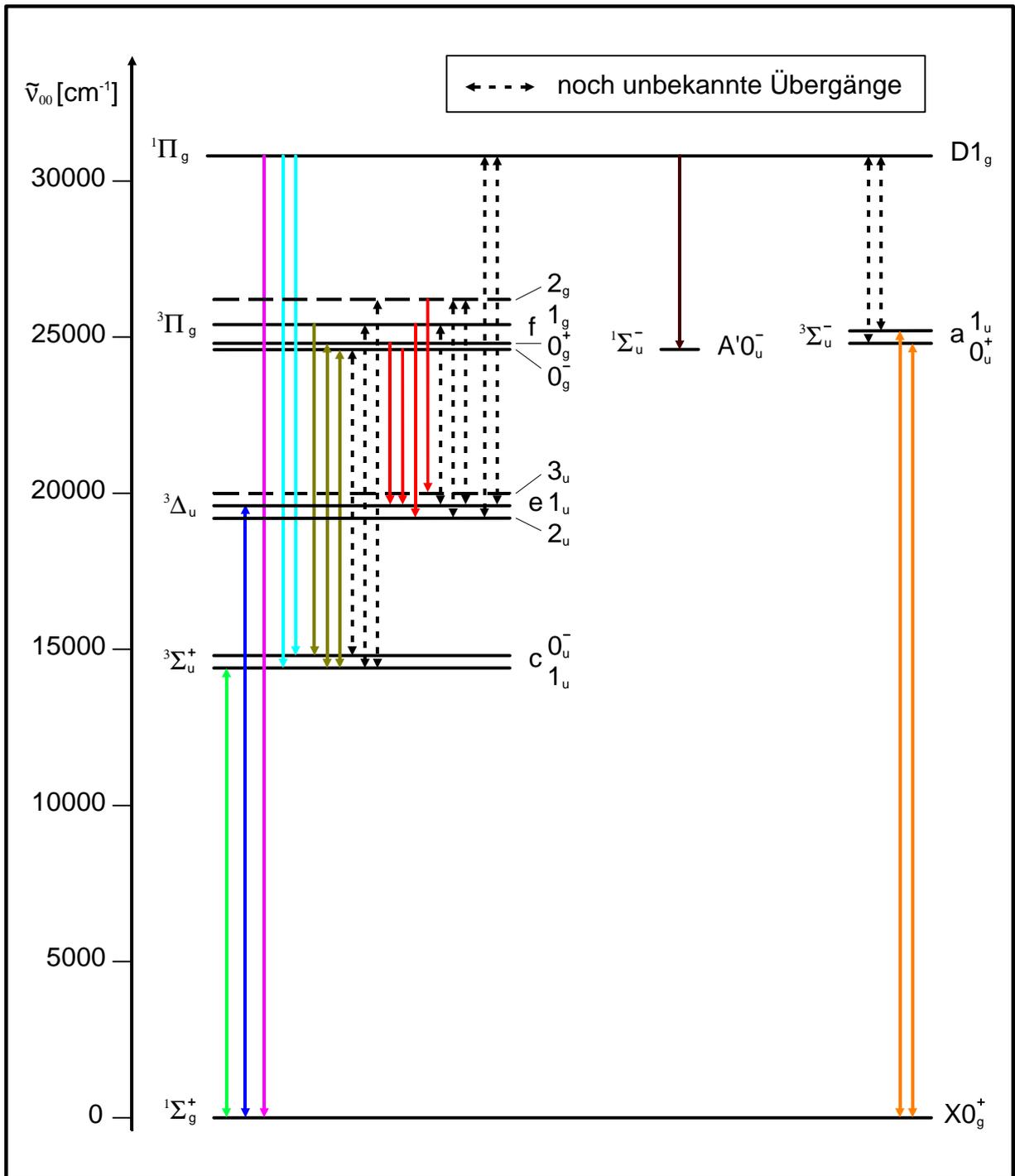


Abb. 57: Die tiefliegenden Zustände und Übergänge des  $\text{As}_2$ .

Ebenso geben die erschienenen theoretischen Arbeiten mangels Berechnung der Spin-Bahn-Aufspaltung keinen Aufschluß über die Reihenfolge der  $\Omega$ -Komponenten der Zustände  $e^3\Delta_u$  und  $f^3\Pi_g$ , die aus den Analysen nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Einen Anhaltspunkt können die Ergebnisse theoretischer Berechnungen der schweren Homologen  $Sb_2$  und  $Bi_2$  liefern, die sehr wohl die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigen. In den Arbeiten von Balasubramanian et al. [78]+[79] wird beispielsweise eine Reihenfolge von  $e2_u < e1_u < e3_u$  angegeben. Diese steht im Widerspruch zu den Berechnungen von Das et al. [80], wo die beiden oberen  $\Omega$ -Komponenten vertauscht liegen. Somit läßt sich ohne weiteres keine eindeutige Reihenfolge bestimmen.

Letztendlich kommen, wenn von einem regulären  $^3\Pi_g$ -Zustand ausgegangen wird, für den Zustand  $e3_u$  theoretisch alle Energiewerte oberhalb von  $19321\text{ cm}^{-1}$  in Betracht. Der letzte Beweis für die korrekte Lage der Zustände  $e3_u$  und  $f2_g$  wird über Experimente zu erbringen sein, in denen einer der beiden Zustände mit einem bereits vollständig charakterisierten anderen Zustand in einem Übergang kombiniert. Wegen der beschriebenen Unsicherheiten bei der Festlegung der Reihenfolge der  $e^3\Delta_u$ -Zustände wird in dieser Arbeit daher bewußt auf die Indizes zu ihrer Numerierung verzichtet. Diese Fragestellung wird im Kap. 7 (Ausblick) nochmals aufgegriffen.

**Tab. 68:** Vergleich der beobachteten Übergänge mit Literaturdaten für die Parameter  $T_e$  und  $\tilde{\nu}_{00}$ .

Übergang	Diese Arbeit		Literaturdaten	
	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{00}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{00}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$a_1 0^+_u \rightarrow X 0^+_g$	24640.9695	24595.1670	24641 [12]	24595 [12]
$a_2 1_u \rightarrow X 0^+_g$	24807.9858	24761.8878	24808.7 [73]	24769.8 [73]
$c_1 1_u \rightarrow X 0^+_g$	14480.4643	14422.3370	14480 [12]	14422 [12]
$e 1_u \rightarrow X 0^+_g$	19913.1793	19864.4772	19914 [12]	19865 [12]
$D 1_g \rightarrow X 0^+_g$	30818.1668	30771.7285	30818 [12]	30771 [12]
$D 1_g \rightarrow c_1 1_u$	16337.7025	16349.3915	16337 [12]	–
$D 1_g \rightarrow c_2 0^-_u$	16174.6748	16186.6478	16175 [12]	–
$f_1 0^+_g \rightarrow c_1 1_u$	10285.3027	10302.1594	–	–
$f_1 0^-_g \rightarrow c_1 1_u$	10271.6797	10288.6353	10273.2 [73]	10287.6 [73]
$f_2 1_g \rightarrow c_2 0^-_u$	10715.9807	10732.9485	–	–
$f_1 0^+_g \rightarrow e 1_u$	4852.5787	4860.7076	–	–
$f_1 0^-_g \rightarrow e 1_u$	4838.9559	4847.1831	–	–
$f_2 1_g \rightarrow e 2_u$	5574.7776	5582.8548	–	–
$f_3 2_g \rightarrow e 3_u$	6038.1902	6046.7664	–	–
$D 1_g \rightarrow A' 0^-_u$	6279.2190	6277.4678	–	–

Die  $T_e$ -Werte sowie die 0–0 - Banden aller Übergänge befinden sich in Tab. 68, wo sie mit experimentellen Literaturdaten verglichen werden.

Eine qualitative Erklärung für das Auftreten bzw. die Intensität eines Übergangs ist leider nicht möglich, da die hierzu erforderlichen theoretischen Berechnungen der Einstein-Koeffizienten zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten bisher noch nicht ange stellt wurden bzw. noch nicht veröffentlicht worden sind.

## 4.2 Das $Sb_2$

### 4.2.1 Literaturübersicht

Spektren des zweiatomigen Antimons sind bereits seit den Dreißiger Jahren bekannt. Genard [81] und Naudé [82] fanden Fluoreszenzspektren von verdampftem Antimon im UV-Bereich bei  $32000\text{--}33000\text{ cm}^{-1}$ , aus denen sie die Übergänge  $D \leftarrow X$  und  $F \leftarrow X$  ableiteten. Ein von Nakamura et al. [83] angeblich gefundenes neues System mußte nachträglich dem  $D \leftarrow X$ -Übergang zugeordnet werden. Experimente von Almy und Schultz [52]+[84] führten zu den  $A \leftrightarrow X$ - und  $B \leftrightarrow X$ -Übergängen, deren  $T_e$ -Werte mit  $14991\text{ cm}^{-1}$  (A) bzw.  $19069\text{ cm}^{-1}$  (B) angegeben wurden. Die ersten reinen Emissionsspektren aus einer Entladung stammen von Mrozowski et al. [11], die neben den bekannten Systemen noch eine Reihe weiterer Banden im Bereich von  $12000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$  beobachteten, aber nicht zuordnen konnten. In den folgenden Jahren bestimmte man die exakten Werte der Schwingungskonstanten [85]+[86] und führte neben einer Reihe von LIF-Experimenten [87]–[89] auch Messungen in einer Edelgasmatrix [90] sowie Untersuchungen mittels Photoelektronen-Spektroskopie durch [91], parallel dazu fanden theoretische Berechnungen statt [78]+[92]. Die von Bondybey et al. [88] irrtümliche Bezeichnung des A-Zustands als  ${}^3\Sigma_u^+$  mußte nach den Ergebnissen in diesem Arbeitskreis von Breidohr et al. [6] revidiert werden. Dieser fand ein ausgedehntes Bandensystem zwischen  $6000\text{ cm}^{-1}$  und  $10000\text{ cm}^{-1}$  mit einem oberen  $T_e$ -Wert von  $9474\text{ cm}^{-1}$ , welcher dem am niedrigsten liegenden Triplett-Zustand ( ${}^3\Sigma_u^+$ ) zugeschrieben werden muß. Bei dem A-Zustand handelt es sich somit um den  ${}^3\Delta_u(1_u)$ -Zustand. Ein von Breidohr [54] im Bereich von  $6000\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$  unter modifizierten Bedingungen gefundenes System konnte nicht zugeordnet werden, man vermutete einen „ $Y \rightarrow b\ 0_g^+({}^5\Sigma_g^+)$ “-Übergang. Die in neuerer Zeit erschienene theoretische Arbeit von Das et al. [80] beschäftigt sich eingehend mit Schwingungskonstanten, Lebensdauern und Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die in unserer Arbeitsgruppe von Shestakov durchgeführten LIF- und Lebensdauer-Messungen am  $Sb_2$  [93] bestätigten die Zuordnung der Systeme  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ ,  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ , und  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ , darüber hinaus beobachtete man einige Banden des bisher unbekanntes Systems  $1_u({}^3\Sigma_u^-) \rightarrow X0_g^+$ .

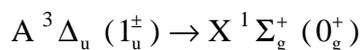
### 4.2.2 Zur Gliederung der Auswertung

Nach den umfassenden Messungen zur Bestimmung der tiefliegenden Zustände des  $As_2$  bietet sich die Untersuchung des schwereren Homologen  $Sb_2$  geradezu an, da dort ebenfalls noch einige experimentelle Lücken klaffen. Ein Vorteil für die Zuordnung der Übergänge und Zustände liegt in der nach  $\Omega$ -Komponenten aufgeschlüsselten theoretischen Berechnung von Balasubramanian et al. [78], in der auch Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Als gravierender Nachteil stellt sich speziell für Rotationsanalysen das Auftreten von drei unterschiedlich isotopierten  $Sb_2$ -Molekülen dar, da natürliches Antimon die beiden Isotope  ${}^{121}Sb$  und  ${}^{123}Sb$  mit einer durchschnittlichen Häufigkeit von 57 % bzw. 43 % besitzt, die sich zu  ${}^{121}Sb_2$ ,  ${}^{121}Sb{}^{123}Sb$  und  ${}^{123}Sb_2$  im Verhältnis 33 : 49 : 18 verbinden.

Die Marschroute der Messungen war wie bereits beim  $As_2$  der Weg vom Bekannten hin zum Unbekannten, wie die folgenden Unterkapitel verdeutlichen werden.

4.2.3 Die Übergänge  $A^3\Delta_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  und  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 

Von den lange bekannten Systemen  $A \leftrightarrow X$  und  $B \leftrightarrow X$  existierten bislang noch keine mittels FT-IR-Technik registrierten Spektren, so daß als erstes Ziel die Aufnahme derselben galt. Beide Übergänge konnten problemlos gefunden und mit niedriger Auflösung aufgenommen werden, jedoch enthalten die Spektren häufig sogenannte „art effects“ im Bereich der Bandenköpfe, wodurch das am weitesten zu höheren Wellenzahlen gelegene Isotop in den violetten Bereich abgeschattigt ist, anstatt eine reguläre Stufe zu bilden. Dennoch lassen sich die Bandenköpfe gut ausmessen und ergeben im Vergleich mit den Literaturdaten befriedigende Resultate.



Das System  $A1_u \rightarrow X0_g^+$  wird in Abb. 58 im Bereich von  $12400\text{-}16600\text{ cm}^{-1}$  dargestellt, wobei der durch Atomlinien verursachte störende Einfluß noch relativ gering ist. Von etwa  $15600\text{-}15900\text{ cm}^{-1}$  unterdrückt das Notch-Filter die starke He-/Ne-Linie, verbunden mit einem „plateauartigen“ Anstieg des Grundrauschens im Spektrum.

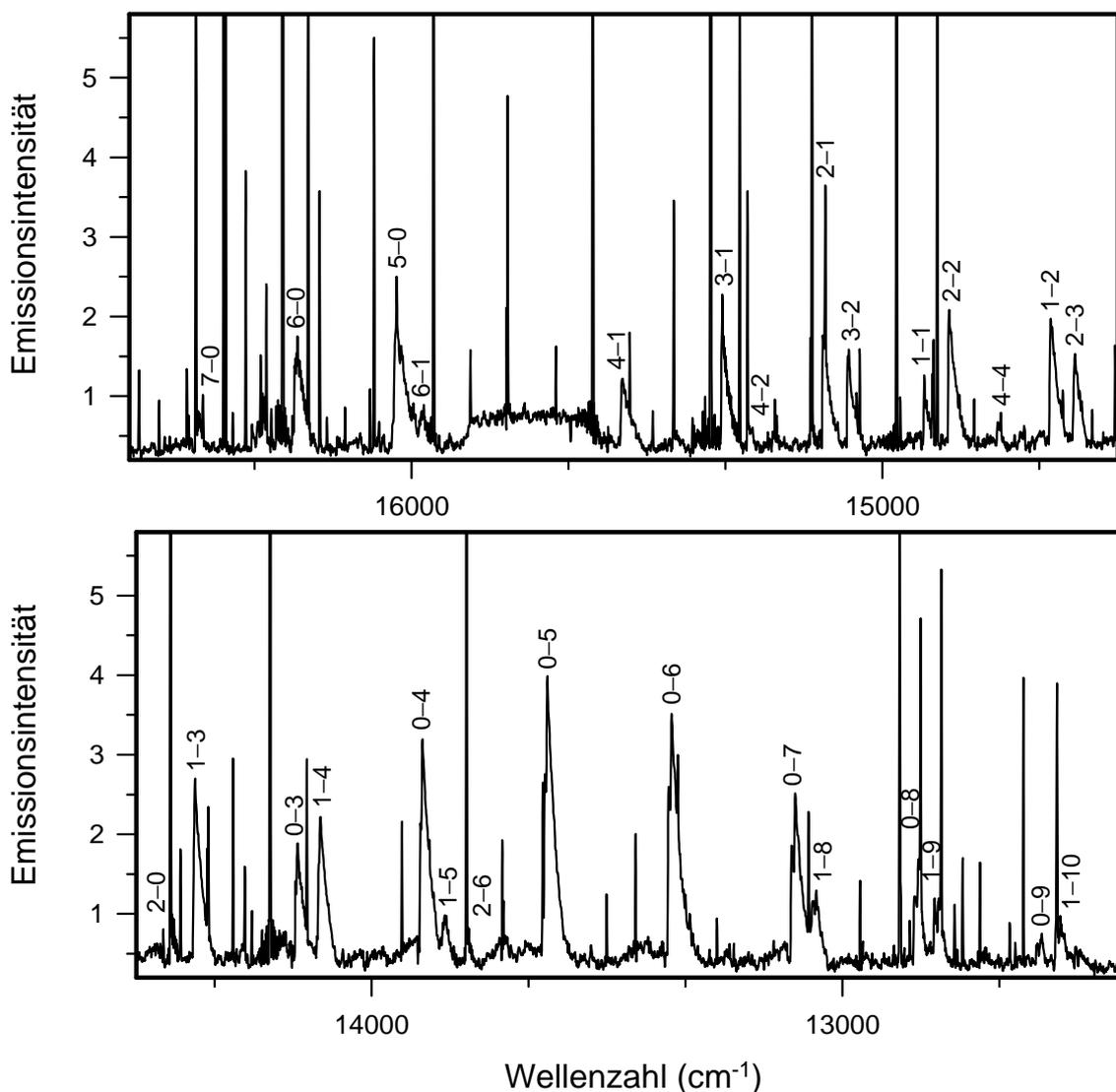


Abb. 58: Übersichtsspektrum des Übergangs  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

Die Bandenköpfe sind in Tab. 69 nach Isotopen geordnet aufgelistet.

Leider gelangen keine Messungen mit einer ausreichend hohen Auflösung, die eventuell eine Rotationsanalyse erlaubt hätte.

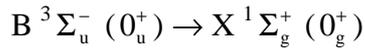
**Tab. 69:** Die Bandenköpfe des Übergangs  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ .

$\downarrow A$	$X \rightarrow$	0	1	2	3	4
0	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	14165.91(-16)	13902.09(3)
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	14428.69(-10) <sup>a</sup>	14162.51(-6)	13897.44(-5)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	14159.21(-7)	13892.99(-15)
1	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	14646.65(-3)	–	14117.38(-15)
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	14912.53(4)	14645.12(-3)	14378.90(-3)	14113.79(-5)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	14912.05(-12)	14643.83(7)	14376.45(-4)	14110.39(3)
2	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	14861.26(1)	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	15127.77(-16)	14860.59(1)	14594.32(-5)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	14860.06(1)	–	–
3	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	15341.09(-8)	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	15342.48(1)	15075.10(-2)	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–
4	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	15553.78(-16)	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	15556.08(-1)	–	–	14757.52(8)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–
5	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	16033.27(11)	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	16037.26(-1)	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	16041.77(39)	–	–	–	–
6	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	16244.24(12)	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	16249.03(-4)	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	16254.27(27)	–	–	–	–
7	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	16459.99(2)	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–

$\downarrow A$	$X \rightarrow$	5	6	7	8	9	10
0	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	13639.21(4)	13377.50(8)	13116.88(7)	12857.47(12)	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	13633.53(-1)	13370.75(2)	13109.13(6)	12848.61(4)	12588.62(-62) <sup>b</sup>	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	13628.07(-9)	13364.19(-13)	13101.61(-3)	12840.09(-4)	–	–
1	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	13065.09(17)	12805.76(17)	12547.39(-3)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	13057.24(-10)	12796.81(-20)	12537.96(12)
2	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	13802.62(10)	13540.80(-7)	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	13535.24(9)	–	–	–

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Nicht im Fit verwendet.



Das System  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  schließt sich quasi an das System  $A1_u \rightarrow X0_g^+$  an, wie aus Abb. 59 mit einem Bereich von  $16700\text{-}21200\text{ cm}^{-1}$  hervorgeht. Neben einem sehr sauberen Abschnitt oberhalb von  $18500\text{ cm}^{-1}$  erschweren im übrigen Spektrum starke Emissionen von Atomlinien die Schwingungsanalyse. Die nach Isotopen geordneten Bandenköpfe befinden sich in Tab. 70.

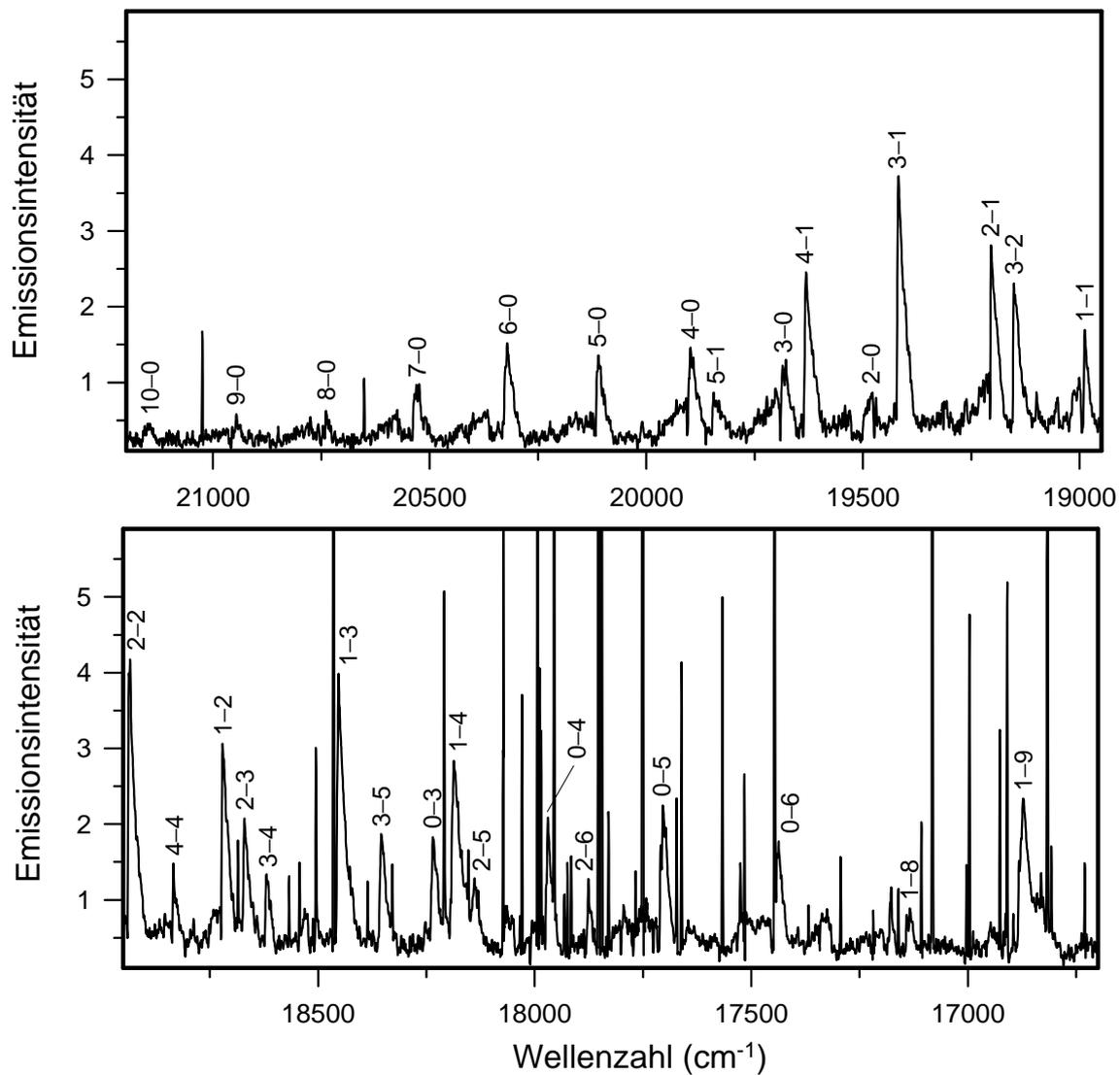


Abb. 59: Übersichtsspektrum des Übergangs  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

Wie schon beim  $A1_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergang ließ sich die Auflösung nicht über den Wert von  $0.1\text{ cm}^{-1}$  hinaus verbessern, um anhand des Auftretens der in den Banden zu beobachtenden Zweige ein zusätzliches Indiz zur Zuordnung des vorliegenden Übergangs einfließen zu lassen.

Tab. 70: Die Bandenköpfe des Übergangs  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ .

$\downarrow B$	$X \rightarrow$	0	1	2	3	4	5
0	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	18239.88(-3) <sup>a</sup>	17974.78(-4)	17710.87(1)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	18236.54(-3)	17970.41(-2)	17705.38(-7)
1	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	18724.78(34)	–	18194.39(-89)	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	18990.17(-10)	18722.85(-8)	18456.67(-4)	18191.62(-1)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	18721.49(-2)	18454.20(-3)	18188.00(-10)	–
2	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	19472.63(-33)	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	19474.52(1)	19206.09(3)	18938.57(-14)	18672.34(-15)	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	18670.63(-24)	–	–
3	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	19686.82(-3)	19419.33(-15)	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	19689.33(5)	19420.80(-2)	19153.55(8)	–	18622.02(-15)	18358.17(-4)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	19692.00(32)	19422.16(1)	–	–	18620.00(-34)	18355.45(10)
4	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	19899.72(1)	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	19903.06(5)	19634.45(-10)	–	–	18835.73(-17)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
5	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	20111.51(-6)	19844.88(67)	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	20115.78(5)	19847.26(-1)	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
6	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	20322.34(-7)	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	20327.44(2)	–	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–
7	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	20532.32(9)	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	20538.10(1)	–	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–

$\downarrow B$	$X \rightarrow$	6	7	8	9	10	11	12	13
0	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	17455.21(49)	–	–	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	17448.01(-5)	–	–	–	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	17441.66(5)	–	–	–	–	–	–	–
1	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	17142.92(21)	16883.55(18)	–	–	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	17135.17(8)	16874.89(14)	–	–	–	–
2	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	16339.26(1)	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	16328.45(26)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	16317.52(6)	–
3	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	–	16299.44(-8)
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	–	16288.52(18)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–	–	–	–	16277.56(8)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die Auswertung der Spektren der Übergänge  $A1_u \rightarrow X0_g^+$  und  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  beschränkt sich zunächst auf die Bestimmung der Schwingungskonstanten des am intensivsten auftretenden Isotops  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ .

Deren Werte sind in Tab. 71 für den Zustand  $X0^+_g$ , in Tab. 72 für den Zustand  $A1_u$  und schließlich in Tab. 73 für die Zustände  $B0^+_u$  sowie  $1_u(^3\Sigma^-_u)$  aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen durchweg eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, die ausschließlich experimentellen Ursprungs sind.

Da bisher ohnehin fast nur Daten zum  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ -Molekül existieren, finden die übrigen Isotope erst in Kap. 4.2.6 bei der Übersicht aller untersuchten Zustände Berücksichtigung.

**Tab. 71:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $X0^+_g$  für  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ .

	diese Arbeit <sup>a</sup>	Breidohr [54]	Gerber et al. [87]	Sfeila et al. [85]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0	0	0	0
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	269.573(48) <sup>b</sup>	269.432(54)	269.25(10)	269.98
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.554(8)	0.548(8)	0.53(1)	0.588
$\omega_e y_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-0.00109(37)	-0.00107(37)	-0.0018	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Aus den  $\Delta G_{v+1/2^-}$ -Werten ermittelte Konstanten.

<sup>b</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>c</sup> Nicht im Fit verwendet.

**Tab. 72:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $A1_u$  für  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ .

	diese Arbeit	Almy et al. [84]	Shestakov [93]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	14990.73(4) <sup>a</sup>	14991.0	14988.9
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	217.263(27)	217.2	217.63
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.455(4)	0.44	0.476
$N^b$	26		
$\sigma^c$	0.08		
$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]			10(5)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>b</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

<sup>c</sup> Standardabweichung des Fits.

**Tab. 73:** Spektroskopische Konstanten der Zustände  $B0^+_u$  und  $1_u(^3\Sigma^-_u)$  für  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ .

	$B0^+_u$			$1_u(^3\Sigma^-_u)$
	diese Arbeit	Sontag et al. [89]	Shestakov [93]	Shestakov [93]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	19067.79(6)	19066.7(10)	19066.8	19910.1
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	217.828(40)	218.0(5)	218.17	217.17
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.512(5)	0.5307(100)	0.539	0.571
$N^b$	28			
$\sigma^c$	0.11			
$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]			165(10)	$\geq 2500$

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>b</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

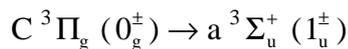
<sup>c</sup> Standardabweichung des Fits.

Angesichts der großen Lebensdauer des Zustands  $1_u(^3\Sigma^-_u)$  wird verständlich, warum er noch nicht in FT-Spektren gesehen worden ist.

4.2.4 Die Übergänge  $C^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$  und  $C^3\Pi_g \rightarrow A^3\Delta_u$ 

Die Aufnahme von Spektren im Bereich unterhalb von  $11000\text{ cm}^{-1}$  brachte neben dem bereits bekannten System  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$  eine Vielzahl von Banden zum Vorschein, wovon allerdings etliche Signale eine zu schwache Intensität aufwiesen, um für Schwingungsanalysen nutzbar zu sein. Letztlich gelang nur eine eindeutige Zuordnung für zwei Systeme. Die Analyse des Übergangs  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$  erübrigte sich dank der bereits veröffentlichten präzisen Schwingungskonstanten von Breidohr [6].

Die Auswertung der beiden bislang unbekannt Systemen, die von einem neuen oberen Zustand ausgehen, wird auf den folgenden Seiten beschrieben.



Durch leichte Modifizierung der Bedingungen findet man im Bereich des  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs ein violett abgeschattetes Bandensystem, dessen Schwingungskonstanten für den unteren Zustand denen des  $a_11_u$ -Zustands entsprechen.

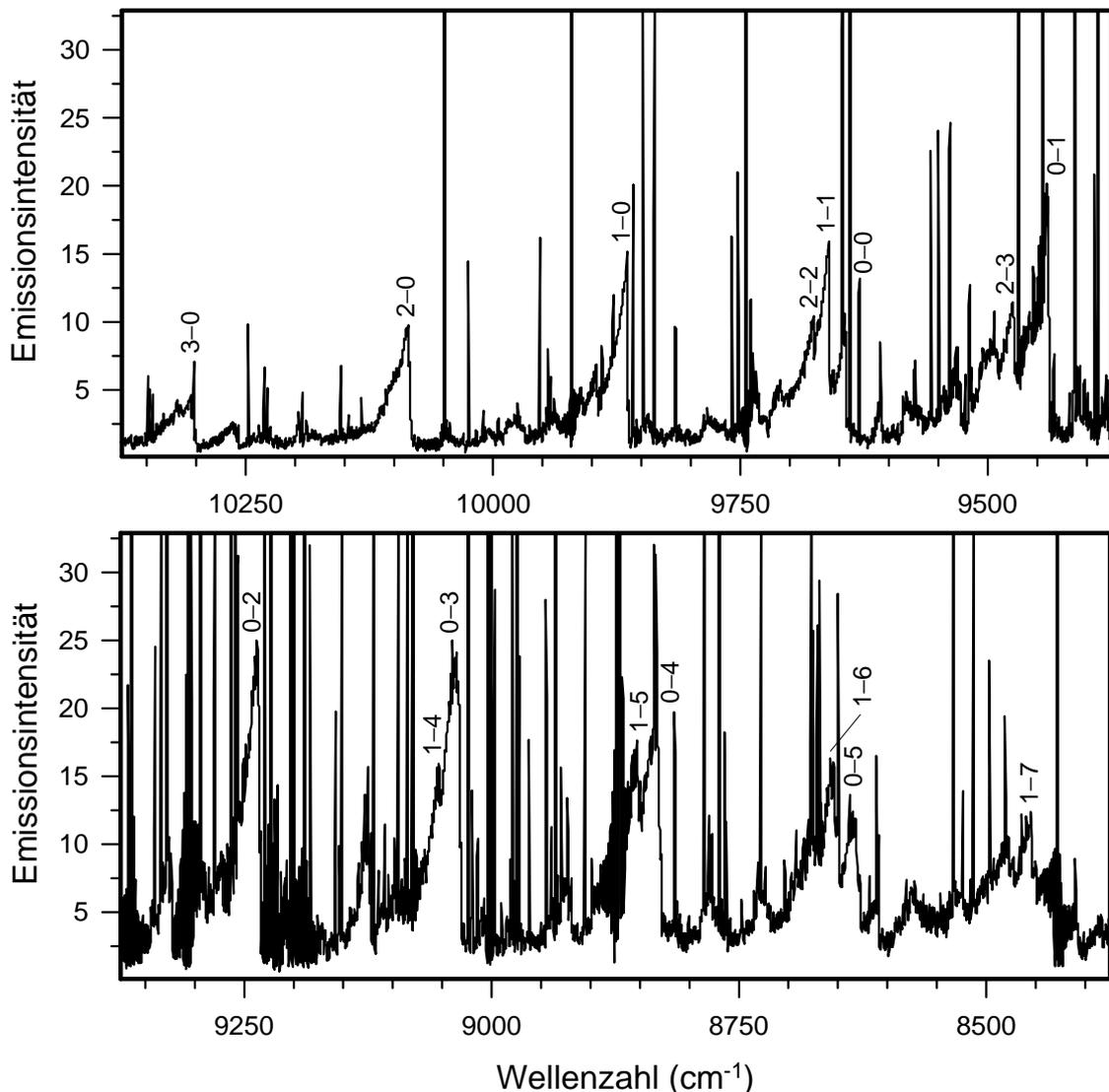


Abb. 60: Übersichtsspektrum des Übergangs  $C0_g^+ \rightarrow a_11_u$ , mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich - in Analogie zum Arsen - um die  $0^{\pm} \rightarrow 1$ -Komponente des  ${}^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ -Übergangs handelt, der dem „Ersten Positiven System“ des Stickstoffs entspricht. Der obere, bislang unbekannte Zustand wird mit „C“ bezeichnet. Ein Übersichtsspektrum des Bereichs von  $9375$ - $10375 \text{ cm}^{-1}$  ist in Abb. 60 dargestellt, die Bandenköpfe der einzelnen Isotopen des  $\text{CO}_g^{\pm} \rightarrow a_1 1_u$ -Übergangs sind Tab. 74 zu entnehmen.

Da aus dem Spektrum nicht ersichtlich ist, ob es sich um die  $0_g^+$ - oder die  $0_g^-$ -Komponente des  ${}^3\Pi_g$ -Zustands handelt, wird er als C „ $0_g^{\pm}$ “ bezeichnet.

**Tab. 74:** Die Bandenköpfe des Übergangs  $\text{CO}_g^{\pm} \rightarrow a_1 1_u$ .

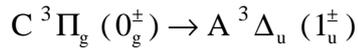
$\downarrow C$	$a_1 \rightarrow$	0	1	2	3
0	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	–	9438.71(27)	9236.16(40)	9034.43(24)
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	9642.35(1) <sup>a</sup>	9437.84(11)	9234.37(14)	9031.94(11)
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	–	9437.05(15)	9232.75(16)	9029.49(9)
1	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	–	–	–	–
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	9863.41(16)	9658.99(35)	–	–
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	–	–	–	–
2	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	10081.41(23)	–	–	–
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	10083.23(27)	–	9675.31(46)	9472.81(-25)
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	10085.07(24)	–	–	9471.96(6)
3	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	10299.08(22)	–	–	–
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	10301.32(-16)	–	–	–
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	10304.54(29)	–	–	–

$\downarrow C$	$a_1 \rightarrow$	4	5	6	7
0	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	–	8634.29(-5)	–	–
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	8830.51(-4)	8630.19(-18)	–	–
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	8827.47(15)	8626.45(9)	–	–
1	${}^{121}\text{Sb}{}^{121}\text{Sb}$	–	8854.20(-22)	8655.69(-46)	8458.34(-63)
	${}^{121}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	9051.57(11)	8851.11(-18)	8651.89(-33)	8453.67(-59)
	${}^{123}\text{Sb}{}^{123}\text{Sb}$	–	8848.07(-15)	8647.93(-45)	8449.03(-62)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

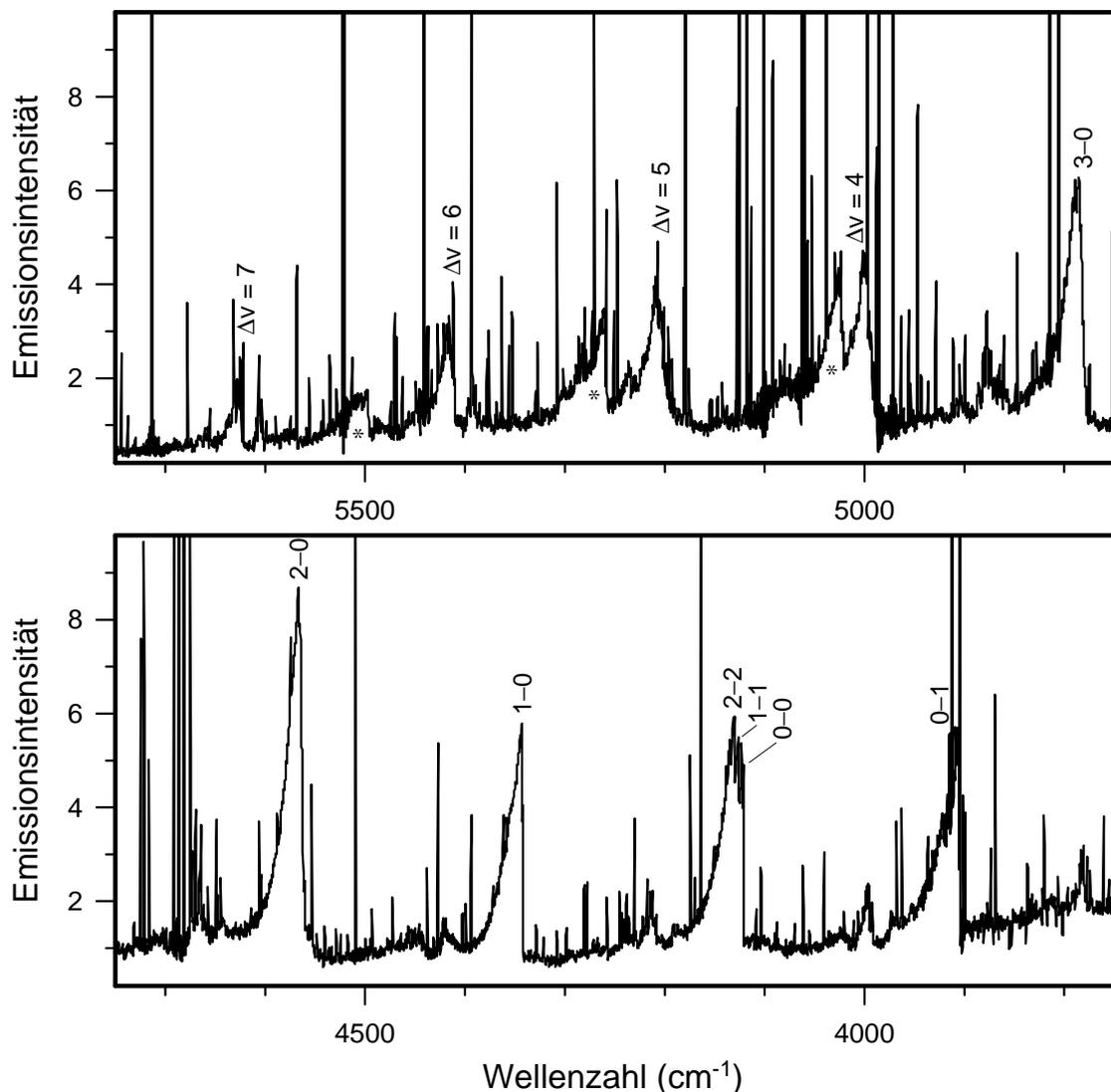
Ein zwecks Rotationsanalysen aufgenommenes Spektrum mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  konnte aufgrund der bei drei isotopischen Molekülen des Antimons auftretenden Überlagerungen von Linien nicht ausgewertet werden.



Das zweite starke System befindet sich im infraroten Bereich, wo man wie beim  $As_2$  Bandensysteme eines  $^3\Pi_g \rightarrow ^3\Delta_u$ -Übergangs vermutet, und umfaßt neun Signale violett abgeschattierter Banden zwischen  $3700$ - $5700\text{ cm}^{-1}$ . Aus den Schwingungsabständen der ersten fünf tiefliegenden Signale läßt sich eine recht genaue Analyse durchführen, die Kanten der höheren Banden zeigen dagegen deutliche Abweichungen.

Nimmt man die Differenz zwischen der Lage der  $v=0$ -Niveaus des neuen Zustands  $CO_g^\pm$  und des Zustands A, so ergibt sich ein Wert von  $4120\text{ cm}^{-1}$ . Genau dort befindet sich im Spektrum ein starkes Signal und untermauert damit die getroffene Zuordnung der Banden als ein Übergang  $CO_g^\pm(^3\Pi_g) \rightarrow A1_u(^3\Delta_u)$ .

Abb. 61 zeigt ein Übersichtsspektrum des infraroten Bereichs von  $3750$ - $5750\text{ cm}^{-1}$  mit dem Hauptsystem  $CO_g^\pm \rightarrow A1_u$ , dessen Bandenköpfe in Tab. 75 aufgelistet sind.



**Abb. 61:** Übersichtsspektrum des Übergangs  $CO_g^\pm \rightarrow A1_u$ , mit einer Auflösung von  $2.0\text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 75:** Die Bandenköpfe des Übergangs  $\text{C0}_g^\pm \rightarrow \text{A1}_u$ .

$\downarrow C$	$\text{A1} \rightarrow$	0	1	2
0	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4120.58(-5) <sup>a</sup>	3904.34(6)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–
1	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	4340.87(-1)	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4341.77(9)	4125.21(-12)	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4342.60(-8)	–	–
2	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	4559.78(1)	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4561.59(7)	–	4129.68(-4)
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4563.41(8)	–	–
3	$^{121}\text{Sb}^{121}\text{Sb}$	–	–	–
	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	4780.13(-1)	–	–
	$^{123}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	–	–	–

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die zunächst getrennt durchgeführten Analysen der Systeme  $\text{C0}_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$  und  $\text{C0}_g^\pm \rightarrow \text{A1}_u$  liefern kaum voneinander abweichende Ergebnisse, wie Tab. 76 belegt. Sehr leicht lassen sich daraus Werte ermitteln, mit denen beide Übergänge gut beschrieben werden können.

**Tab. 76:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $\text{C0}_g^\pm$  für  $^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$ .

	diese Arbeit			Literaturwerte (theor.)	
	$\text{C0}_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$ <sup>a</sup>	$\text{C0}_g^\pm \rightarrow \text{A1}_u$ <sup>b</sup>	gemittelte Werte	Das et al. [80]	Balasubramanian et al. [78]
$T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	9634.15(22) <sup>c</sup>	4118.17(12)	19108.67(30)	19702	19887
$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	222.12(30)	222.26(14)	222.19(30)	201	217
$\omega_e x_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.600(84)	0.607(37)	0.604(90)		
$N$ <sup>d</sup>	16	7			
$\sigma$ <sup>e</sup>	0.29	0.09			

<sup>a</sup> Werte für  $a_1 1_u$  von Breidohr [54], im Fit festgehalten.

<sup>b</sup> Werte für  $\text{A1}_u$  im Fit festgehalten.

<sup>c</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>d</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

<sup>e</sup> Standardabweichung des Fits.

Die Ergebnisse zeigen mehr oder weniger signifikante Abweichungen zu den berechneten Literaturwerten, die ihrerseits, besonders was die  $T_e$ -Werte anbelangt, erfahrungsgemäß oft deutlich von experimentellen Befunden differieren.

Wegen zu schwacher Intensität neben den starken Atomlinien einerseits und dem die Bandenköpfe unscharf erscheinenden Effekt der Isotopenverschiebung andererseits konnten bisher leider noch keine weiteren Banden eindeutig zugeordnet werden, die Analysen hierzu sind noch im Gange. Dabei gehören die Signale bei 8717, 8918, 9120, 9322 und 9526  $\text{cm}^{-1}$  aller Wahrscheinlichkeit nach zur  $0 \rightarrow 1$ -Komponente des  $C^3\Pi_g \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ -Übergangs.

Die in Abb. 61 mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Banden bei 5020, 5250 und 5500  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen nur bei Verwendung von Neon als Trägergas. Die Schwingungsabstände von knapp 240  $\text{cm}^{-1}$  liegen deutlich über den bisher bei angeregten Zuständen gefundenen, zwischen 200  $\text{cm}^{-1}$  und 225  $\text{cm}^{-1}$  angesiedelten Werten. Nach den theoretischen Berechnungen von Das et al. [80] und Balasubramanian et al. [78] käme in der Gegend nur der  $^1\Delta_u$  ( $2_u$ )-Zustand mit einem  $T_e$ -Wert von 220  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 234  $\text{cm}^{-1}$  in Betracht.

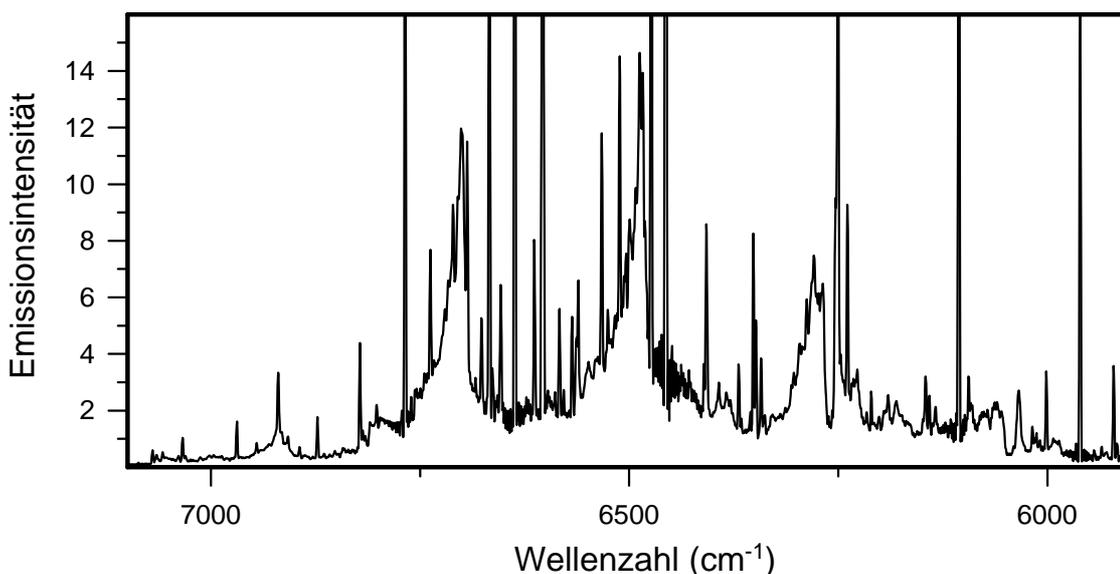


Abb. 62: Nicht klassifizierte Emissionen von 5900-7100  $\text{cm}^{-1}$ , mit einer Auflösung von 2.0  $\text{cm}^{-1}$ .

Weitere Banden im Infraroten mit Schwingungsabständen von etwa 215  $\text{cm}^{-1}$  zwischen 3700-4200  $\text{cm}^{-1}$  sowie 6000-6700  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 62) lassen sich nicht zuordnen, weil dort eine erkennbare Systematik der Schwingungsabstände fehlt. Ihrer Lage nach gehören sie wahrscheinlich zu weiteren Übergängen zwischen den Zuständen  $C^3\Pi_g$  und  $A^3\Delta_u$ .

4.2.5 Der Übergang  $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 

Die schon zuvor angesprochene Erschwerung von Rotationsanalysen einzelner Übergänge durch die Isotopenverschiebung läßt sich auch anhand der 0–9-Bande des  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergangs in Abb. 63 eindrucksvoll darstellen. In diesem Fall liegt als eine weitere Schwierigkeit die 1–10-Bande genau in dem Bereich, wo die Zweige der Isotope der 0–9-Bande wieder auseinanderlaufen und damit getrennt betrachtet werden könnten.

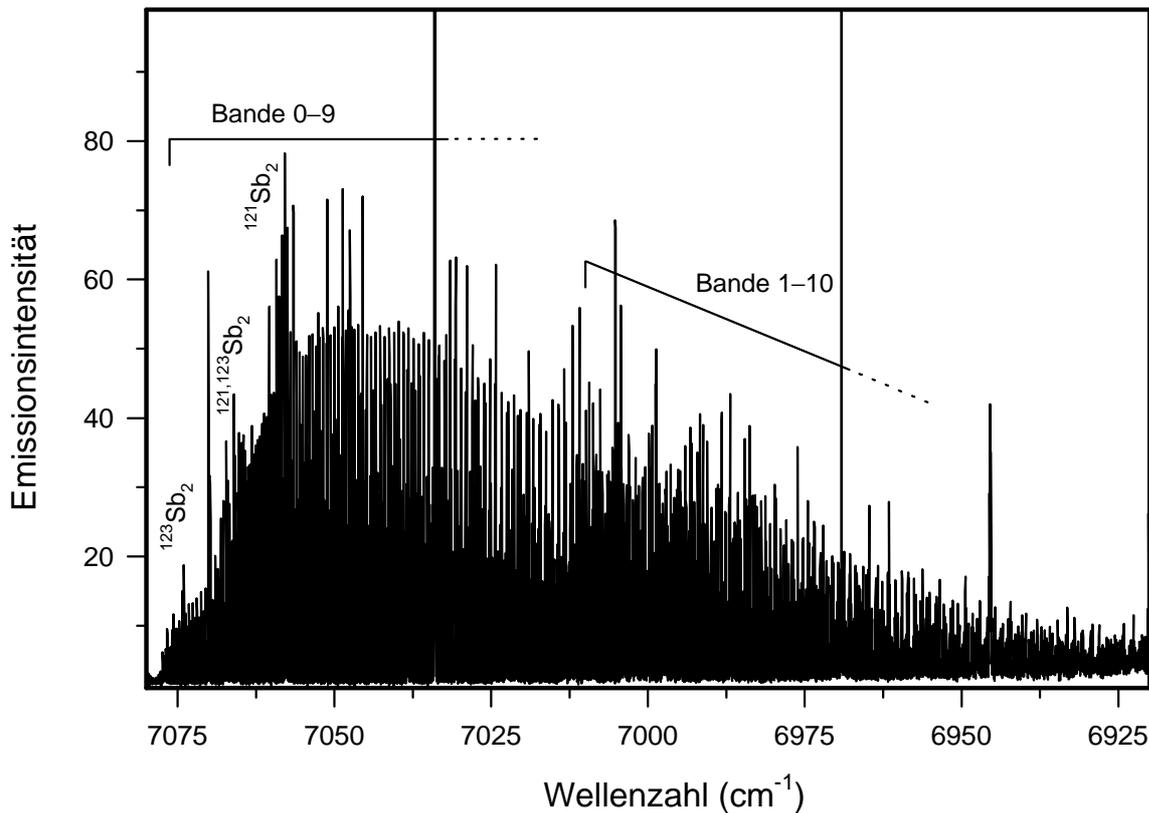


Abb. 63: Übersichtsspektrum der  $\Delta v = -9$  - Sequenz des Übergangs  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ , aufgenommen mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Da nur die Messung einer hochaufgelösten Bande gelang und aus der Tatsache heraus, daß die bisher bekannten Rotationskonstanten recht ungenau bekannt sind, lohnt sich zunächst nur die Berechnung des  $^{123}\text{Sb}_2$ -Isotops. Im Bereich von  $7070\text{--}7074 \text{ cm}^{-1}$  liegen die drei Zweige sauber getrennt ohne Überlagerungen vor, wie man Abb. 64 entnehmen kann. Davon ausgehend läßt sich mit den festgehaltenen, auf  $v'' = 9$  extrapolierten Werten des  $X0_g^+$ -Zustands von Sontag et al. [89] eine Rotationsanalyse durchführen, die nurmehr einen ersten Versuch zur Bestimmung der Konstanten darstellt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 77 aufgeführt.

Tab. 77: Rotationsanalyse der 0–9-Bande des Übergangs  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$  von  $^{123}\text{Sb}_2$ .

$\tilde{\nu}_0 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$B_{v''} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$10^9 D_{v''} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$B_v \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$10^9 D_v \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$10^6 q_v \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$q_{Dv} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$N^a$	$\sigma^b$
7077.1314(1)	0.0432(3) <sup>c</sup>	7.0(30) <sup>c</sup>	0.0380(4)	7.0(30) <sup>c</sup>	7.33(11)	0.0 <sup>c</sup>	99	0.0009

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Im Fit festgehaltener Parameter, abgeleitet von Sontag et al. [89].

Die Abhängigkeit der Rotationskonstanten isotopischer Moleküle wird über die bereits 1932 entwickelten Näherungen von Dunham [94] beschrieben, wonach gilt:

$$B_e^i = \rho^2 B_e^k, \quad (\text{Gl. 47})$$

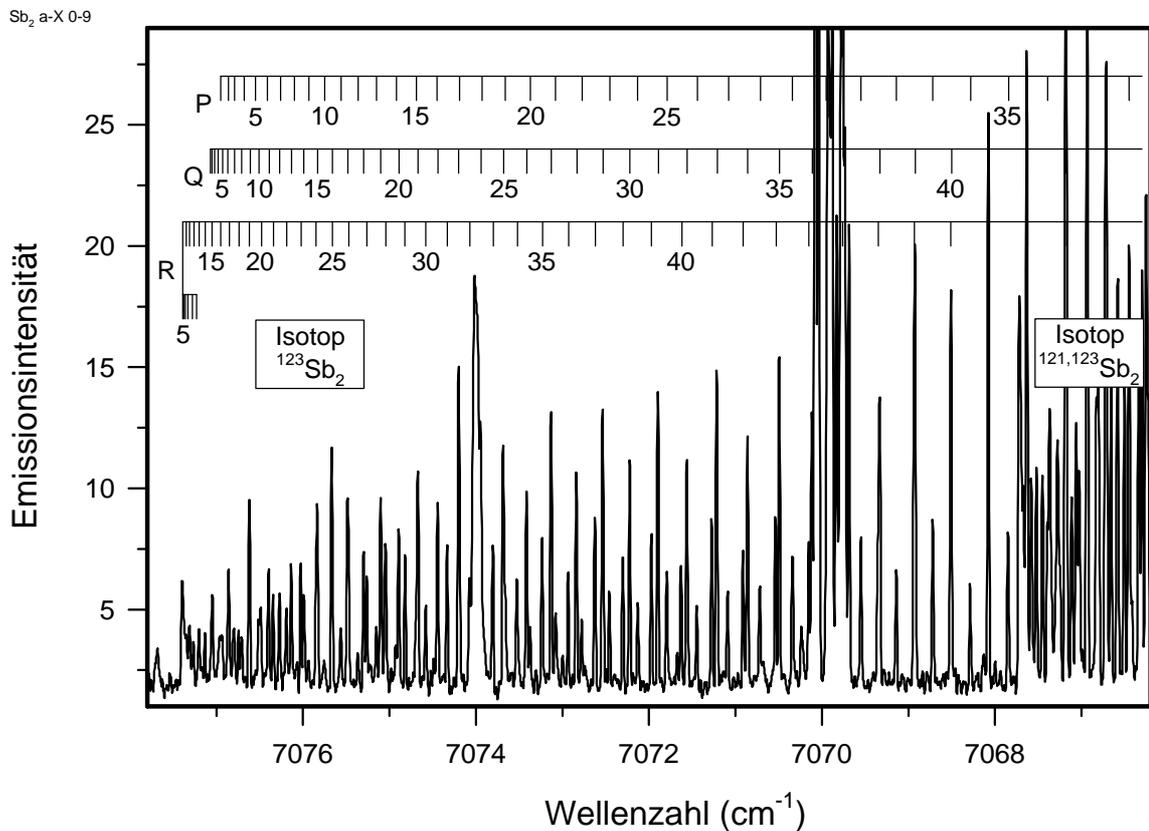
$$\alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e^k, \quad (\text{Gl. 48})$$

$$\gamma_e^i = \rho^4 \gamma_e^k \text{ und} \quad (\text{Gl. 49})$$

$$D_e^i = \rho^4 D_e^k, \quad (\text{Gl. 50})$$

$$\text{mit } \rho = \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_k}} \quad (\text{Gl. 51})$$

und  $\mu_i$ ,  $\mu_k$  als reduzierte Massen der zu vergleichenden isotopen Moleküle.



**Abb. 64:** Ausschnitt aus der 0–9 - Bande des Übergangs  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur Absicherung der berechneten Konstanten bedarf es der Messung und Analyse weiterer Banden.

Die weit gefaßten Fehlergrenzen der einzelnen Konstanten schließen häufig die Verschiebung durch Isotopie-Effekte ein, so daß die Berechnung der Konstanten für die Isotope  $^{121}\text{Sb}$   $^{123}\text{Sb}$  und  $^{121}\text{Sb}_2$  in diesem Rahmen nicht sinnvoll erscheint.

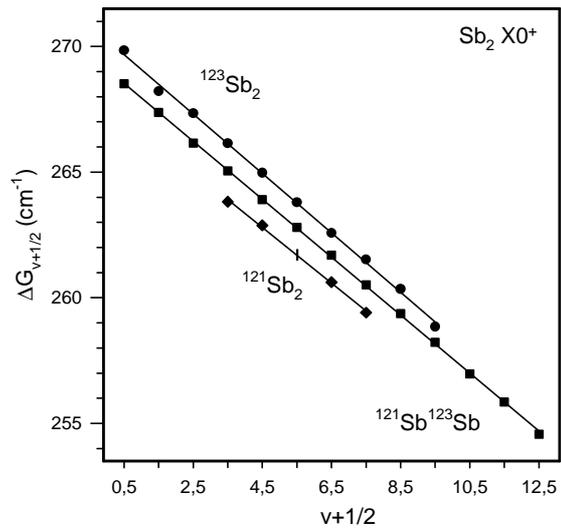
4.2.6 Die spektroskopischen Konstanten aller untersuchter Zustände des  $\text{Sb}_2$ 

Da die Grundzustandsparameter aus den Schwingungsanalysen der Übergänge  $A1_u \rightarrow X0_g^+$  und  $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$  von den Werten, die die Analysen von Breidohr et al. [6] aus dem  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ -Übergang ergaben, abweichen, mittelt man zur abschließenden Berechnung die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte aller drei Übergänge, wie Tab. 78 zeigt und Abb. 65 illustriert.

Durch diese Methode können aufgrund von Ableseungenauigkeiten bei der Bestimmung der Bandenköpfe resultierende Abweichungen minimiert werden, bis sie vernachlässigbar sind.

**Tab. 78:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X0_g^+$ .

$v+1/2$	$^{121}\text{Sb}_2$	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}^a$	$^{123}\text{Sb}_2$
0.5		268.52	269.84
1.5		267.37	268.22
2.5		266.15	267.34
3.5	263.82	265.05	266.15
4.5	262.88	263.91	264.97
5.5	261.71	262.80	263.80
6.5	260.62	261.70	262.58
7.5	259.41	260.52	261.52
8.5		259.37	260.35
9.5		258.23	258.85
10.5		256.97	
11.5		255.85	
12.5		254.57	



**Abb. 65:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X0_g^+$ .

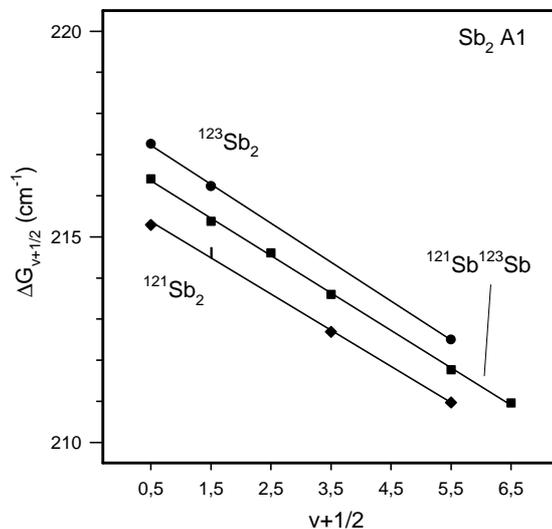
<sup>a</sup> Mit  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten von Breidohr et al. [6] (aus dem Übergang  $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ ).

Ebenso lassen sich für die übrigen Zustände die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte ermitteln, jedoch können sie teilweise nicht zur ausschließlichen Bestimmung der Schwingungskonstanten herangezogen werden, weil man pro Isotop eines Zustands zu wenige Werte zur Verfügung hat.

Die Werte sind in Tab. 79 - Tab. 82 sowie Abb. 66 - Abb. 69 dargestellt.

**Tab. 79:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A1_u$ .

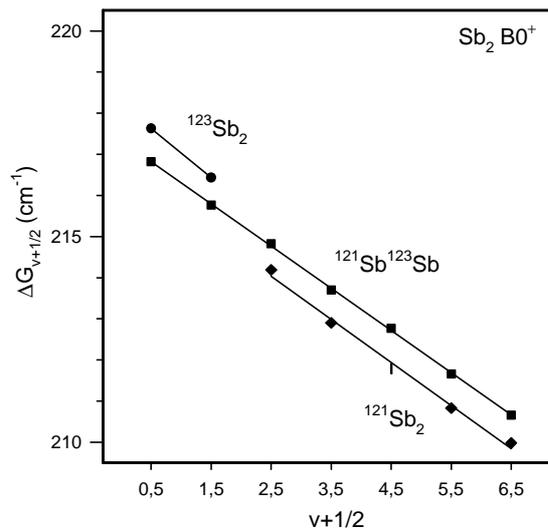
$v+1/2$	$^{121}\text{Sb}_2$	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}_2$
0.5	215.29	216.41	217.26
1.5	214.61	215.38	216.23
2.5		214.61	
3.5	212.69	213.60	
4.5			
5.5	210.97	211.77	212.50
6.5		210.96	



**Abb. 66:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A1_u$ .

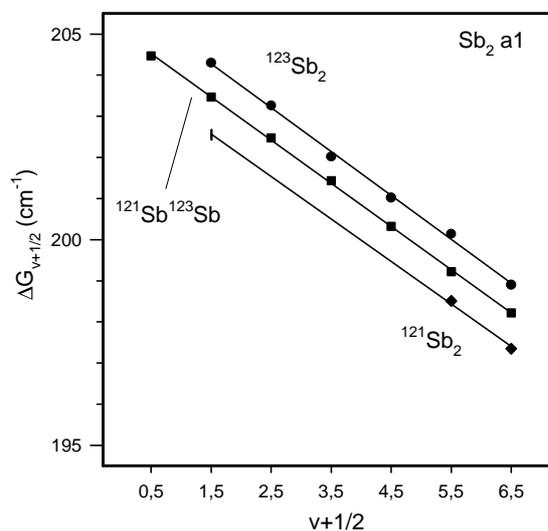
**Tab. 80:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $B0^+_u$ .

$v+1/2$	$^{121}\text{Sb}_2$	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}_2$
0.5		216.82	217.63
1.5		215.77	216.43
2.5	214.19	214.83	
3.5	212.90	213.70	
4.5	211.79	212.77	
5.5	210.83	211.66	
6.5	209.98	210.66	


**Abb. 67:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $B0^+_u$ .

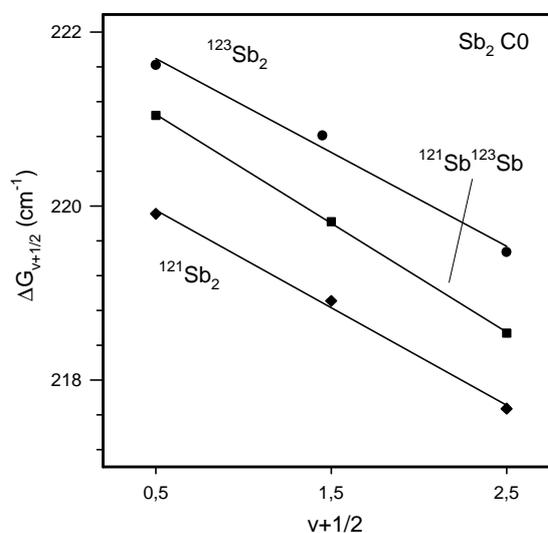
**Tab. 81:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $a_11_u$ .

$v+1/2$	$^{121}\text{Sb}_2$	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}_2$
0.5		204.47	
1.5	202.55	203.47	204.30
2.5		202.47	203.26
3.5		201.43	202.02
4.5		200.32	201.02
5.5	198.51	199.22	200.14
6.5	197.35	198.22	198.90


**Abb. 68:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $a_11_u$ .

**Tab. 82:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $C0^\pm_g$ .

$v+1/2$	$^{121}\text{Sb}_2$	$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}_2$
0.5	219.91	221.04	221.62
1.5	218.91	219.82	220.81
2.5	217.67	218.09	219.47


**Abb. 69:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $C0^\pm_g$ .

Daß die durch die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte gebildeten Geraden nicht den beim  $As_2$  gewohnten linearen Verlauf zeigen, erklärt sich aus der Tatsache, daß beim  $Sb_2$  nur die Bandenköpfe ausgemessen werden können, deren Abstände zu den jeweiligen Bandenursprüngen jedoch mathematisch nicht exakt im voraus bestimmbar sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Schwingungskonstanten von Molekülen mit mehreren Isotopen besteht ebenfalls unter Verwendung der Näherungen von Dunham [94], wonach gilt:

$$(Gl. 52) \quad \omega_e^i = \rho \omega_e^k,$$

$$(Gl. 53) \quad \omega_e^i x_e^i = \rho^2 \omega_e^k x_e^k \text{ und}$$

$$(Gl. 54) \quad \omega_e^i y_e^i = \rho^3 \omega_e^k y_e^k.$$

Daraus leitet sich die zwingende Notwendigkeit ab, die Schwingungskonstanten eines Isotops bereits zu kennen.

Im Falle des  $Sb_2$  werden nach der Bestimmung der Konstanten für das häufigste Isotop  $^{121}Sb$   $^{123}Sb$  über die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte mittels (Gl. 52) - (Gl. 54) die Konstanten der beiden anderen Isotope berechnet. Diese Konstanten werden dann mit den experimentell gefundenen Bandenpositionen verglichen.

**Tab. 83:** Die Schwingungskonstanten der Zustände  $X0_g^+$ ,  $A1_u$  sowie  $B0_u^+$ .

$X0_g^+$	$^{121}Sb_2$		$^{121}Sb^{123}Sb$		$^{123}Sb_2$	
	$\Delta G_{v+1/2}^a$	Isotopie <sup>b</sup>	$\Delta G_{v+1/2} = \text{Basiswerte}$		$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie
$T_e$ [ $cm^{-1}$ ]	–	0	0		–	0
$\omega_e$ [ $cm^{-1}$ ]	268.7(2) <sup>c</sup>	268.468	269.573(48)		270.8(2)	270.651
$\omega_e x_e$ [ $cm^{-1}$ ]	0.605(37)	0.550	0.554(8)		0.573(38)	0.558
$\omega_e y_e$ [ $cm^{-1}$ ]	0.0025(27)	-0.00108	-0.00109		-0.00107(223)	-0.00110
$N^d$	5	–	13		10	–
$\sigma^e$	0.17	–	0.15		0.41	–
$A1_u$	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie	$\Delta G_{v+1/2}$	Basiswerte	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie
$T_e$ [ $cm^{-1}$ ]	–	14990.854	–	14991.73(4)	–	14990.722
$\omega_e$ [ $cm^{-1}$ ]	216.3(1)	216.372	217.3(1)	216.263(27)	218.2(1)	218.132
$\omega_e x_e$ [ $cm^{-1}$ ]	0.440(14)	0.451	0.455(7)	0.455(4)	0.473(8)	0.459
$N$	4	13	6	26	3	17
$\sigma$	0.15	0.11	0.14	0.08	0.06	0.15
$B0_u^+$	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie	$\Delta G_{v+1/2}$	Basiswerte	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie
$T_e$ [ $cm^{-1}$ ]	–	19067.892	–	19067.79(6)	–	19067.742
$\omega_e$ [ $cm^{-1}$ ]	217.2(3)	216.935	217.9(1)	217.828(40)	218.8	218.699
$\omega_e x_e$ [ $cm^{-1}$ ]	0.525(25)	0.508	0.514(4)	0.512(5)	0.600	0.516
$N$	5	13	7	28	2	16
$\sigma$	0.27	0.38	0.10	0.11	0.00	0.15

<sup>a</sup> Aus  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten berechnete Parameter.

<sup>b</sup> Aus der Isotopenverschiebung berechnete Parameter.

<sup>c</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>d</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Werte.

<sup>e</sup> Standardabweichung des Fits.

**Tab. 84:** Die Schwingungskonstanten der Zustände  $a_1 1_u$  und  $CO_g^\pm$ .

$a_1 1_u$	$^{121}\text{Sb}_2$		$^{121}\text{Sb}^{123}\text{Sb}$		$^{123}\text{Sb}_2$	
	$\Delta G_{v+1/2}^a$	Isotopie <sup>b</sup>	$\Delta G_{v+1/2}$	Basiswerte <sup>c</sup>	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	–	–	–	9474.29(11)	–	–
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	204.6(1) <sup>d</sup>	204.874	205.6(1)	205.717(58)	206.4(1)	206.540
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.516	0.550	0.525(5)	0.554(16)	0.534	0.558
$N^e$	3	9	7	26	6	10
$\sigma^f$	0.09	0.36	0.11	0.07	0.20	0.31
$CO_g^\pm$	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie	$\Delta G_{v+1/2}$	Basiswerte <sup>g</sup>	$\Delta G_{v+1/2}$	Isotopie
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	–	–	–	19108.67(30)	–	–
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	221.1(2)	221.280	222.3(1)	222.19(30)	222.8(3)	223.080
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.560(35)	0.599	0.625(1)	0.604(90)	0.538(77)	0.609
$N$	3	13	3	–	3	–
$\sigma$	0.10	0.60	0.03	–	0.22	–

<sup>a</sup> Aus  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten berechnete Parameter.

<sup>b</sup> Aus der Isotopenverschiebung berechnete Parameter.

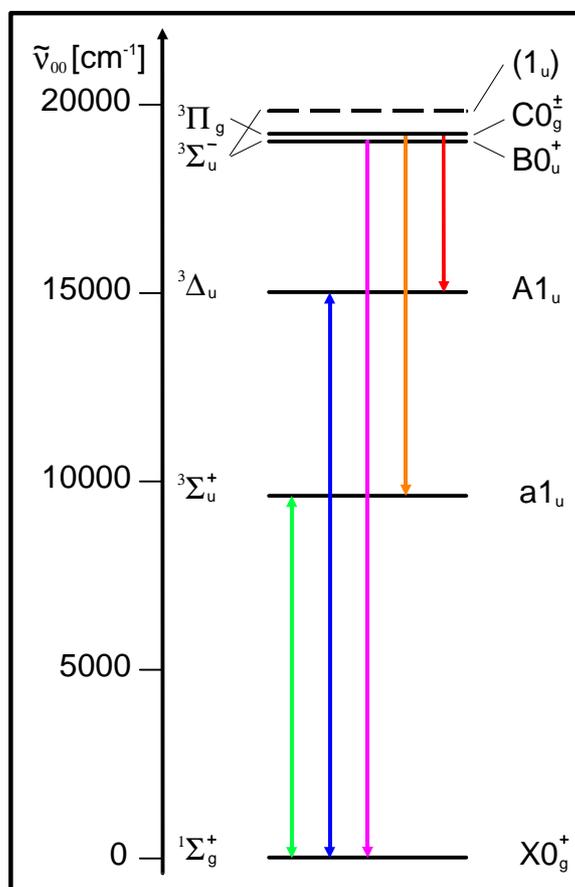
<sup>c</sup> Werte von Breidohr et al. [6].

<sup>d</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>e</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Werte.

<sup>f</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>g</sup> Aus den Übergängen  $CO_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$  und  $CO_g^\pm \rightarrow A 1_u$  gemittelte Werte mit abgeschätzten Fehlern.


**Abb. 70:** Die beobachteten tiefliegenden Zustände und Übergänge des  $\text{Sb}_2$ -Radikals.

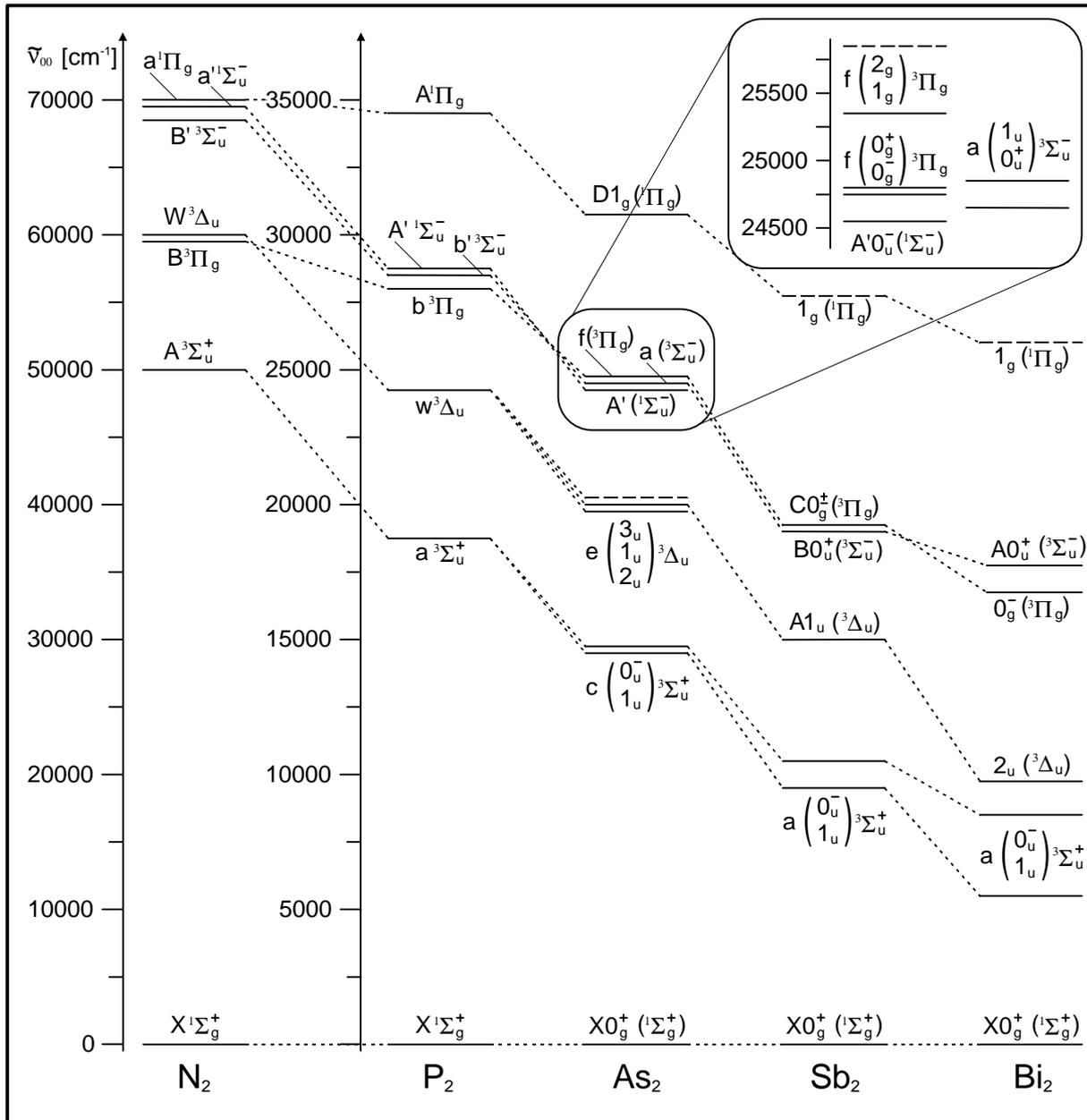
Im Rahmen der durchgeführten Schwingungsanalysen bewegen sich die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in einem akzeptablen Bereich, was aus Tab. 83 und Tab. 84 in einer Gegenüberstellung mit Literaturdaten hervorgeht. Die Vergleiche mit  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten erscheinen oftmals nur bedingt sinnvoll, vor allem bei einer geringen Anzahl zur Verfügung stehender Werte.

In jedem Fall ist die Gültigkeit der Dunham-Formeln für die Isotopie-Verschiebung des  $\text{Sb}_2$  verifiziert.

In Analogie zum  $\text{As}_2$  läßt sich ein Energieschema mit den betrachteten Übergängen zwischen tiefliegenden Zuständen des  $\text{Sb}_2$  entwickeln, welches in Abb. 70 abgebildet ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird bewußt auf die grafische Darstellung noch nicht beobachteter Zustände und Übergänge verzichtet. In Anbetracht des vorhandenen, noch spärlichen Datenmaterials erscheint die Skizzierung bisher unbekannter Zustände zu spekulativ und unterbleibt daher bis auf den von Shestakov [93] beobachteten Zustand  $1_u$  ( $^3\Sigma_u^-$ ) bei  $19067 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3 Vergleichende Übersicht über die Radikale der V. Hauptgruppe

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Vergleich der tiefliegenden Zustände vom  $N_2$  bis zum  $Bi_2$ . Besonders auffallend ist das in Abb. 71 deutlich sichtbare Absinken der Zustände hin zu schwereren Molekülen, wobei sich der größte Sprung zwischen  $N_2$  und  $P_2$  befindet, was allerdings durch die unterschiedliche Skalierung der Energieachsen nicht sofort ins Blickfeld gerät.



**Abb. 71:** Die tiefliegenden Zustände der homonuklearen V-V-Radikale. Die gestrichelt eingezeichneten Energieniveaus beziehen sich auf geschätzte ( $As_2$ ) bzw. berechnete ( $Sb_2$ ,  $Bi_2$ ) Werte.

Mit dem Anstieg der Molekülmasse geht die zunehmende Aufspaltung der Energiezustände in die  $\Omega$ -Komponenten einher, was sich folglich auch in der Wahl des zur Beschreibung verwendeten Formalismus niederschlagen muß.

Die in der Literatur zur Beschreibung der Übergänge von  $N_2$  und  $P_2$  gebrauchten Formalismen gehorchen dem Hundschen Kopplungsfall a bzw. b, während sich bei den drei übrigen Molekülen eine Beschreibung nach Fall c anbietet.

Allein beim  $As_2$  ist es teilweise möglich, Zustände nach beiden Formalismen zu beschreiben, da hier die Aufspaltung noch recht gering ausgebildet ist. Als Beispiel dient hier die Beschreibung des  $a^3\Sigma_u^-$ -Zustands von  $As_2$  in Kap. 4.1.3.

Die Kenntnis der Lage fast aller tiefliegenden Zustände bei den homonuklearen V-V-Radikalen erlaubt erstmals einen Vergleich dieser Spezies untereinander, wie Abb. 72 verdeutlicht.

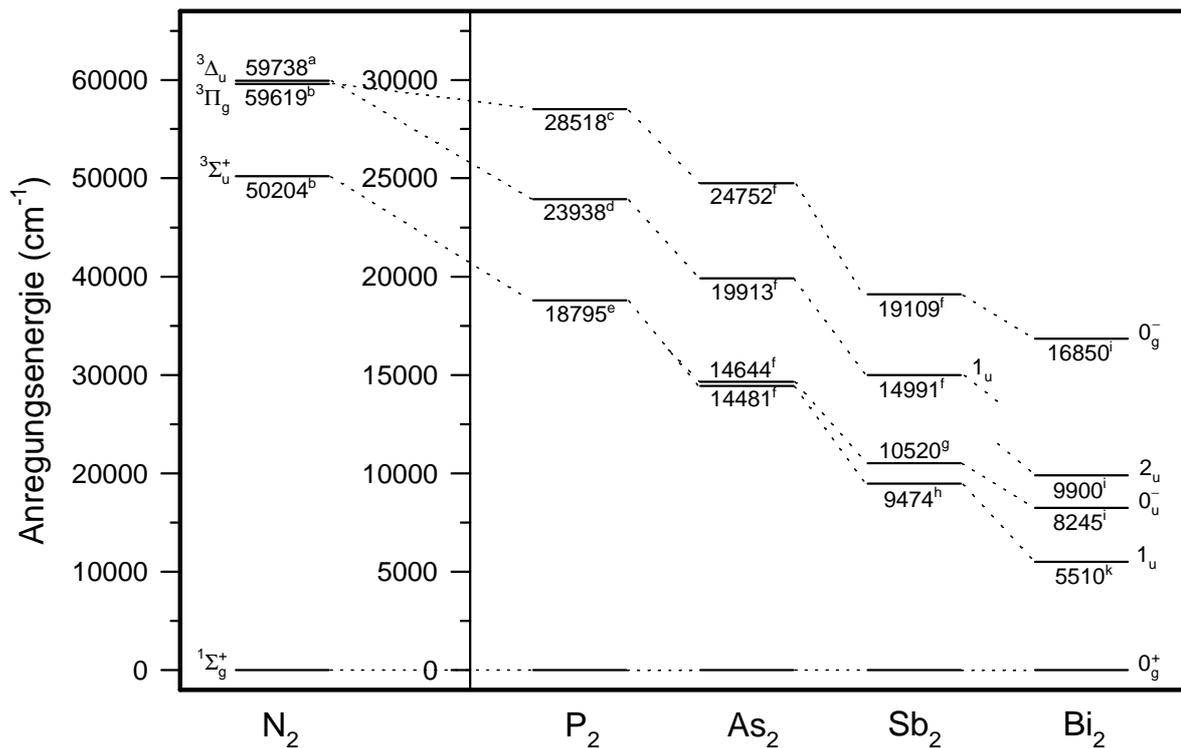


Abb. 72: Vergleich der tiefliegenden Zustände der V-V-Dimeren.

<sup>a</sup> Wu, Benesch [44], <sup>b</sup> Benesch et al. [21], <sup>c</sup> Amiot et al. [30], <sup>d</sup> Heimbrook et al. [95], <sup>e</sup> Huber, Herzberg [13], <sup>f</sup> Diese Arbeit, <sup>g</sup> Polak et al. [96], <sup>h</sup> Breidohr et al. [6], <sup>i</sup> Polak et al. [97], <sup>k</sup> Breidohr et al. [3].

Die angegebenen Werte des  $Bi_2$  orientieren sich an den Messungen von Polak et al. [97], die offensichtlich im Widerspruch zu der nach (Gl. 41) berechneten Aufspaltung der Komponenten  $0_u^-$  und  $1_u$  stehen. Da innerhalb dieser Arbeit keine expliziten Messungen am  $Bi_2$  durchgeführt wurden, sei an dieser Stelle lediglich auf die eingehende Erörterung dieses Problems in der Arbeit von Breidohr [54] verwiesen.

Ebenso lassen sich die  $\omega_e$ - und  $B_e$ -Werte der fünf homologen Moleküle miteinander vergleichen, wie es in Abb. 73 exemplarisch für die Zustände  $1\Sigma_g^+$  und  $3\Sigma_u^+$  durchgeführt worden ist. Die Werte in den Abbildungen entstammen dem Standard-Nachschlagewerk von Huber und Herzberg [13], der vorliegenden Arbeit sowie Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe [3]+[6].

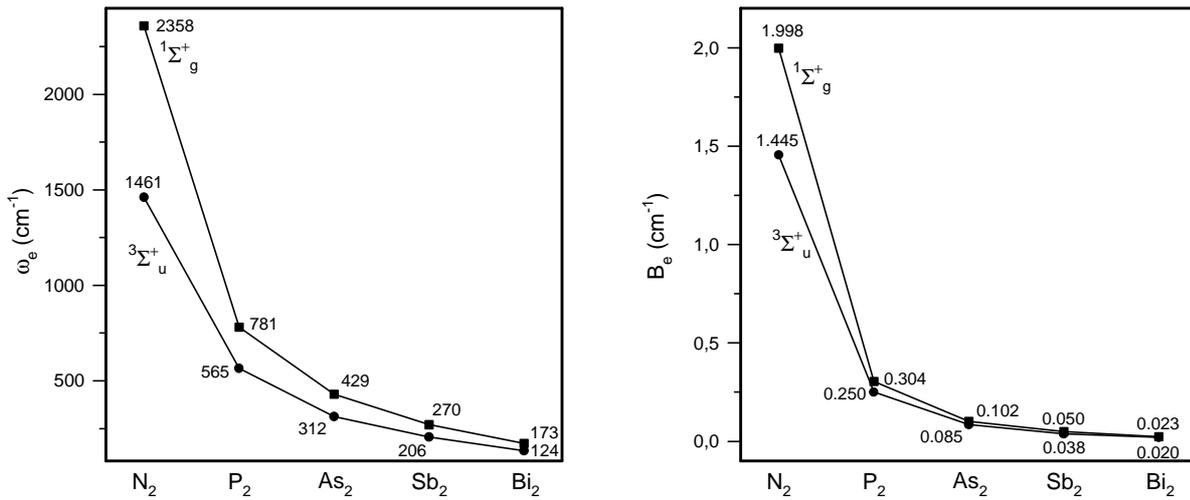


Abb. 73: Vergleich der  $\omega_e$ - und der  $B_e$ -Werte der fünf homologen Moleküle.

Beim Vergleich der Aufspaltung der Zustände  $^3\Sigma_u^+$  und  $^3\Sigma_u^-$  in die Komponenten  $\Omega=0, 1$  fügen sich die Werte für  $\text{As}_2$  mit  $163 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $167 \text{ cm}^{-1}$  gut in die Reihe ein, wie Abb. 74 verdeutlicht.

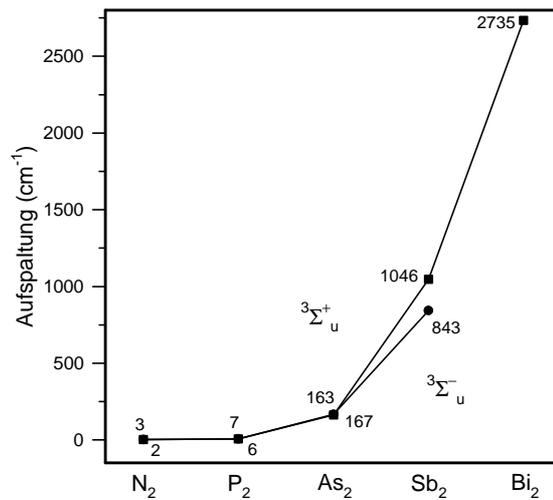


Abb. 74: Vergleich der Aufspaltung in den Zuständen  $^3\Sigma_u^+$  und  $^3\Sigma_u^-$  der fünf homologen Moleküle.

Die der Abbildung zugrundeliegenden Werte entstammen den bereits unter Abb. 72 zitierten Literaturstellen.

## 5 Das TeF

### 5.1 Literaturübersicht

Newlin et al. [98] nahmen die ersten Spektren des TeF auf, indem sie  $\text{H}_2\text{Te}$  (aus der Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  mit  $\text{HCl}$ ) mit Fluorgas zur Reaktion brachten und aus der Chemilumineszenz im Bereich von  $19200\text{--}25700\text{ cm}^{-1}$  Emissionsbanden erhielten. Die Zuordnung der Übergänge als  $\text{A } ^2\Pi_{3/2} \rightarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}$  und  $\text{A } ^2\Pi_{1/2} \rightarrow \text{X } ^2\Pi_{1/2}$  erfolgte auf der Basis von Untersuchungen am SF-Radikal [99], wobei zwei invertierte  $^2\Pi$ -Zustände zugrunde gelegt wurden. Daß die Resultate der Schwingungsanalysen keinesfalls als gesichert anzusehen waren, ergibt sich aus den Differenzen der gemessenen Werte zu den berechneten Werten in Höhe von bis zu  $\pm 30\text{ cm}^{-1}$ .

Das Auftreten von Emissionen im Bereich von  $11600\text{--}18200\text{ cm}^{-1}$  bei anschließenden Messungen [100] erforderte eine Überarbeitung der getroffenen Zuordnung in der Weise, daß die niedrigliegenden Zustände nun als  $\text{A } ^2\Pi_i$  (mit  $i = 1/2$  oder  $3/2$ ) bezeichnet wurden, die ursprünglich analysierten Systeme sollten von einem  $\text{B } ^2\Sigma^+$ -Zustand aus in den Grundzustand strahlen. Daneben wurden auch sogenannte „Intermultiplett“-Übergänge ( $1/2 \rightarrow 3/2$  und  $3/2 \rightarrow 1/2$ ) zur Zuordnung der beobachteten Bandenköpfe vorgeschlagen. Die Ergebnisse wurden aber bereits von den Autoren selbst mit gewissen Fragezeichen versehen.

Aufbauend auf Messungen am SeF [101] untersuchten Thorpe et al. das schwerere Homologe TeF [58], das sie in einer Chemilumineszenzreaktion aus den Elementen bildeten. Dadurch waren sie in der Lage, auch höhere Schwingungszustände anzuregen. Die von Newlin et al. [100] abweichende Zuordnung bei den Übergängen  $\text{B } ^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X } ^2\Pi_i$  führte zu entsprechenden anderen Konstanten (siehe Tab. 109).

Im Rahmen der Messung elektronischer Übergänge  $\text{X}_2 1/2 \rightarrow \text{X}_1 3/2$  aller Tellurmonohalogenide konnten Fink et al. [102] den Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands, der mehr als achtfach höher liegt als die bisher berechneten, eindeutig bestimmen. Darauf aufbauend untersuchten Ziebarth et al. [56]+[57] den  $\text{X}_2 1/2 \rightarrow \text{X}_1 3/2^-$  und den  $\text{A } 3/2 \rightarrow \text{X}_1 3/2^-$  Übergang mittels Schwingungs- und Rotationsanalyse durch Überleiten von  $\text{H}_2$  über Te-Pulver und anschließende Reaktion des gebildeten  $\text{H}_2\text{Te}$  mit  $\text{F}_2$ . Sich daran anschließende Berechnungen führten zu der Erkenntnis, daß der A-Zustand energetisch ein reguläres Erscheinungsbild besitzen sollte, also mit der  $1/2$ -Komponenten unterhalb der  $3/2$ -Komponenten. Theoretische Berechnungen in jüngster Zeit von Buenker et al. [103] kommen zu dem Schluß, daß die Beschreibung des A-Zustands als  $^4\Sigma$  statt  $^2\Pi$  eher zutrifft.

### 5.2 Zur Auswertung

In einem frühen Abschnitt innerhalb der Promotionsphase wurden die von Fink et al. [102] sowie Ziebarth et al. [56]+[57] begonnenen Arbeiten am TeF mit dem Ziel fortgeführt, Übergänge unter Beteiligung des noch unbekanntes Zustands  $\text{A}_1 1/2$  zu finden. Als Vorbereitung diente die Reproduktion des  $\text{A}_2 3/2 \rightarrow \text{X}_1 3/2^-$  Übergangs und die Ergänzung durch das Auffinden weiterer Banden. Die zu diesem Zweck notwendige heißere Verteilung gelang mittels Modifizierung der Anregung: Anstatt über die Reaktion von TeH mit Fluor erfolgte die Bildung des TeF direkt aus Te-Dampf (mit oder ohne  $^1\Delta \text{O}_2$ ) mit Fluor.

Das Kapitel über TeF gliedert sich in fünf Unterkapitel, wobei sich das erste mit der bereits bekannten Literatur beschäftigt. Die nächsten drei Kapitel beinhalten Schwingungs- und Rotationsanalysen der einzelnen gefundenen Übergänge, woran sich ein Vergleich der Ergebnisse anschließt.

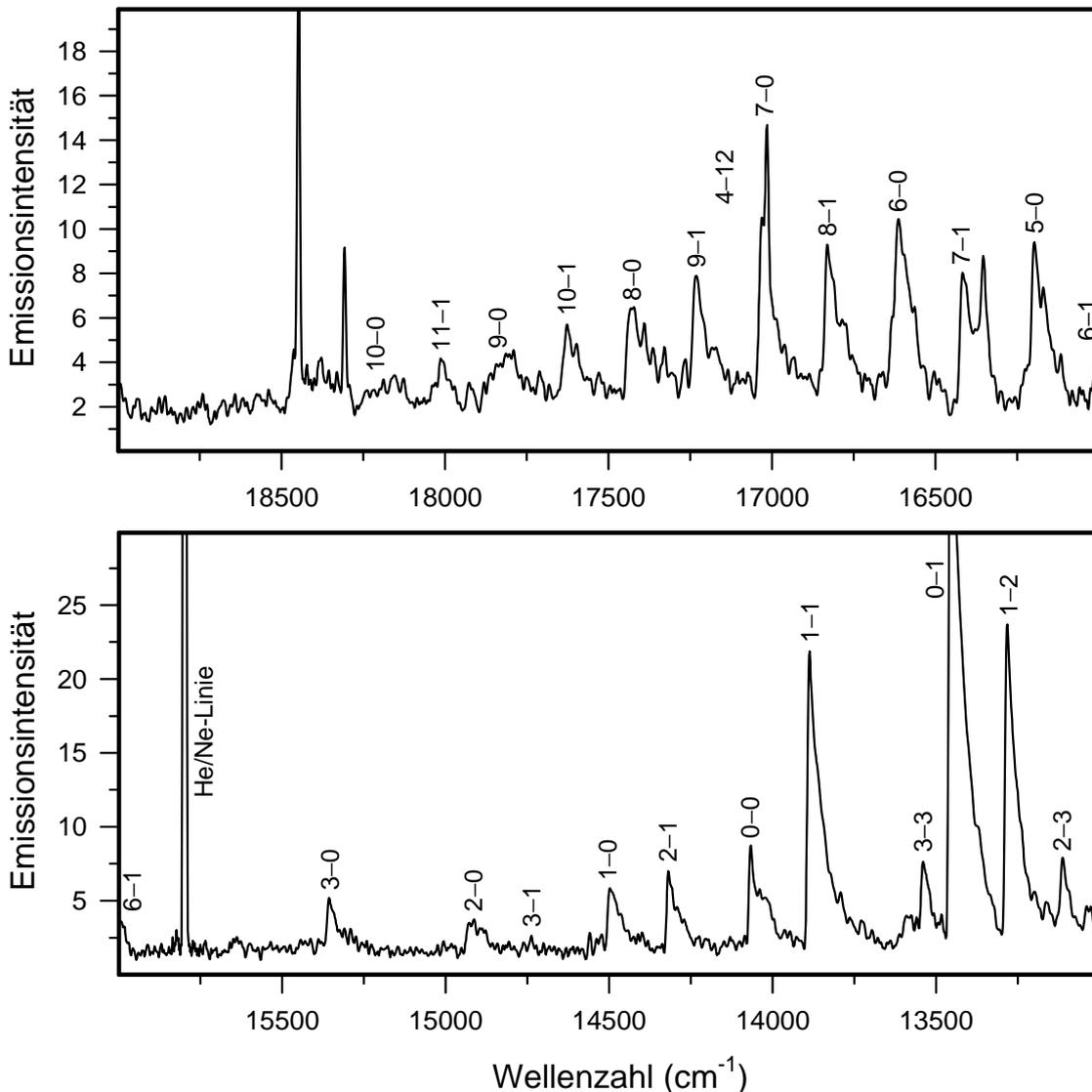
### 5.3 Der Übergang $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$

Anhand der bereits von Ziebarth [57] durchgeführten Schwingungsanalyse gelang im Bereich von  $6000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$  die Zuordnung des  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ -Übergangs ohne Probleme und lieferte damit insbesondere bei Wellenzahlen oberhalb von  $10000\text{ cm}^{-1}$  neue Informationen über höhere Schwingungsniveaus.

Wegen der Verwendung von natürlichem Tellur-Metall beobachtet man bei allen Übergängen pro Bande die Ausbildung von drei Köpfen, die aus dem Auftreten der drei häufigsten Tellur-Isotope  $^{130}\text{Te}$  (34.5 %),  $^{128}\text{Te}$  (31.7 %) sowie  $^{126}\text{Te}$  (18.7 %) resultieren. Dieser Umstand verkompliziert die Rotationsanalysen in einem erheblichen Maße, besonders bei Banden der positiven  $\Delta v$ -Sequenzen, da dort der Bandenkopf des  $^{126}\text{TeF}$  am weitesten nach violett verschoben ist und die Bandenkante verbreitert („verschmiert“).

Aus den niedrigaufgelösten Spektren lassen sich für  $^{126}\text{TeF}$  37 Banden, für  $^{128}\text{TeF}$  62 Banden sowie für  $^{130}\text{TeF}$  75 Banden zu Schwingungsanalysen heranziehen.

Der oben genannte Bereich wird in drei Übersichtsspektren abgebildet, um möglichst anschaulich genaue Informationen zu liefern. Abb. 75 zeigt den zu höheren Wellenzahlen hin orientierten Abschnitt, der sich bei den eingestellten Bedingungen dadurch auszeichnet, daß

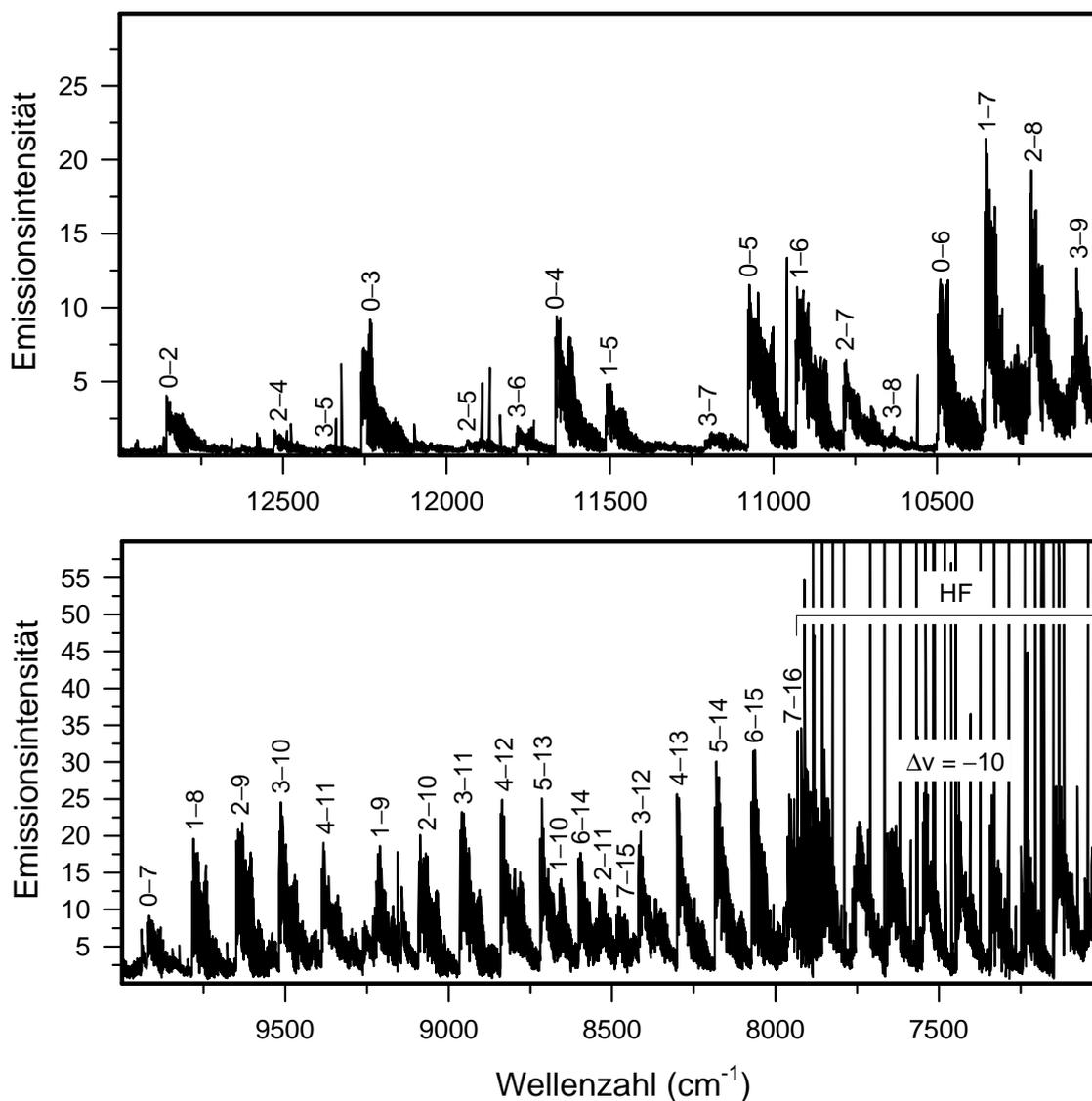


**Abb. 75:** Erster Teil eines Übersichtsspektrums des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von  $10.0\text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Photomultiplier.

die Signale der Übergänge  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  und  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  nur sehr schwach auftreten. Dennoch reichen die Emissionen in diesem Bereich für hochaufgelöste Messungen mit einem Photomultiplier nicht aus.

Abb. 76 zeigt Banden des  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ -Übergangs von der  $\Delta v = -2$ - bis zur  $\Delta v = -10$ -Sequenz. Letztere ist allerdings durch HF-Linien stark überlagert.

Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse beider Abbildungen sind auf die verwendeten Filter bzw. Detektoren zurückzuführen.



**Abb. 76:** Zweiter Teil eines Übersichtsspektrums des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Germanium-Detektor.

Der infrarote Teil des Übergangs wird in Abb. 81 in Kap. 5.4 gezeigt, da dort der unter gleichen Bedingungen auftretende Übergang  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  dominiert.

In Tab. 85 sind die Bandenköpfe - nach Isotopen geordnet - mit ihren Abweichungen zu den vorausgerechneten Positionen aufgeführt.

Die Standardabweichung beträgt für  $^{126}\text{TeF}$   $0.32 \text{ cm}^{-1}$ , für  $^{128}\text{TeF}$   $0.27 \text{ cm}^{-1}$  und für  $^{130}\text{TeF}$   $0.29 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abweichungen zu den vorausgerechneten Werten lassen sich teilweise durch die nah beieinander liegenden Bandenköpfe erklären, wodurch es zu Überlagerungen von Signalen kommt, was sich zwangsläufig zu Lasten der Genauigkeit auswirkt.

Tab. 85: Die Bandenköpfe des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ .

$\downarrow A_2$	$X_1 \rightarrow$	0	1	2	3	4	5
0	$^{130}\text{TeF}$	14071.37(24) <sup>a</sup>	13460.80(15)	12856.25(27)	12257.48(37)	11664.32(27)	11077.16(36)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	12854.97(21)	12255.56(22)	11661.91(17)	11074.95(100)
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	12853.58(28)	–	–	11070.99(31)
1	$^{130}\text{TeF}$	14504.53(45)	13893.36(–23)	13288.73(–19)	12689.88(–17)	12096.76(–23)	11509.65(–9)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	13287.84(–22)	12688.61(–3)	–	11507.10(–15)
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	13287.04(–6)	–	–	–
2	$^{130}\text{TeF}$	14933.52(–22)	14323.15(–11)	–	13119.44(–27)	12526.31(–34)	11939.58(18)
	$^{128}\text{TeF}$	14934.14(–22)	–	–	–	12524.72(–37)	11936.96(–33)
	$^{126}\text{TeF}$	14935.14(–4)	–	–	–	12523.10(–26)	11934.57(–42)
3	$^{130}\text{TeF}$	15359.75(–37)	14749.27(–36)	14144.68(–28)	13545.52(–57)	–	12365.64(–14)
	$^{128}\text{TeF}$	15360.99(–16)	–	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	15362.22(–16)	–	–	–	–	–
4	$^{130}\text{TeF}$	–	–	14568.21(15)	–	13376.25(12)	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
5	$^{130}\text{TeF}$	16203.40(37)	–	–	–	13795.68(–27)	–
	$^{128}\text{TeF}$	16205.02(5)	–	–	–	13795.68(–2)	–
	$^{126}\text{TeF}$	16207.10(22)	–	–	–	–	–
6	$^{130}\text{TeF}$	16619.93(36)	16009.26(18)	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	16622.15(15)	16011.11(14)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	16624.54(36)	16012.89(42)	–	–	–	–
7	$^{130}\text{TeF}$	–	16422.76(42)	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	17036.19(42)	16424.54(–20)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	17037.65(–52)	–	–	–	–	–
8	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	16835.60(34)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
$\downarrow A_2$	$X_1 \rightarrow$	6	7	8	9	10	11
0	$^{130}\text{TeF}$	10495.76(41)	9920.12(41)	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	10492.21(25)	9916.08(29)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	10488.35(21)	–	–	–	–	–
1	$^{130}\text{TeF}$	10928.32(3)	10352.67(2)	9782.85(3)	9218.88(8)	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	10925.15(–11)	10348.93(–16)	9778.73(–1)	9214.16(–2)	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	10922.15(20)	–	–	9209.39(6)	–	–
2	$^{130}\text{TeF}$	–	10782.10(–22)	10212.27(–22)	9648.32(–15)	9090.09(–15)	8538.12(29)
	$^{128}\text{TeF}$	–	10778.86(–28)	10208.46(–32)	9644.21(–2)	9085.37(–11)	8532.90(35)
	$^{126}\text{TeF}$	–	10775.39(–35)	–	–	–	8527.69(44)
3	$^{130}\text{TeF}$	11783.90(–43)	11208.36(–34)	–	10074.92(8)	9516.39(–23)	8963.99(–22)
	$^{128}\text{TeF}$	11781.74(–36)	11205.63(–30)	–	10070.73(–29)	9511.97(–31)	8959.22(–13)
	$^{126}\text{TeF}$	11779.39(–26)	–	–	–	–	8954.07(–38)
4	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	9387.12(–19)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	9382.70(–18)
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
5	$^{130}\text{TeF}$	12627.19(–6)	–	–	–	10359.98(44)	–
	$^{128}\text{TeF}$	12625.65(–27)	–	–	–	10355.97(–13)	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
7	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	12880.55(–1)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–

Fortsetzung Tab. 85

$\downarrow A_2$	$X_1 \rightarrow$	12	13	14	15	16	17
3	$^{130}\text{TeF}$	8417.46(-15)	–	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	8412.15(-8)	–	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	8406.64(-27)	–	–	–	–	–
4	$^{130}\text{TeF}$	8840.51(-20)	8299.73(-18)	7764.67(-26)	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	8835.64(-12)	8294.38(-7)	7759.04(9)	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	8830.59(-22)	8288.94(-16)	7753.41(18)	–	–	–
5	$^{130}\text{TeF}$	9260.67(14)	8719.60(-13)	8184.55(-19)	7655.50(-6)	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	9256.17(13)	8714.64(-10)	8179.30(6)	7649.68(13)	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	8709.49(-21)	8173.57(-26)	–	–	–
6	$^{130}\text{TeF}$	–	–	8601.37(9)	8072.13(3)	7548.72(-1)	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	8596.41(15)	8066.60(2)	7542.90(20)	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	8591.25(13)	8061.06(-2)	7536.88(1)	–
7	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	8485.66(31)	7962.11(13)	7444.51(10)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	8480.45(10)	7956.57(10)	7438.69(29)
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	8475.33(25)	7951.04(17)	7432.49(-1)
8	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	7854.63(25)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–

$\downarrow A_2$	$X_1 \rightarrow$	18	19	20	21	22	23	24
8	$^{130}\text{TeF}$	7342.88(25)	6836.89(22)	–	–	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	7336.96(29)	6830.53(31)	–	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	6824.07(13)	–	–	–	–	–
9	$^{130}\text{TeF}$	–	7243.73(36)	6743.48(26)	6249.15(27)	–	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	7237.72(24)	6737.02(17)	–	–	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	6730.66(20)	–	–	–	–
10	$^{130}\text{TeF}$	–	–	7147.16(53)	6652.41(12)	6163.94(18)	–	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	7140.86(-1)	6646.05(2)	6157.29(27)	–	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	7134.75(20)	6640.28(77)	–	–	–
11	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	6563.79(-10)	6081.09(-8)	–
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	–	6557.53(-25)	6074.44(-13)	–
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	6550.98(-11)	6067.59(-13)	–
12	$^{130}\text{TeF}$	–	–	–	–	6959.88(-86)	–	6000.49(-61)
	$^{128}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–	5993.94(-73)
	$^{126}\text{TeF}$	–	–	–	–	–	–	5986.99(-68)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Da im Rahmen dieser Arbeit die von Ziebarth [57] getroffene Zuordnung bestätigt werden konnte, wird auf einen erneuten detaillierten Vergleich mit den vorangegangenen Literaturdaten weitgehend verzichtet und lediglich in Tab. 109 eine entsprechende Übersicht geliefert. Die Ergebnisse der Schwingungsanalysen befinden sich in Tab. 86.

Aufgrund der hohen Signalintensität gelang die hochaufgelöste Messung einer Vielzahl von Banden. Die Auswertung von 24 Banden des  $^{130}\text{TeF}$ , deren Bandenursprünge in Tab. 90 aufgelistet sind, führte zu einer genauen Bestimmung der Schwingungs- und Rotationskonstanten des Grundzustands  $X_1^{3/2}$  sowie des angeregten Zustands  $A_2^{3/2}$  (siehe Tab. 101 und Tab. 104).

**Tab. 86:** Spektroskopische Konstanten der Zustände  $A_2^{3/2}$  und  $X_1^{3/2}$  aus Schwingungsanalysen.

	$A_2^{3/2}$			$X_1^{3/2}$		
	$^{130}\text{TeF}$	$^{128}\text{TeF}$	$^{126}\text{TeF}$	$^{130}\text{TeF}$	$^{128}\text{TeF}$	$^{126}\text{TeF}$
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	14160.85(11) <sup>a</sup>	14160.84(13)	14160.78(21)	0	0	0
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	436.22(4)	436.55(5)	437.10(7)	616.29(3)	616.85(3)	617.54(5)
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1.641(5)	1.627(6)	1.651(9)	2.904(2)	2.905(2)	2.917(3)
$N^b$	75	62	37	75	62	37
$\sigma^c$	0.29	0.27	0.32	0.29	0.27	0.32

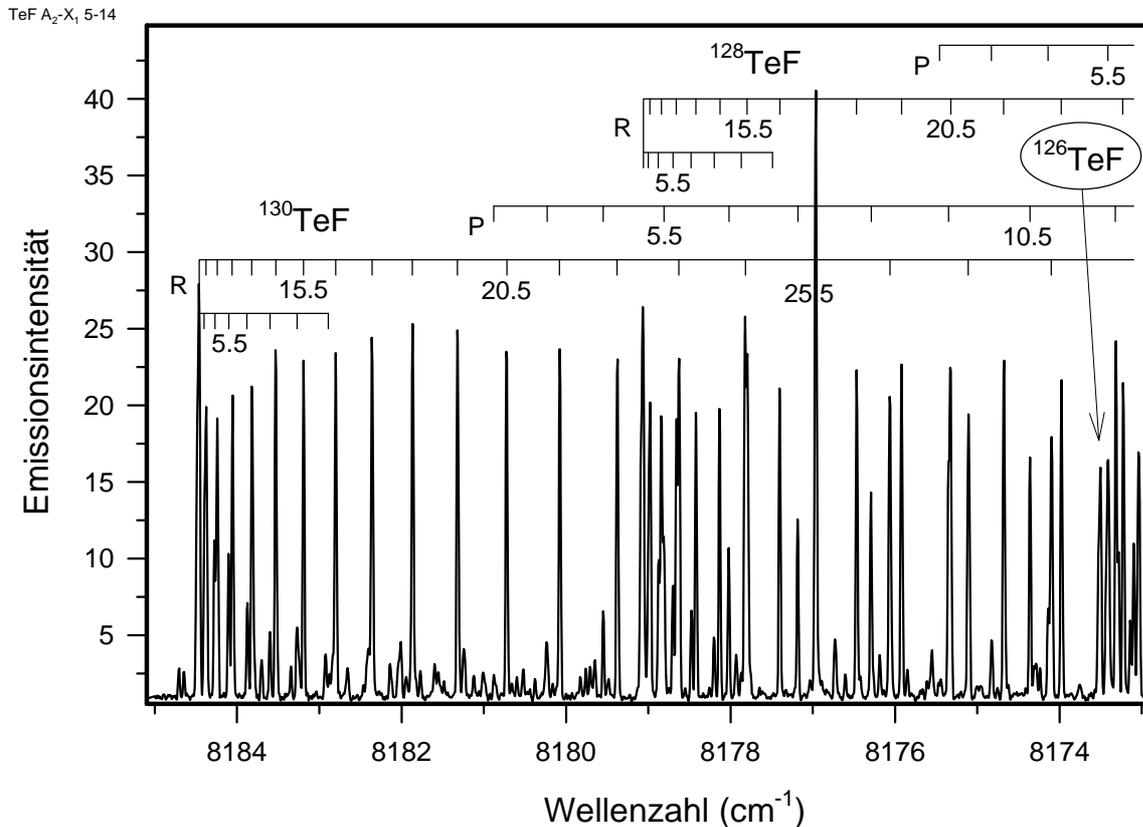
<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>b</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

<sup>c</sup> Standardabweichung des Fits.

Betrachtet man die Rotationsstruktur der Banden, so erwartet man drei Zweige (P, Q und R). Die Q-Linien sind wegen zu geringer Intensität nicht aus dem Untergrund heraus zu sehen, da auslaufende Zweige benachbarter Banden derartig schwache Signale überdecken.

In Abb. 77 erkennt man deutlich die drei Bandenköpfe der Isotope  $^{130}\text{TeF}$ ,  $^{128}\text{TeF}$  und  $^{126}\text{TeF}$ , deren Zweige sich überlagern, wodurch sich die Auswertung speziell der nach rechts verschobenen Isotope extrem schwierig gestaltet.



**Abb. 77:** Ausschnitt aus der 5–14 - Bande des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Die beobachtete Aufspaltung der P- und R-Linien bei höheren J-Werten ist für  $3/2 \rightarrow 3/2$ -Übergänge ungewöhnlich groß und bisher in der Literatur ohne Parallele, weshalb sie in Abb. 78 explizit dargestellt ist. Im abgebildeten Ausschnitt sind neben den P-Linien der drei stärksten Spezies sogar Signale des  $^{125}\text{TeF}$  zu erkennen, dessen R-Linien allerdings zu schwach sind, um sie in eine sichere Zuordnung einzubeziehen.

An der Linienhöhe läßt sich die Isotopen-Verteilung gut verifizieren: Der tabellierten Häufigkeit der Isotope  $^{130}\text{TeF} : ^{128}\text{TeF} : ^{126}\text{TeF} : ^{125}\text{TeF}$  von 1.00 : 0.92 : 0.54 : 0.20 steht beispielsweise für die P(34)-Linie das Verhältnis 1.00 : 0.88 : 0.51 : 0.18 gegenüber.

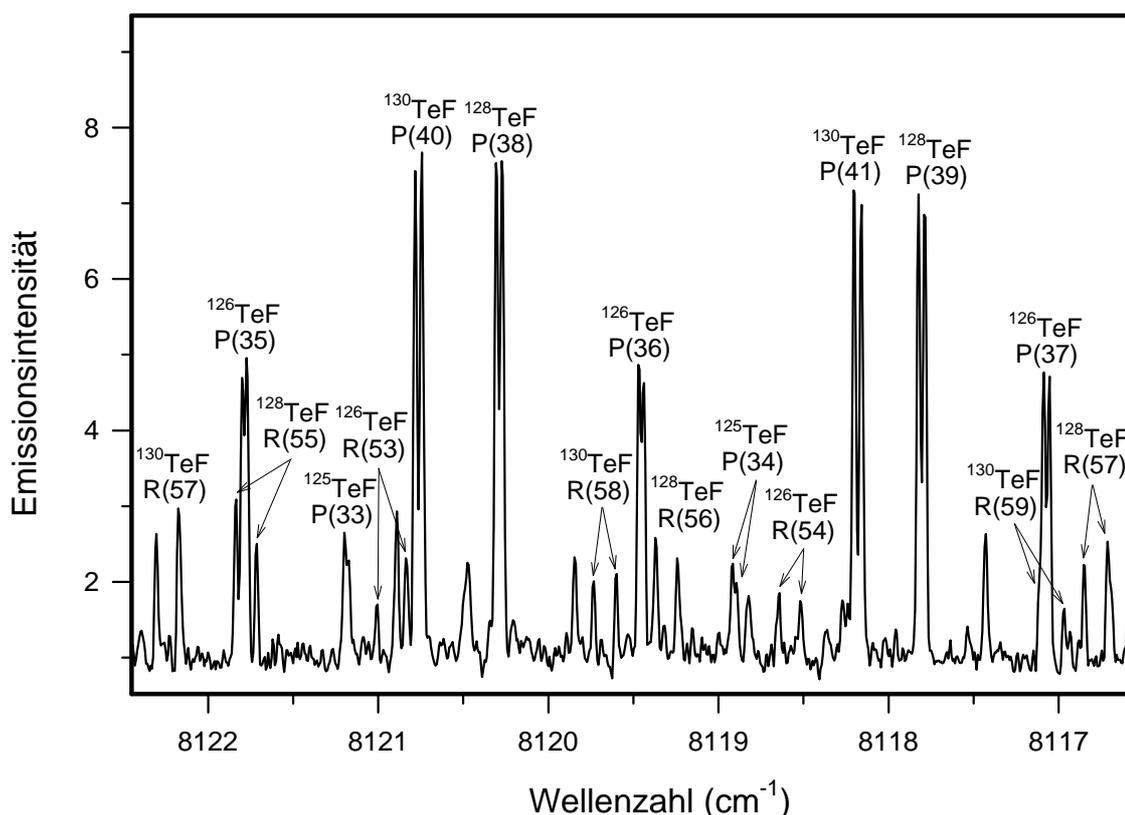


Abb. 78: Vergrößerung eines Teils der 5–14 - Bande.

Unter der Annahme, daß die Aufspaltung vornehmlich durch den oberen Zustand hervorgerufen wird, besitzen die  $P_{ff}$ -,  $Q_{fe}$ - und  $R_{ff}$ -Linien eine höhere Energie und sind damit zu höheren Wellenzahlen hin orientiert.

Die Rotationsanalysen wurden ohne Berücksichtigung der Aufspaltung in der Weise durchgeführt, daß jeweils die gemittelten Positionen der Linienpärchen  $P_{ff} / P_{ee}$  und  $R_{ff} / R_{ee}$  in den Datensatz eingingen, was am Beispiel der Bande 5–14 im Anhang D gezeigt wird. Dabei befinden sich in Tab. D18 die gemittelten Linienpositionen, in Tab. D20 sind die entsprechenden Linienpärchen notiert.

Die Ergebnisse der Rotationsanalyse sind in Tab. 87 zusammengefaßt.

Ferner wurden von der Bande 5–14 exemplarisch die Rotationskonstanten für das  $^{128}\text{TeF}$  berechnet (Tab. 88), um auch bei diesem Molekül die Isotopie-Verschiebung anhand von (Gl. 37) bis (Gl. 47) mit den gemessenen Werten zu vergleichen:

Während sich die experimentell erhaltenen B-Werte gut verifizieren lassen, zeigen die D-Werte beim  $^{130}\text{TeF}$  ein deutlich abweichendes Verhalten. Angesichts der kleinen Zahlenwerte für  $D'$  und  $D''$  wird dadurch die Gültigkeit der Gleichungen keinesfalls in Frage gestellt.

**Tab. 87:** Rotationsanalyse des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
0-2	12854.5389(4) <sup>c</sup>	0.275111(8)	0.231(3)	0.234675(8)	0.274(3)	74	0.00155
0-3 <sup>d</sup>	12255.629(3)	0.273291(4)	0.231(1)	0.234672(4)	0.274(2)	65	0.00081
0-4 <sup>d</sup>	11662.526(3)	0.271473(5)	0.231(2)	0.234671(5)	0.274(2)	69	0.00098
0-5 <sup>d</sup>	11075.230(2)	0.269665(5)	0.236(2)	0.234681(5)	0.278(2)	74	0.00096
0-6 <sup>d</sup>	10493.738(3)	0.267832(6)	0.227(2)	0.234668(6)	0.270(2)	67	0.00108
1-5	11507.8392(7)	0.26967(1)	0.241(5)	0.23328(1)	0.279(5)	49	0.00204
1-6	10926.3458(2)	0.267837(3)	0.2320(6)	0.233272(3)	0.2716(6)	102	0.00080
1-7	10350.6543(2)	0.266026(4)	0.2346(9)	0.233278(4)	0.2740(8)	91	0.00096
1-8	9780.7595(2)	0.264209(3)	0.2345(7)	0.233281(7)	0.2731(7)	77	0.00068
2-7	10780.1689(3)	0.266027(5)	0.237(2)	0.231882(5)	0.276(2)	74	0.00096
2-8	10210.2745(2)	0.264210(4)	0.2370(9)	0.231882(4)	0.2747(9)	88	0.00095
2-9	9646.1747(2)	0.262385(3)	0.2355(6)	0.231878(3)	0.2726(6)	97	0.00069
2-10	9087.8663(2)	0.260567(4)	0.236(2)	0.231881(4)	0.273(2)	62	0.00075
3-9	10072.5639(2)	0.262390(4)	0.236(1)	0.230480(4)	0.271(1)	78	0.00097
3-10	9514.2568(2)	0.260561(3)	0.2341(7)	0.230473(3)	0.2695(7)	99	0.00076
3-11	8961.7413(2)	0.258741(3)	0.2372(6)	0.230475(3)	0.2715(6)	95	0.00072
3-12	8415.0187(2)	0.256919(4)	0.239(1)	0.230479(4)	0.273(1)	81	0.00094
4-11	9384.9754(2)	0.258744(3)	0.2378(9)	0.229076(4)	0.271(1)	80	0.00077
4-12	8838.2520(2)	0.256914(3)	0.2369(6)	0.229070(3)	0.2695(6)	96	0.00075
4-13	8297.3224(1)	0.255088(3)	0.2377(6)	0.229071(3)	0.2696(6)	87	0.00062
5-12	9258.2972(3)	0.256917(6)	0.239(2)	0.227669(6)	0.270(2)	77	0.00111
5-13	8717.3662(2)	0.255088(3)	0.2371(7)	0.227666(3)	0.2668(7)	101	0.00078
5-14	8182.2300(1)	0.253268(2)	0.2412(4)	0.227676(2)	0.2701(4)	90	0.00052
7-17	7441.9730(4)	0.24775(1)	0.238(5)	0.22487(1)	0.280(5)	61	0.00154

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.<sup>c</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.<sup>d</sup> Werte von Ziebarth [57].**Tab. 88:** Rotationsanalyse der 5–14 - Bande des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  von  $^{128}\text{TeF}$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
5-14	8176.8261(1) <sup>c</sup>	0.273740(2)	0.240(1)	0.228116(2)	0.269(1)	82	0.00050

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.<sup>c</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

Nachfolgend findet sich die Gegenüberstellung der erhaltenen Werte:

	berechnet	experimentell
$B'$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.22813	0.22812
$B''$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.25377	0.25374

Damit liegen die Abweichungen im Bereich von 0.1 ‰.

Angesichts der sauber getrennten Linienpaare bei höheren Rotationsniveaus bietet sich eine Berechnung der Aufspaltungskonstante  $a_v$  für verschiedene Schwingungsniveaus des oberen Zustands  $A_2^{3/2}$  an.

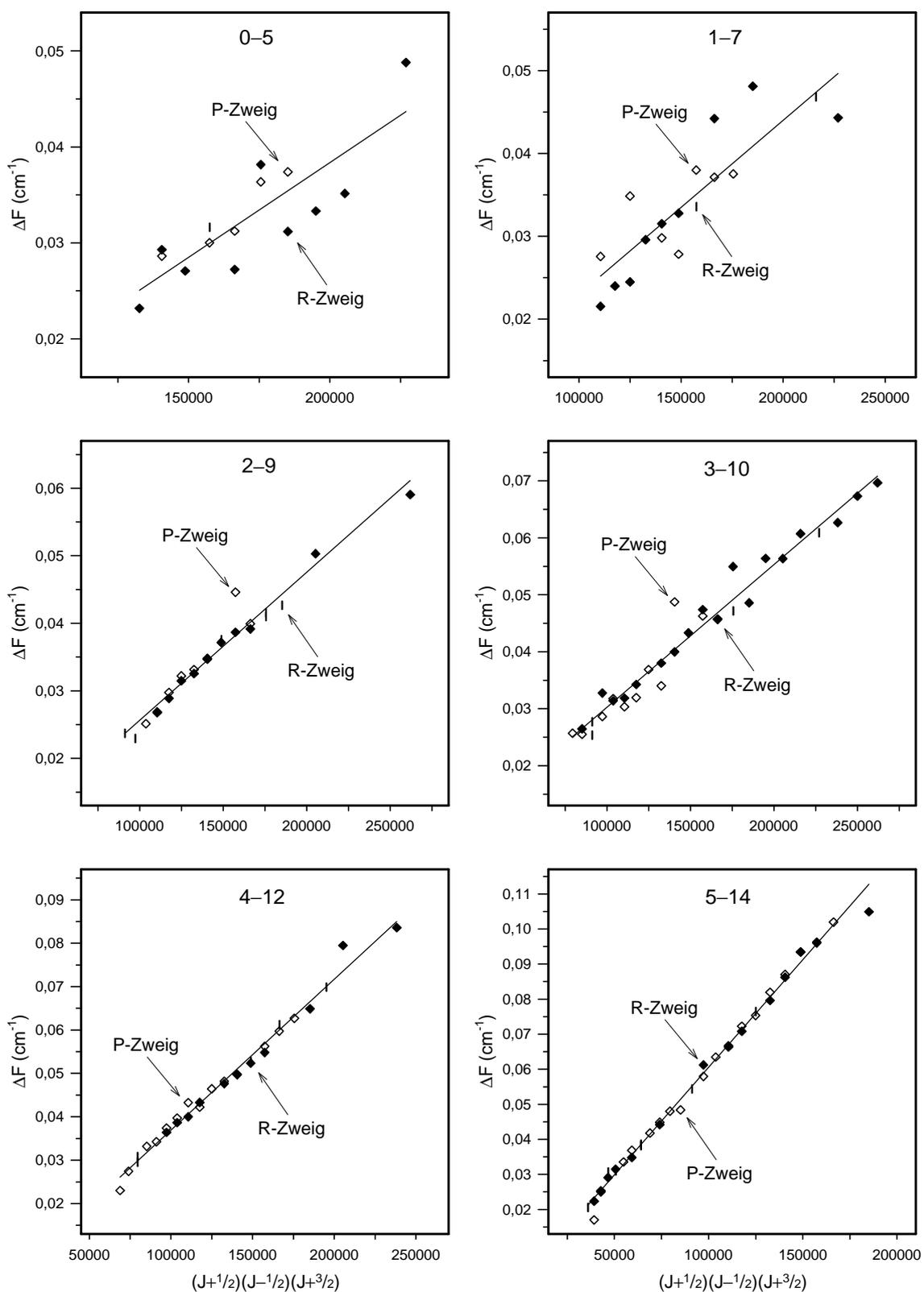


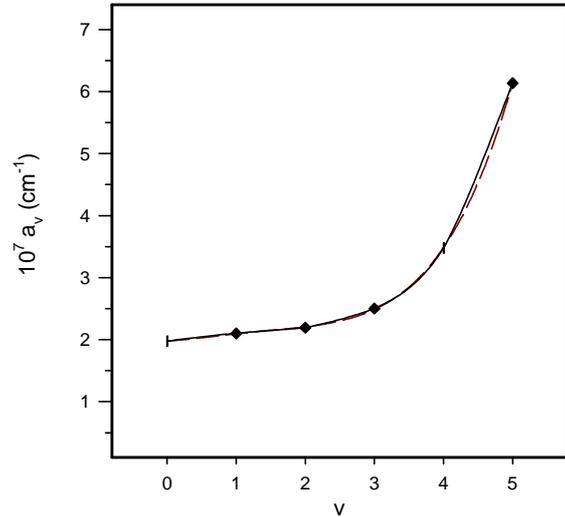
Abb. 79: Graphische Ermittlung der  $\Lambda$ -Aufspaltungskonstante des Zustands  $A_2^{3/2}$  für verschiedene Schwingungsniveaus.

Die  $\Lambda$ -Aufspaltungskonstante  $a_v$  für den Zustand  $A_2^{3/2}$  läßt sich aus (Gl. 35) ableiten, wobei davon ausgegangen wird, daß die Wechselwirkung des Zustands  $X_1^{3/2}$  mit dem  $B^{1/2}$ -Zustand nicht ins Gewicht fällt.

Die Differenzen  $\Delta F = F_f(J) - F_e(J)$  der P- und R-Zweige der Banden 0–5, 1–7, 2–9, 3–10, 4–12 und 5–14 werden in Abb. 80 für einige höhere J-Werte gegen  $[(J + 1/2)(J - 1/2)(J + 1/2)]$  aufgetragen, die Werte sind im Anhang D notiert (Tab. D22 - Tab. D27).

**Tab. 89:** Die ermittelten Steigungen des Zustands  $A_2^{3/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$  aus Abb. 79.

$v$	$10^7 a_v [\text{cm}^{-1}]$
0	1.975
1	2.101
2	2.193
3	2.503
4	3.478
5	6.140



**Abb. 80:** Die Abhängigkeit der Aufspaltung von  $v$  im Zustand  $A_2^{3/2}$ .

Die für alle Werte durchgeführte lineare Regression liefert für die  $\Lambda$ -Aufspaltungskonstante  $a_v$  verschiedener Schwingungsniveaus die in Tab. 89 notierten Werte. Wie Abb. 80 zeigt, resultiert daraus kein lineares Abhängigkeitsverhältnis. Vergleicht man den von Ziebarth [57] ermittelten Wert für  $a_0$  ( $2.18 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem der Tab. 89 ( $1.975 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ), so liegt er nur etwa 10 % höher, was im Rahmen der Fehlergrenzen liegen dürfte.

**Tab. 90:** Bandenursprünge des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ .

Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	Bande	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
0–2	12854.539(2) <sup>a</sup>	1–8	9780.760(–4)	3–12	8415.019(–7)
0–3	12255.629(1) <sup>b</sup>	2–7	10780.169(1)	4–11	9384.975(4)
0–4	11662.526(0) <sup>b</sup>	2–8	10210.275(1)	4–12	8838.252(0)
0–5	11075.230(1) <sup>b</sup>	2–9	9646.175(–2)	4–13	8297.322(0)
0–6	10493.738(3) <sup>b</sup>	2–10	9087.886(12)	5–12	9258.297(–4)
1–5	11507.839(–6)	3–9	10072.564(8)	5–13	8717.366(–5)
1–6	10926.346(–5)	3–10	9541.257(3)	5–14	8182.230(2)
1–7	10350.654(–4)	3–11	8961.741(–4)	7–17	7441.973(2)

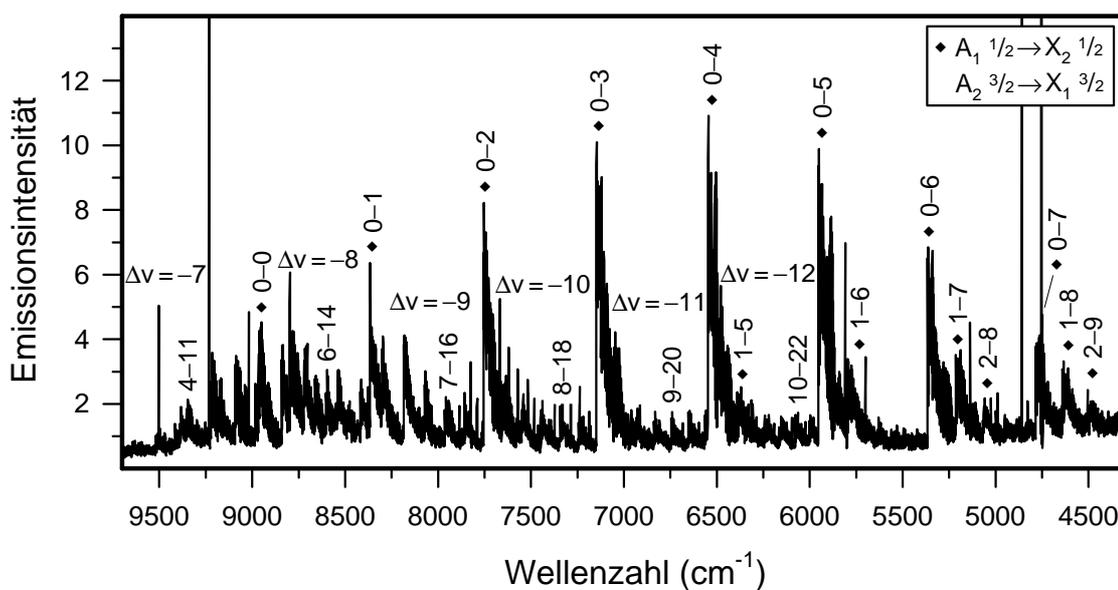
<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

<sup>b</sup> Werte von Ziebarth [57].

Die vier Ursprünge aus der Arbeit von Ziebarth [57] konnten problemlos in die Berechnung der Ursprünge einbezogen werden (Tab. 90), deren Standardabweichung  $0.0052 \text{ cm}^{-1}$  betrug.

### 5.4 Der Übergang $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$

Im Bereich von  $4500\text{-}9500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man neben Banden des Systems  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  weitere starke Signale, die bereits teilweise gefunden worden sind, deren genaue Zuordnung jedoch bisher wegen der Überlagerung weiter Bereiche mit HF-Linien mißlang. Dank des Verzichts auf Sauerstoff ( $^1\Delta$ ) zur Anregung ließen sich die Emissionen unerwünschter Spurenstoffe auf ein Minimum reduzieren und erlaubten so die Aufnahme der Banden, die in Abb. 81 zur Verdeutlichung mit einer schwarzen Raute ( $\blacklozenge$ ) versehen sind.



**Abb. 81:** Übersichtsspektrum des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  ( $\blacklozenge$ ), mit einer Auflösung von  $0.5\text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Indium-Antimonid-Detektor.

Anhand der Schwingungsabstände läßt sich die dargestellte Zuordnung finden, aus der sich die Benennung des Übergangs als  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  ableiten läßt.

**Tab. 91:** Die Bandenköpfe des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .

$\downarrow A_1$	$X_2 \rightarrow$	0	1	2	3	4	
0	$^{130}\text{TeF}$	8983.49(-13) <sup>a</sup>	8365.46(0)	7753.47(17)	7147.28(12)	6547.06(4)	
	$^{128}\text{TeF}$	—	—	7752.35(-7)	7145.52(5)	6544.71(10)	
	$^{126}\text{TeF}$	—	—	7750.87(-6)	7143.58(9)	6542.13(1)	
1	$^{130}\text{TeF}$	—	8795.86(0)	—	—	—	
	$^{128}\text{TeF}$	—	—	—	—	—	
	$^{126}\text{TeF}$	—	—	—	—	—	
$\downarrow A_1$	$X_2 \rightarrow$	5	6	7	$\downarrow A_1$	$X_2 \rightarrow$	8
0	$^{130}\text{TeF}$	5952.87(-2)	5364.66(-11)	4782.60(-6)	1	$^{130}\text{TeF}$	4637.18(22)
	$^{128}\text{TeF}$	5949.92(6)	5361.09(-12)	4778.65(-1)		$^{128}\text{TeF}$	4632.94(6)
	$^{126}\text{TeF}$	5946.84(3)	5357.47(-11)	4774.45(4)		$^{126}\text{TeF}$	4628.65(3)
1	$^{130}\text{TeF}$	—	5795.00(-17)	5213.01(-5)	2	$^{130}\text{TeF}$	5065.91(0)
	$^{128}\text{TeF}$	—	5791.81(-7)	5209.33(0)		$^{128}\text{TeF}$	5061.36(0)
	$^{126}\text{TeF}$	—	—	5205.69(-3)		$^{126}\text{TeF}$	5056.89(0)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

Die Kenntnis der Schwingungskonstanten des unteren Zustands  $X_2^{1/2}$  aus dem bekannten Feinstrukturübergang ermöglicht die rasche Identifizierung des Systems sowie die Ermittlung der absoluten energetischen Lage des  $A_1^{1/2}$ -Zustands.

Niedrigaufgelöste Spektren ermöglichen Schwingungsanalysen von Molekülen der drei stärksten Te-Isotope, wie aus Tab. 91 hervorgeht. Die aus den Berechnungen resultierenden Konstanten sind in Tab. 92 zusammengestellt.

**Tab. 92:** Spektroskopische Konstanten der Zustände  $A_1^{1/2}$  und  $X_2^{1/2}$  aus Schwingungsanalysen.

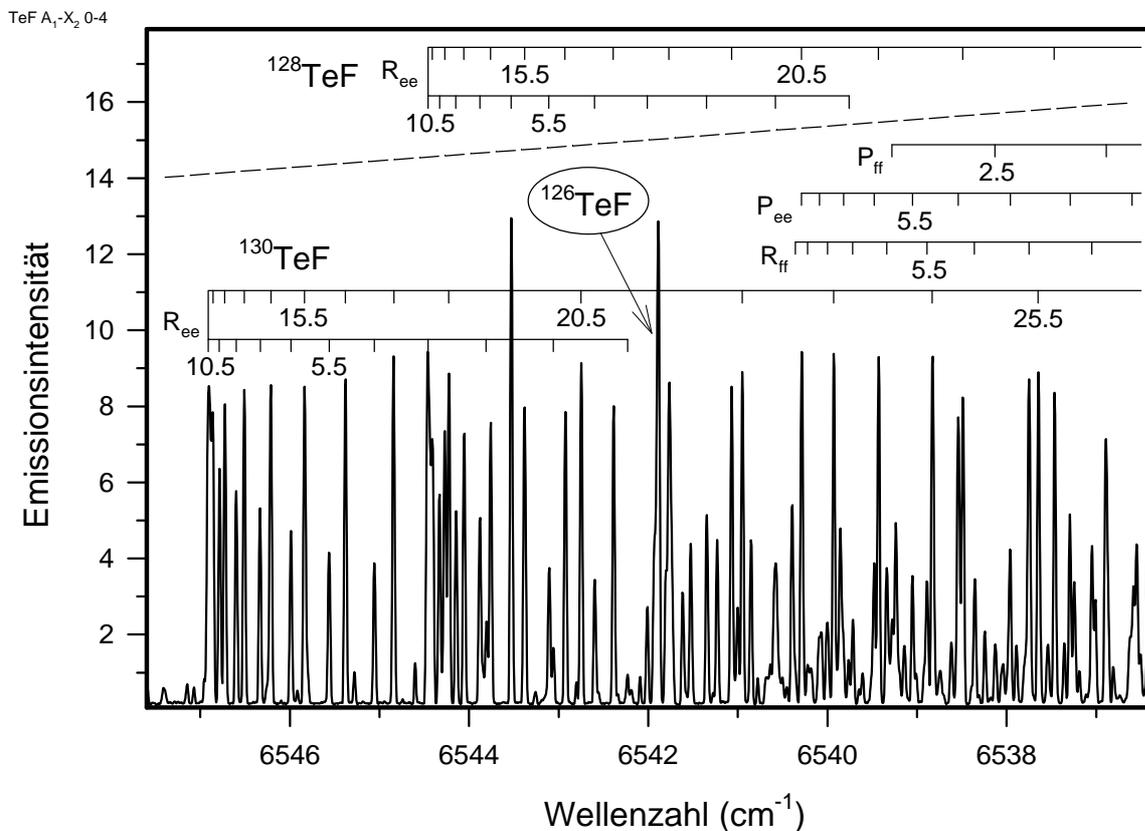
	$A_1^{1/2}$			$X_2^{1/2}$		
	$^{130}\text{TeF}$	$^{128}\text{TeF}$	$^{126}\text{TeF}$	$^{130}\text{TeF}$	$^{128}\text{TeF}$	$^{126}\text{TeF}$
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	9079.22(19) <sup>a</sup>	9080.35(29)	9079.30(32)	0	0	0
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	431.85(28)	432.85(22)	434.35(25)	624.08(14)	625.26(11)	625.65(12)
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.73(10)	1.09(8)	1.52(8)	2.99(15)	3.05(1)	3.04(1)
$N^b$	13	10	9	14	10	9
$\sigma^c$	0.14	0.09	0.08	0.26	0.09	0.08

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>b</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

<sup>c</sup> Standardabweichung des Fits.

Diese werden durch den Umstand, daß im oberen Zustand nur die Schwingungsniveaus  $v=0$  und  $v=1$  gut aus Spektren bestimmbar sind, erheblich erschwert.



**Abb. 82:** Ausschnitt aus der 0–4 - Bande des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ , mit einer Auflösung von  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .

Als einzige Bande von höheren Schwingungsniveaus ist die 2–8-Bande schwach aus dem Rauschen zu erkennen, deren Bandenköpfe nur sehr ungenau zu bestimmen sind. Die daraus berechneten Werte für die Konstante  $\omega_e x_e$  schwanken daher ziemlich, wie aus Tab. 92 hervorgeht. Somit ist man gezwungen, die Konstante  $\omega_e x_e$  für den Zustand  $A_1^{1/2}$  aus dem bekannten Zustand  $A_2^{3/2}$  abzuschätzen, woraus sich ein Wert von etwa  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  ergibt.

Leider ließen sich lediglich vier Banden aus dem oberen Schwingungsniveau  $v' = 0$  heraus hochaufgelöst messen, so daß sich nur für den Zustand  $X_2^{1/2}$  hochgenaue Schwingungs- und Rotationskonstanten ermitteln lassen, während einem diese Informationen für den Zustand  $A_1^{1/2}$  versagt bleiben. In Abb. 82 erkennt man im Bereich der dicht beieinander liegenden Bandenköpfe der 0–4-Bande vier Zweige ( $P_{ee}$ ,  $P_{ff}$ ,  $R_{ee}$  und  $R_{ff}$ ) pro Isotop.

Während der  $R_{ee}$ -Zweig einen Bandenkopf ausbildet, ist die  $\Lambda$ -Aufspaltung in diesem Übergang bereits so groß, daß der  $R_{ff}$ -Zweig sogar auf der Seite rechts vom Ursprung, der bei  $6540.63 \text{ cm}^{-1}$  liegt, beginnt, was die Auswertung zusätzlich erschwert.

Tab. 93 liefert die Ergebnisse der Rotationsanalyse des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ , und in Tab. 94 werden die entsprechenden Bandenursprünge aufgelistet.

**Tab. 93:** Rotationsanalyse des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ .

Bande $v'-v''$	$\tilde{\nu}_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{12} H_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$p_{v''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^5 p_{Dv''}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-2	7747.484(5) <sup>a</sup>	0.27674(11)	0.225(70)	-0.72(129)	0.045(6)	0.0080(132)
0-3	7141.086(3)	0.27493(6)	0.227(27)	-0.69(35)	0.045(4)	-0.0015(64)
0-4	6540.625(2)	0.27311(4)	0.231(17)	-0.09(22)	0.044(2)	-0.011(4)
0-5	5946.143(2)	0.27128(5)	0.219(46)	-6.1(12)	0.043(3)	-0.055(13)

Bande $v'-v''$	$N^b$	$\sigma^c$	$B_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^6 D_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^{12} H_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$p_{v'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$10^5 p_{Dv'}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0-2	153	0.00209	0.23311(11)	0.268(66)	0.31(118)	0.917(6)	-0.29(1)
0-3	192	0.00153	0.23312(6)	0.268(26)	0.51(34)	0.916(4)	-0.28(6)
0-4	197	0.00094	0.23312(4)	0.271(17)	-0.12(22)	0.916(2)	-0.27(4)
0-5	101	0.00068	0.23312(5)	0.260(44)	4.9(11)	0.916(3)	-0.23(1)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

<sup>b</sup> Anzahl der im Fit berücksichtigten Linien.

<sup>c</sup> Standardabweichung des Fits.

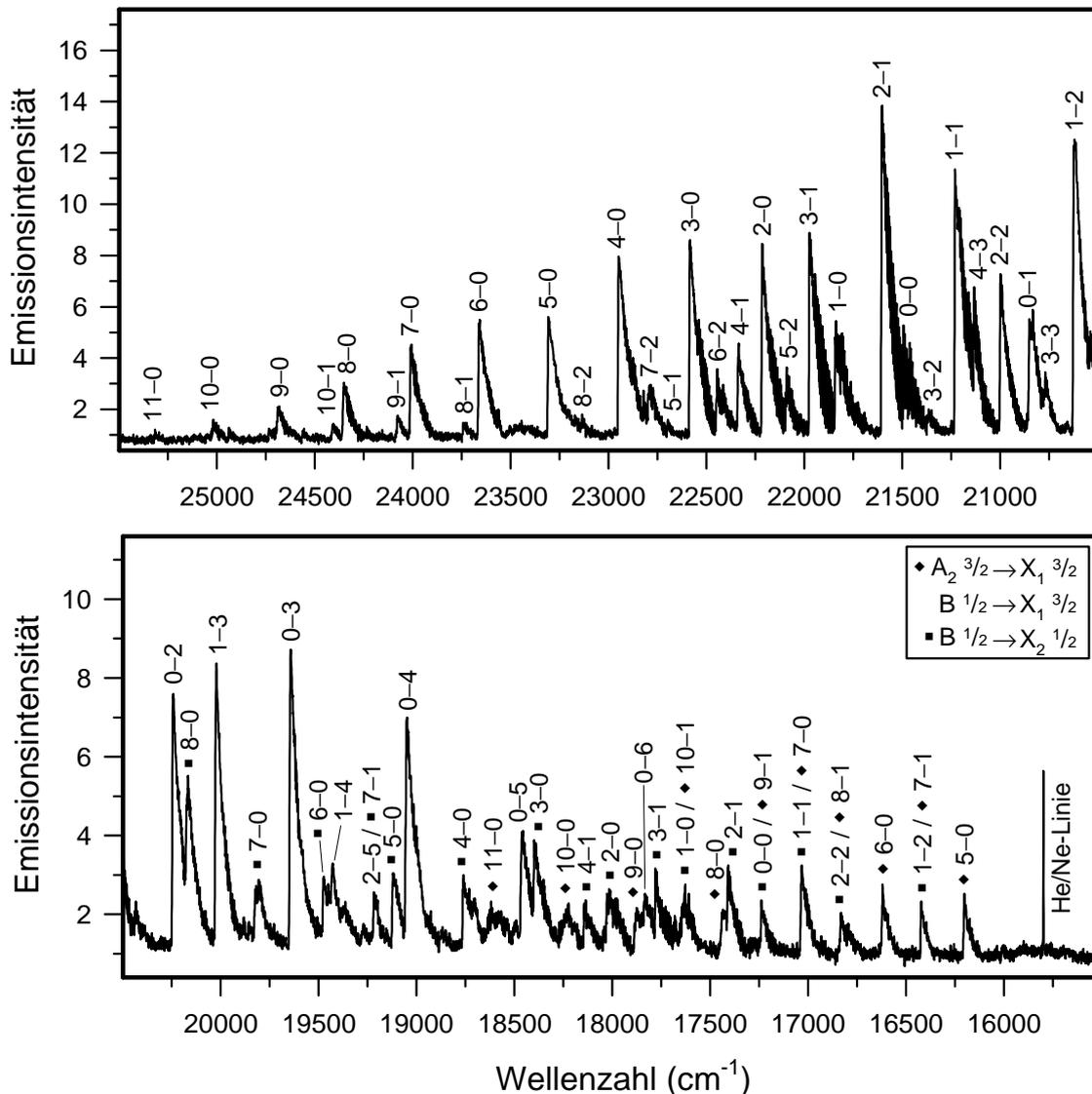
Demnach ist die Aufspaltungskonstante  $p_v$  im Zustand  $A_1^{1/2}$  mehr als 20 Mal größer als im Zustand  $X_2^{1/2}$ .

**Tab. 94:** Bandenursprünge des Übergangs  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0–2	7747.484	0–4	6540.625
0–3	7141.086	0–5	5946.143

### 5.5 Die Übergänge $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ bzw. $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$

Im Anschluß an den Übergang  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  fand man bei Messungen mit einem Photomultiplier zu größeren Wellenzahlen hin zwei weitere, ineinander laufende Bandensysteme, die in diesem Kapitel behandelt werden sollen.



**Abb. 83:** Übersichtsspektrum der Übergänge  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  und  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  (■), mit einer Auflösung von  $2.0 \text{ cm}^{-1}$ , mit dem auslaufenden Übergang  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  (◆), aufgenommen mit einem Photomultiplier.

Man erhielt bei der Schwingungsanalyse für den unteren Zustand die Konstanten des Zustands  $X_1^{3/2}$ , so daß es sich hier tatsächlich um den Übergang  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  handeln muß. Insgesamt 24 Banden wurden zur Bestimmung der Konstanten herangezogen, deren Abweichungen aus Tab. 95 zu entnehmen sind. Die Standardabweichung des Fits beträgt  $0.63 \text{ cm}^{-1}$ .

Die vergleichsweise schlechte Standardabweichung bei beiden vom  $B^{1/2}$ -Zustand ausgehenden Übergängen liegt in der Tatsache begründet, daß bei der 40-fach schlechteren Auflösung die Bandenköpfe der einzelnen Isotope nicht mehr sauber getrennt vorliegen und damit die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Lage der Bandenköpfe zwangsläufig zunehmen. Daher kann keine nach Isotopen getrennte Analyse erfolgen.

**Tab. 95:** Bandenköpfe des Übergangs  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0–1	20852.67(–27) <sup>a</sup>	2–0	22217.53(35)	5–0	23310.52(21)
0–2	20247.58(–68)	2–1	21606.31(–39)	5–1	22698.83(–100)
0–3	19650.15(75)	2–2	21001.62(–40)	5–2	22096.14(98)
0–5	18468.52(–57)	3–0	22587.08(52)	6–0	23664.61(–9)
1–0	21843.66(86)	3–1	21975.55(–52)	6–2	22450.47(93)
1–1	21231.99(–33)	4–0	22949.92(–102)	7–0	24013.69(–39)
1–2	20628.24(60)	4–1	22339.97(–48)	7–2	22799.03(11)
1–3	20029.24(46)	4–3	21137.36(45)	8–1	23747.91(–7)

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Versuche zur Erhöhung der Auflösung scheiterten an niedrigen Intensitäten infolge der bei diesen hohen Wellenzahlen einzustellenden kleinen Blenden. Daher kam man über eine Auflösung von  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  nicht hinaus. Sie ermöglichte zwar, bei der starken Bande 2–1 eine grobe Struktur von drei Zweigen zu erkennen, für eine sichere Rotationsanalyse wiesen die Linien indes eine zu breite Form auf. Im Bereich von  $16500\text{--}20500 \text{ cm}^{-1}$  dominieren die auslaufenden Banden der Übergänge  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  sowie  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  das dazwischen liegende Bandensystem  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ , wie das untere Spektrum von Abb. 83 belegt. Die 11 zur Bestimmung der Schwingungskonstanten verwendeten Bandenköpfe des Übergangs  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  sind in Tab. 96 aufgelistet. Die Standardabweichung beträgt hier  $0.57 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tab. 96:** Bandenköpfe des Übergangs  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .

Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Bande	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1–1	17037.65(29) <sup>a</sup>	3–0	18399.50(–43)	5–0	19125.62(95)
1–2	16425.08(–16)	3–1	17780.94(–89)	6–0	19479.20(–44)
2–0	18030.45(29)	4–0	18764.58(–19)	7–0	19829.60(–7)
2–1	17412.16(10)	4–1	18147.20(54)		

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten.

Die aus beiden Übergängen erhaltenen spektroskopischen Konstanten des  $B^{1/2}$ -Zustands sind in Tab. 97 aufgeführt. Bei beiden Berechnungen wurden die Konstanten des unteren Zustands festgehalten. Man erkennt eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende gute Übereinstimmung.

**Tab. 97:** Spektroskopische Konstanten des Zustands  $B^{1/2}$  aus Schwingungsanalysen.

	$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$N^a$	$\sigma^b$
aus $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$	21579.28(34) <sup>c</sup>	384.38(20)	2.500(24)	24	0.63
aus $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$	17395.45(86)	384.57(44)	2.467(500)	11	0.57

<sup>a</sup> Anzahl der im Fit verwendeten Bandenköpfe.

<sup>b</sup> Standardabweichung des Fits.

<sup>c</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

## 5.6 Übersicht der untersuchten Zustände und Übergänge

Wie schon beim  $\text{As}_2$  und  $\text{Sb}_2$  bietet sich zur Bestimmung hochgenauer Schwingungskonstanten aus Ergebnissen von Rotationsanalysen die Methode über die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte an, bei der die Differenzen von Bandenursprüngen benachbarter Schwingungsniveaus eines Zustands bei festgehaltenem anderen Zustand gemittelt werden, um auf diese Weise Fehler zu minimieren. Dank der großen Anzahl ausgewerteter Banden des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  gelangt man zu einer relativ hohen Zahl von  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten.

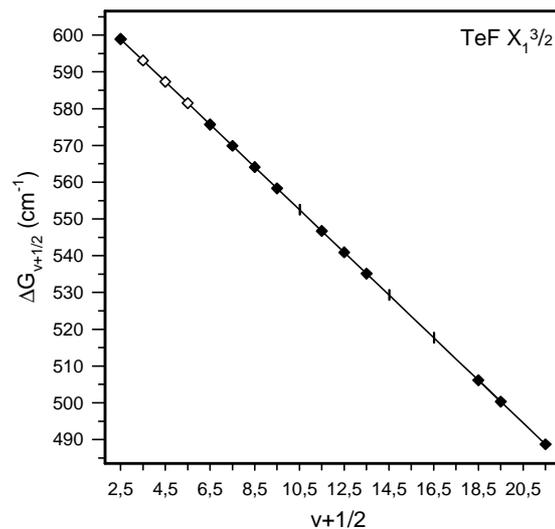
Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände  $X_1^{3/2}$  (Tab. 98 und Abb. 84) sowie  $X_2^{1/2}$  (Tab. 99 und Abb. 85) weisen eine sehr gute Linearität auf, wogegen die Werte im Zustand  $A_2^{3/2}$  bei höheren Schwingungsniveaus spürbare Abweichungen zeigen (Tab. 100 und Abb. 86).

**Tab. 98:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X_1^{3/2}$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2.5	598.910(15) <sup>a</sup>
3.5	593.103(5) <sup>b</sup>
4.5	587.303(2) <sup>b</sup>
5.5	581.493(-10) <sup>b</sup>
6.5	575.692(-14)
7.5	569.894(-15)
8.5	564.100(-11)
9.5	558.308(-6)
10.5	552.516(0)
11.5	546.722(3)
12.5	540.931(9)
13.5	535.136(12)
14.5	529.341(14)
15.5	
16.5	517.744(12)
17.5	
18.5	506.147(10)
19.5	500.342(2)
20.5	
21.5	488.718(-27)

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Abgeleitete Werte von Ziebarth [57] ( $\diamond$ ).

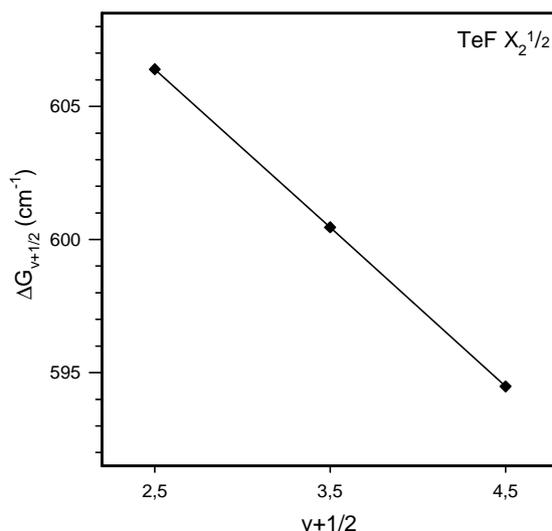


**Abb. 84:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X_1^{3/2}$ .

**Tab. 99:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X_2^{1/2}$ .

$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2.5	606.390(-7) <sup>a</sup>
3.5	600.461(14)
4.5	594.482(-7)

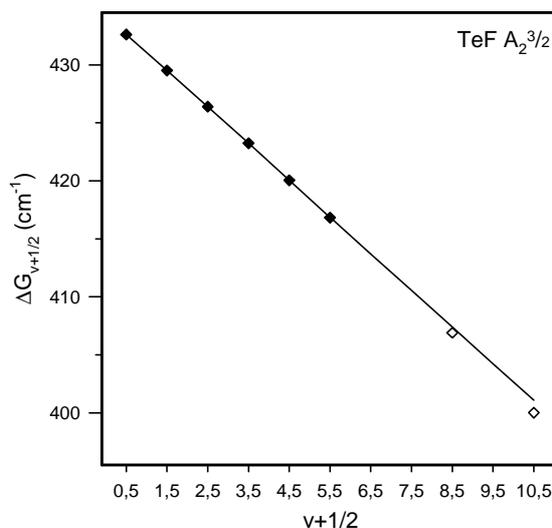
<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

**Abb. 85:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $X_2^{1/2}$ .**Tab. 100:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A_2^{3/2}$ .

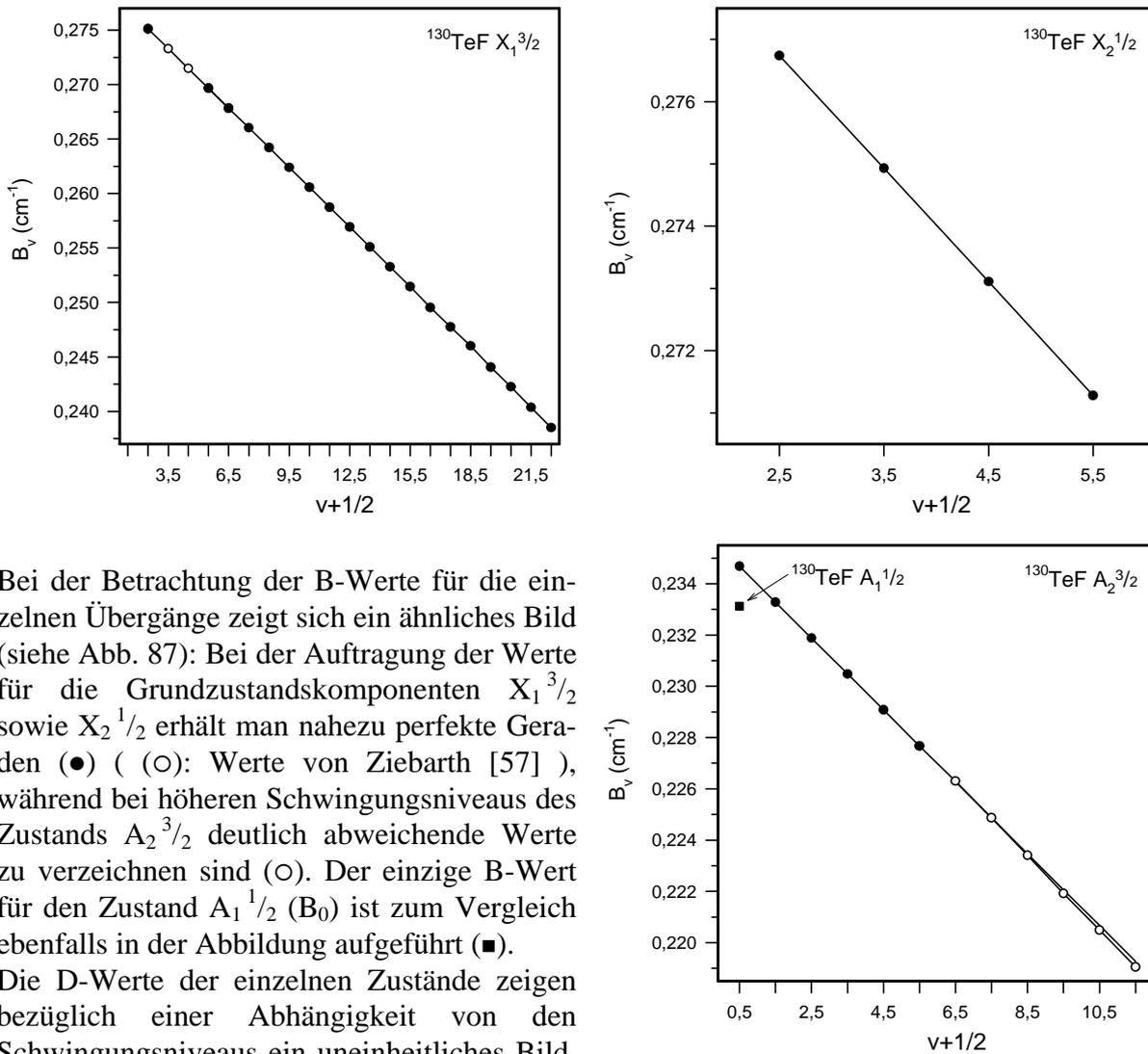
$v+1/2$	$\Delta G_{v+1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
0.5	432.616(-50) <sup>a</sup>
1.5	429.515(7)
2.5	426.390(41)
3.5	423.233(42)
4.5	420.045(13)
5.5	416.820(-54)
6.5	
7.5	
8.5	406.894(-504) <sup>b</sup>
9.5	
10.5	400.014(-1067) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Werten in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Herausgenommene Werte ( $\diamond$ ).

**Abb. 86:** Die  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands  $A_2^{3/2}$ .

Durch die Hinzunahme des Parameters  $\omega_e y_e$  zur Berechnung des  $A_2^{3/2}$ -Zustands würden zwar die Fehler und somit auch die Standardabweichung rund 50 % besser sein, jedoch lägen die übrigen Konstanten um bis zu 100 % weiter entfernt gegenüber den in Tab. 86 aus Schwingungsanalysen erhaltenen Daten.



Bei der Betrachtung der B-Werte für die einzelnen Übergänge zeigt sich ein ähnliches Bild (siehe Abb. 87): Bei der Auftragung der Werte für die Grundzustandskomponenten  $X_1^{3/2}$  sowie  $X_2^{1/2}$  erhält man nahezu perfekte Geraden (●) (○): Werte von Ziebarth [57]), während bei höheren Schwingungsniveaus des Zustands  $A_2^{3/2}$  deutlich abweichende Werte zu verzeichnen sind (○). Der einzige B-Wert für den Zustand  $A_1^{1/2}$  ( $B_0$ ) ist zum Vergleich ebenfalls in der Abbildung aufgeführt (■).

Die D-Werte der einzelnen Zustände zeigen bezüglich einer Abhängigkeit von den Schwingungsniveaus ein uneinheitliches Bild, so daß sich lediglich Wertebereiche eingrenzen lassen:

$X_1^{3/2}$  ( $0.234 \pm 0.007 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ),  
 $X_2^{1/2}$  ( $0.225 \pm 0.006 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ),  
 $A_1^{1/2}$  ( $0.266 \pm 0.006 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ )  
sowie  $A_2^{3/2}$  ( $0.273 \pm 0.007 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ).

**Abb. 87:** Die B-Werte der Zustände  $X_1^{3/2}$ ,  $X_2^{1/2}$  sowie  $A_2^{3/2}$ .

Umfassende Vergleiche von Schwingungs- und Rotationskonstanten mit Literaturdaten werden vor allem durch Lücken im Datenmaterial erschwert. So liegen vom Zustand  $A_1^{1/2}$  aus hochaufgelösten Messungen lediglich Werte für das Schwingungsniveau  $v=0$  vor, während man über niedrigaufgelöste Messungen nur den Parameter  $\omega_e$  berechnen kann. Damit bleibt beim Zustand  $A_1^{1/2}$  eine große Unsicherheit in den ermittelten Konstanten, und man muß versuchen, durch sinnvolles Abschätzen von Werten möglichst viele Lücken zu schließen. Darüber hinaus werden teilweise die Schwingungskonstanten aus Berechnungen unter Verwendung der Bandenköpfe mit solchen verglichen, bei denen Bandenursprünge zur Verfügung standen.

Die Werte der Schwingungskonstanten in Tab. 101 bis Tab. 104 basieren im wesentlichen auf Berechnungen mit den aus Rotationsanalysen erhaltenen Bandenursprüngen, sofern nichts anderes vermerkt ist.

**Tab. 101:** Schwingungskonstanten des Zustands  $X_1^{3/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit		Literaturwerte	
	$\Delta G_{v+1/2}^a$	Bandenursprünge <sup>b</sup>	$\Delta G_{v+1/2}$ [56]	theor. [103]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0	0	0	0
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	616.288(7) <sup>c</sup>	616.29(3)	616.324(5)	609.8
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2.8987(3)	2.899(2)	2.9023(5)	
$N^d$	17	24	5	
$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>e</sup>	0.048	0.054	0.005	

<sup>a</sup> Aus  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten berechnete Parameter.

<sup>b</sup> Aus dem Fit der Bandenursprünge.

<sup>c</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>d</sup> Anzahl der im Fit verwendeten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte bzw. Bandenursprünge.

<sup>e</sup> Standardabweichung des Fits.

Hält man in einem Schwingungsfit der Bandenursprünge die abgeschätzten Werte für  $\omega_e$  ( $432 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\omega_e x_e$  ( $1.5 \text{ cm}^{-1}$ ) des Zustands  $A_1^{1/2}$  konstant, so ergeben sich die in Tab. 102 gezeigten Konstanten.

**Tab. 102:** Schwingungskonstanten des Zustands  $X_2^{1/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit		Literaturwerte	
	$\Delta G_{v+1/2}^a$	Bandenursprünge <sup>b</sup>	Bandenköpfe <sup>b</sup> [57]	theor. [103]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			4183.13(2)	4215
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	624.279(50) <sup>c</sup>	624.28(4)	623.94(2)	615.6
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2.9790(61)	2.979(5)	2.938(4)	
$N^d$	3	4	4	
$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>e</sup>	0.017	0.009	0.009	

<sup>a</sup> Aus  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten berechnete Parameter.

<sup>b</sup> Aus dem Fit der Bandenursprünge bzw. der Bandenköpfe.

<sup>c</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>d</sup> Anzahl der im Fit verwendeten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte, Bandenköpfe bzw. Bandenursprünge.

<sup>e</sup> Standardabweichung des Fits.

Vom Zustand  $A_1^{1/2}$  lassen sich die Konstanten nur anhand der Ergebnisse für den Zustand  $A_2^{3/2}$  abschätzen. Sie sind in Tab. 103 notiert.

**Tab. 103:** Schwingungskonstanten des Zustands  $A_1^{1/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit <sup>a</sup>	Literaturwerte [103]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		12209
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	432.0(5) <sup>b</sup>	426.9
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1.50(5)	

<sup>a</sup> Abgeschätzte Werte.

<sup>b</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

Tab. 104 zeigt die Schwingungskonstanten des Zustands  $A_2^{3/2}$ .

**Tab. 104:** Schwingungskonstanten des Zustands  $A_2^{3/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit		Literaturwerte	
	$\Delta G_{v+1/2}^a$	Bandenursprünge <sup>b</sup>	Bandenköpfe <sup>b</sup> [57]	theor. [103]
$T_e$ [cm <sup>-1</sup> ]		14159.56(8)	14161.11(7)	13075
$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	435.825(44) <sup>c</sup>	435.90(4)	435.76(3)	436.6
$\omega_e x_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	1.5792(57)	1.588(6)	1.590(4)	
$N^d$	6	24	23	
$\sigma$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>e</sup>	0.095	0.054	0.047	

<sup>a</sup> Aus  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werten berechnete Parameter.

<sup>b</sup> Aus dem Fit der Bandenursprünge bzw. der Bandenköpfe.

<sup>c</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>d</sup> Anzahl der im Fit verwendeten  $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte, Bandenköpfe bzw. Bandenursprünge.

<sup>e</sup> Standardabweichung des Fits.

Die teilweise recht großen Standardabweichungen sind auf die Ungenauigkeiten zurückzuführen, die durch Verwendung von Linienpositionen auftreten, die nur unter Vakuum gemessen worden waren, aber nicht gesondert an geeichten Linien kalibriert wurden. Auf die Konstanten selbst ist der Einfluß der Kalibrierung gering, lediglich die Lage der Bandenursprünge und die sich daraus ergebenden Berechnungen sind stärker betroffen.

**Tab. 105:** Rotationskonstanten der Zustände  $X_1^{3/2}$  und  $X_2^{1/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit	Lit. [56]	Lit. [103]
	$X_1^{3/2}$		
$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.27975000(2895) <sup>a</sup>	0.27875(2)	0.2741
$\alpha_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.00182919(199)		
$D_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$0.234(7) \cdot 10^{-6}$	$0.2311(7) \cdot 10^{-6}$	
$p_v$ [cm <sup>-1</sup> ]			
$r_e$ [cm]	$1.90675 \cdot 10^{-8}$		$1.928 \cdot 10^{-8}$
$X_2^{1/2}$			
$B_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.28129500(1466)	0.280367(2)	0.2757
$\alpha_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.00182000(316)		
$D_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$0.225(6) \cdot 10^{-6}$	$0.2295(7) \cdot 10^{-6}$	
$p_v$ [cm <sup>-1</sup> ]	0.044(7)	0.046982(7)	
$r_e$ [cm]	$1.90155 \cdot 10^{-8}$		$1.923 \cdot 10^{-8}$

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

Tab. 105 und Tab. 106 vergleichen die Rotationskonstanten der vier untersuchten Zustände mit experimentellen Werten von Ziebarth et al. [56]+[57] und theoretischen Daten von Bunker [103].

**Tab. 106:** Rotationskonstanten der Zustände  $A_1^{1/2}$  und  $A_2^{3/2}$  für  $^{130}\text{TeF}$ .

	diese Arbeit	Lit. [56], [57]	Lit. [103]
$A_1^{1/2}$			
$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			0.2325
$B_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.23312(10)		
$\alpha_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-		
$D_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$0.266(6) \cdot 10^{-6}$		
$p_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.916(7)		
$r_e$ [cm]	$2.08876 \cdot 10^{-8}$ ( $r_0$ )		$2.0938 \cdot 10^{-8}$
$A_2^{3/2}$			
$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.23538262(329)		0.2340
$B_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.234675(8)	0.234673(13)	
$\alpha_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.00140143(83)		
$D_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$0.273(7) \cdot 10^{-6}$	$0.274(6) \cdot 10^{-6}$	
$p_v$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	<sup>b</sup>	$2.18(15) \cdot 10^{-7}$ ( $p_0$ )	
$r_e$ [cm]	$2.07870 \cdot 10^{-8}$		$2.0872 \cdot 10^{-8}$

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

<sup>b</sup> Variabel, siehe Tab. 89 bzw. Abb. 80.

Die Schwingungs- und Rotationsanalysen zeigen eine große Übereinstimmung zu den bisher bekannten experimentellen Literaturdaten von Ziebarth et al. [56]+[57], die ursprünglich als Basis für die Auswertungen in dieser Arbeit dienten und sich, wie sich im Falle der Rotationsbanden des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  zeigt, problemlos in die Berechnungen einbinden lassen. Die von Buenker berechneten Werte für  $\omega_e$ ,  $B_e$  und  $r_e$  liegen mit Abweichungen um ein Prozent erstaunlich nah an den experimentellen Ergebnissen und bestätigen diese damit in nachdrücklicher Weise.

**Tab. 107:** Schwingungskonstanten des Zustands  $B^{1/2}$  für TeF.

	diese Arbeit	Literaturwerte [103]
$T_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	21579.28(34) <sup>a</sup>	23041
$\omega_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	384.47(30)	315.99
$\omega_e x_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2.486(50)	

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

Mangels hochaufgelöster Messungen im Bereich oberhalb von  $15000 \text{ cm}^{-1}$  stehen zur Beschreibung des Zustands  $B^{1/2}$  nur die bereits aus Tab. 97 bekannten Schwingungskonstanten zur Verfügung, die in Tab. 107 mit den theoretischen Daten von Buenker [103] verglichen werden. Diese Werte weichen zwar in erheblichem Maße von den gemessenen ab, stellen aber lediglich ein Zwischenergebnis hinsichtlich der noch nicht abgeschlossenen theoretischen Berechnungen dar.

Einen interessanten und wichtigen Aspekt stellt die korrekte Bezeichnung des aufgespaltenen Zustands A dar, nachdem theoretische Berechnungen von Buenker [103] ergeben haben, daß statt eines  ${}^2\Pi$  die Beschreibung als  ${}^4\Sigma$  korrekter ist. Aus den Ergebnissen der Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie ist die Beantwortung der Frage nicht möglich, daher sind Lebensdauermessungen am Zustand A mittels LIF erforderlich. Über sie ist man in der Lage, zwischen spinerlaubten und spinverbotenen Übergängen zu differenzieren. Sollte nun bei den Experimenten für den Zustand A eine Lebensdauer größer als  $10\ \mu\text{s}$  festgestellt werden, wäre dies ein starker Hinweis auf einen spinverbotenen Übergang, also im aktuellen Fall eines Übergangs  ${}^4\Sigma_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ . Entsprechende Experimente wurden in unserem Arbeitskreis von Gielen et al. mit dem Resultat durchgeführt daß es sich bei dem als  ${}^2\Pi$  bezeichneten Zustand A tatsächlich um einen  ${}^4\Sigma$ -Zustand handeln muß, da für ihn eine Lebensdauer von  $44 \pm 3\ \mu\text{s}$  ermittelt wurde [104].

Für die bis dato durchgeführten Rotationsanalysen stellt dieser Sachverhalt kein Problem dar, da bei der Betrachtung im Fall c ebenfalls eine Aufspaltung in eine  ${}^1/2$ - sowie eine  ${}^3/2$ -Komponente zu erwarten ist und sich somit die Formalismen nicht unterscheiden.

Die Berechnung der Lebensdauern aller denkbaren Übergänge bietet die Möglichkeit zu einer gezielten Voraussage über deren Auftreten in Spektren. Daß in der Literatur vielfach Signale den Senkrecht-Übergängen  $A_1\ {}^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1\ {}^2\Pi_{3/2}$  sowie  $A_2\ {}^2\Pi_{3/2} \rightarrow X_2\ {}^2\Pi_{1/2}$  zugesprochen wurden, diese aber in den Fourier-Spektren nicht zu finden waren, wirft die generelle Frage nach deren Übergangswahrscheinlichkeiten auf.

**Tab. 108:** Lebensdauern  $\tau$  für TeF in [ $\mu\text{s}$ ].

Übergang	exp. [104]	theor. [103]
$X_2\ {}^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1\ {}^2\Pi_{3/2}$		8167
$A_1\ {}^4\Sigma_{1/2} \rightarrow X_2\ {}^2\Pi_{1/2}$		2283
$A_2\ {}^4\Sigma_{3/2} \rightarrow X_1\ {}^2\Pi_{3/2}$	44(3)	218
$A_2\ {}^4\Sigma_{3/2} \rightarrow X_2\ {}^2\Pi_{1/2}$		48900
$A_1\ {}^4\Sigma_{1/2} \rightarrow X_1\ {}^2\Pi_{3/2}$		8124

<sup>a</sup>Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abweichungen in der letzten Stelle.

Wie Tab. 108 zeigt, besitzen die Senkrecht-Übergänge deutlich längere Lebensdauern als die in den Spektren beobachteten Parallel-Übergänge, so daß sie mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht anzuregen sind. Die ermittelten Werte dokumentieren lediglich einen Zwischenstand innerhalb der theoretischen Berechnung, deren endgültige Ergebnisse möglicherweise geringfügig abweichen können.

Allerdings liegt der berechnete Wert für die Lebensdauer des Zustands  $A\ {}^3/2$  etwa fünf Mal höher als der gemessene Wert, wie Tab. 108 verdeutlicht. Daß sowohl der berechnete als auch der gemessene Wert die zuvor gemachten Überlegungen bestätigen, ist trotz der großen Abweichung eine erfreuliche Tatsache. Ebenso gilt es zu bedenken, daß die Energie eines Übergangs mit der dritten Potenz in (Gl. 2) eingeht, was den Zahlenwert von  $A_{UL}$  - und damit auch von  $\tau$  - erheblich beeinflusst.

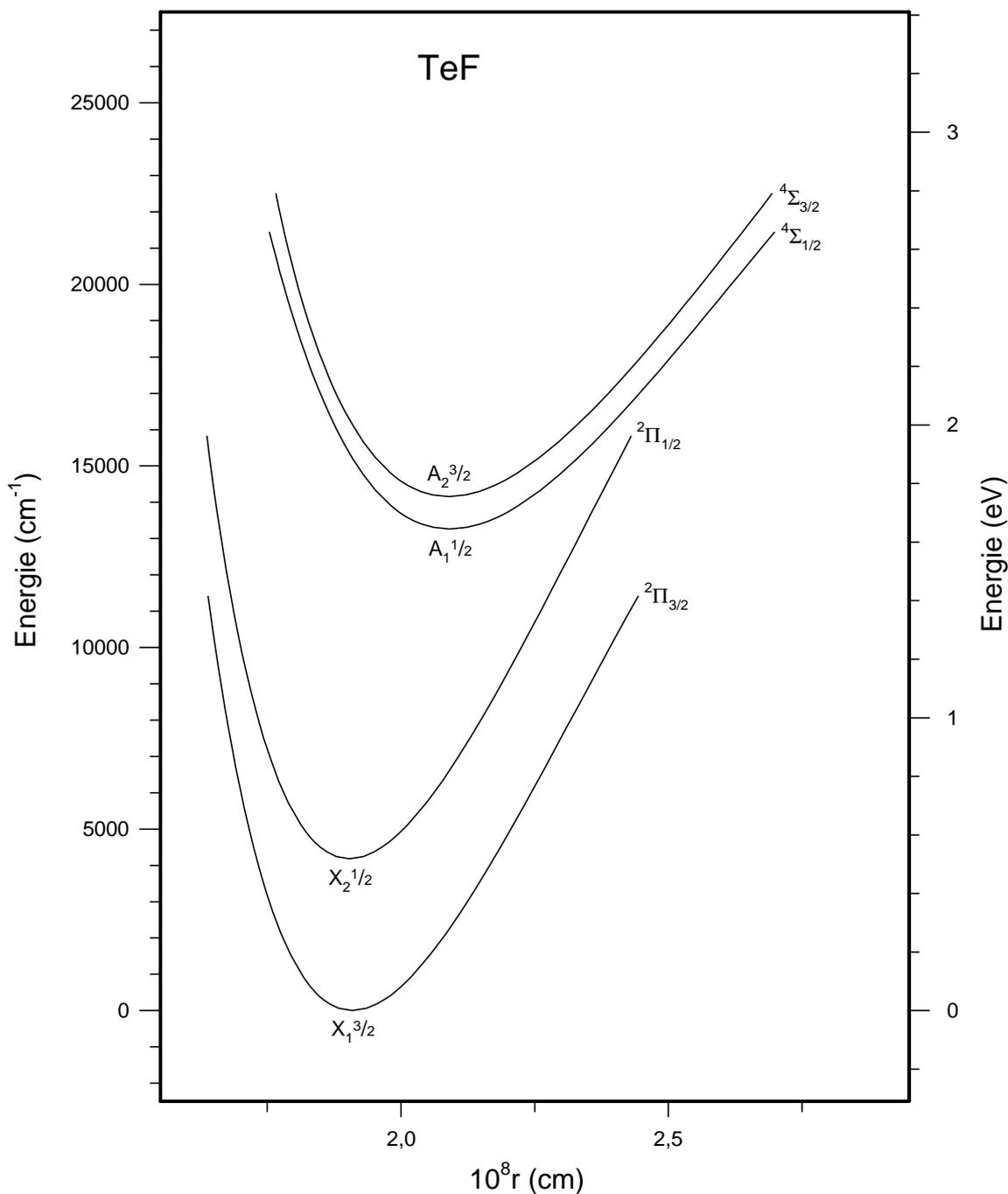


Abb. 88: Berechnete RKR-Potentialkurven aller hochaufgelöst untersuchten Zustände des  $^{130}\text{TeF}$ .

In Abb. 88 sind die Potentialkurven der vier hochaufgelöst analysierten Zustände des  $^{130}\text{TeF}$  eingezeichnet. Vergleicht man die Lage der Kurven in der Nähe des Gleichgewichtsabstands mit denen, die aus theoretischen Berechnungen resultieren und in Abb. 89 auf der Abszisse den Kernabstand in atomaren Einheiten ( $1 \text{ a. u.} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ) aufgetragen haben, so ähneln sie sich sehr stark und unterstreichen erneut die hohe Zuverlässigkeit und Präzision bei der Ermittlung der theoretischen und experimentellen spektroskopischen Daten.

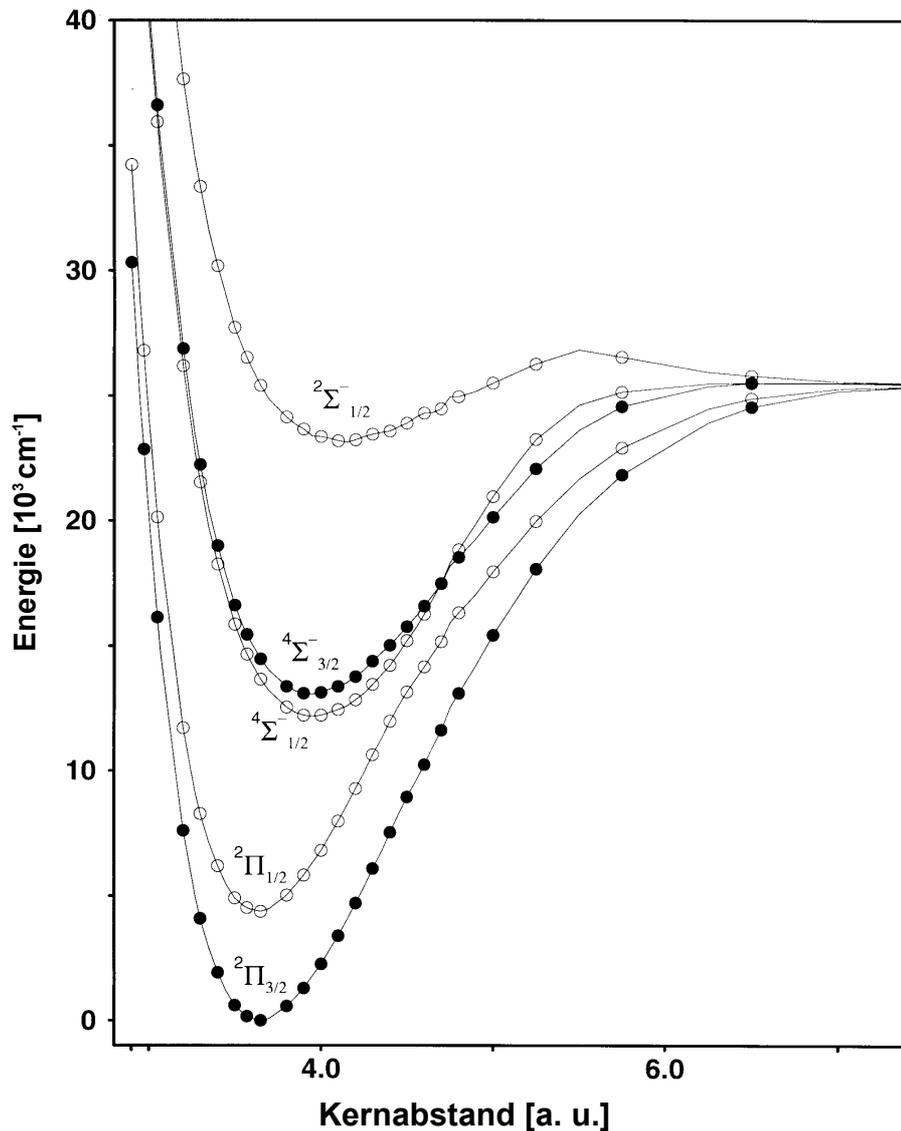


Abb. 89: Berechnete Potentialkurven des TeF [103].

Abb. 90 liefert eine Übersicht aller in dieser Arbeit untersuchten tiefliegenden Zustände und Übergänge des TeF, wobei der Feinstrukturübergang zwischen den beiden Grundzustandskomponenten bereits von Ziebarth et al. [56] ausführlich behandelt worden ist.

Die von Buenker [103] ermittelten Symmetrien zur Bezeichnung der  $\Sigma$ -Zustände ( $A_1$   $4\Sigma^-_{1/2}$ ,  $A_2$   $4\Sigma^-_{3/2}$ ,  $B$   $2\Sigma^-_{1/2}$ ) werden in dieser Arbeit bewußt nicht übernommen, da sich eine eindeutige Klassifizierung gerade beim Auftreten kleiner Aufspaltungskonstanten als sehr kompliziert darstellt und sicherlich den hier gesteckten Rahmen sprengen würde.

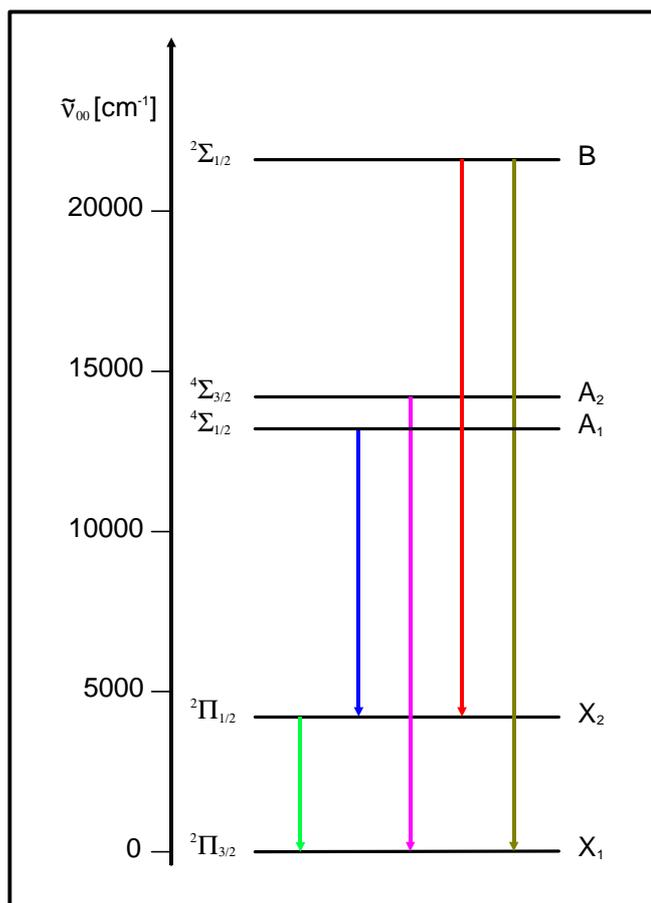


Abb. 90: Die untersuchten tiefliegenden Zustände und Übergänge des TeF.

Bei der Betrachtung der theoretischen Werte fällt auf, daß die Aufspaltung der jeweiligen Zustände bemerkenswert gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt: So liegen die Werte für den Grundzustand mit  $4215 \text{ cm}^{-1}$  (ber.) zu  $4183 \text{ cm}^{-1}$  (exp.) bzw. für den angeregten Zustand mit  $866 \text{ cm}^{-1}$  (ber.) zu  $906 \text{ cm}^{-1}$  (exp.) nah beieinander. Insgesamt ist der Zustand A in den Berechnungen jedoch rund  $1100 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrig angesetzt.

Tab. 109 stellt noch einmal die Zuordnung des  $^{130}\text{TeF}$  in der Literatur den Ergebnissen dieser Arbeit gegenüber.

Die über einen Zeitraum von 20 Jahren vorgestellten unterschiedlichen Vorschläge zur Zuordnung der  $B^{1/2} \rightarrow X_r$ -Übergänge verdeutlichen einmal mehr die Schwierigkeiten, bei diffusen Bandenköpfen zu einer klaren und eindeutigen Zuordnung zu gelangen.

Tab. 109: Vergleich der  $T_e$ -Werte und Zuordnungen des  $^{130}\text{TeF}$  aus Schwingungsanalysen (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

diese Arbeit	theor. [103]	exp. [56]+[57]	exp. [58]	exp. [100]	exp. [98]
17395.45(86) <sup>a</sup> $B^2\Sigma_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$			22115.9(75) $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	22358(30) $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	21612(20) $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$
21579.28(54) $B^2\Sigma_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$			21617.5(47) $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$	21827(30) $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$	21218(20) $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$
				14966(10) $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$	
			14432.9(74) $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	14435(6) $A^2\Pi_{1/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	
14160.85(11) $A_2^4\Sigma_{3/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$	13075 $A_2^4\Sigma_{3/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$	14161.11(7) $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$	14176.9(40) $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$	14057(6) $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$	
				13528(10) $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{1/2}$	
9079.22(19) $A_1^4\Sigma_{1/2} \rightarrow X_2^2\Pi_{1/2}$	7994 $A_1^4\Sigma_{1/2} \rightarrow X_2^2\Pi_{1/2}$				
		4215 $X_2^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$	4183.13(2) $X_2^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$		

<sup>a</sup> Die Zahlen in den Klammern bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter.

## 6 Zusammenfassung

Mittels hochauflösender Fourier-Transform-Infrarot-Emissionsspektroskopie wurden tiefliegende elektronische Anregungszustände der mittelschweren zweiatomigen Radikale  $\text{As}_2$ ,  $\text{Sb}_2$  und  $\text{TeF}$  untersucht. Dabei lag das Interesse vor allem bei den Emissionen nicht voll erlaubter Übergänge wie beispielsweise der  ${}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ - bzw.  $(1_u) \rightarrow (0_g^+)$ -Übergänge bei den Stickstoff-Homologen. Dieses besondere Interesse an der genauen Analyse der  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustände liegt in ihrem metastabilen Charakter begründet, der sich in relativ hohen Lebensdauern äußert und damit die Teilchen potentiell für eine Vielzahl chemischer und physikalischer Prozesse nutzbar macht.

Die Bildung und Anregung der Teilchen erfolgte in einem Strömungssystem entweder durch eine Hochspannungsentladung des Metaldampfs, durch reine Chemilumineszenz aus der Bildung der zu untersuchenden Radikale oder durch sogenannte E-E-Energieübertragungsreaktionen (Austausch von elektronischer Energie) mit angeregtem Sauerstoff ( ${}^1\Delta_g$ ).

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag zweifellos beim  $\text{As}_2$ , dessen exponierte Lage in der Mitte der V. Hauptgruppe generell die interessante Frage aufwirft, nach welchem Formalismus die beobachteten Emissionen dieses mittelschweren Radikals am besten auszuwerten sind: Nach dem Hundschen Kopplungsfall b oder c. Dabei weisen die Intensitätsverhältnisse der Übergänge eindeutig in Richtung des Falls c. Als Beispiel seien die Übergänge  $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$  und  $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$  genannt, bei denen man bei der Betrachtung nach Fall b einen Übergang mit fünf Zweigen ähnlicher Intensität erwartet, was eben nicht der Realität entspricht (Abb. 16).

Auslöser für die intensiven Untersuchungen am  $\text{As}_2$  waren beobachtete Emissionen im Infrarot-Bereich, die sich anhand der bis dahin bekannten Daten nicht erklären ließen. Die systematische Analyse aller Emissionen im Bereich von  $3000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$  mittels FT-IR-Spektroskopie ermöglichte die Gewinnung einer Vielzahl an hochgenauen Schwingungs- und Rotationskonstanten sämtlicher niedrigliegender Zustände.

Beim  $\text{Sb}_2$  konnte neben der erstmaligen Aufnahme von niedrig aufgelösten Fourier-Transform-Spektren der bekannten Übergänge  $A 1_u ({}^3\Delta_u) \rightarrow X 0_g^+ ({}^1\Sigma_g^+)$  und  $B 0_u^+ ({}^3\Sigma_u^-) \rightarrow X 0_g^+ ({}^1\Sigma_g^+)$  das  $0^\pm \rightarrow 1^\pm$ -System des Übergangs  $C {}^3\Pi_g \rightarrow a {}^3\Sigma_u^+$  gefunden werden, dessen Signale stark von Banden des Übergangs  $a_1 1_u ({}^3\Sigma_u^+) \rightarrow X 0_g^+ ({}^1\Sigma_g^+)$  überlagert wurden. Die hochaufgelöste Messung einer einzelnen Bande des Übergangs  $a_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$  erlaubte erstmals die Bestimmung von Rotationskonstanten des  $a_1 1_u$ -Zustands. Im infraroten Bereich fand man den Übergang  $C 0_g^\pm ({}^3\Pi_g) \rightarrow A 1_u ({}^3\Delta_u)$  sowie noch weitere Banden, deren Zuordnung noch nicht abgeschlossen ist. Bei einigen dieser Banden war die Wahl des Trägergases von entscheidender Bedeutung.

Somit resultierten aus den Messungen viele wertvolle Informationen bezüglich der tiefliegenden Zustände beim  $\text{As}_2$  und  $\text{Sb}_2$ , die die Möglichkeit eines umfassenden Vergleichs der entsprechenden elektronischen Zustände aller Homologen eröffneten.

Beim TeF konnte der postulierte Übergang  $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  gefunden und zugeordnet werden. Darüber hinaus gelang die Anregung hoher Schwingungsniveaus des Übergangs  $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , so daß sich die Genauigkeit der aus dem Übergang resultierenden, bereits von Ziebarth [57] ermittelten Schwingungs- und Rotationskonstanten noch erhöhen ließ. Anhand dieser Informationen ließen sich die vier Zustände  $X_1^{3/2}$ ,  $X_2^{1/2}$ ,  $A_1^{1/2}$  und  $A_2^{3/2}$  vollständig charakterisieren bzw. die fehlenden Werte ableiten. Aus der Kenntnis der Grundzustandskomponenten  $X_1^{3/2}$  und  $X_2^{1/2}$  wurde eine eindeutige Zuordnung des Zustands  $B^{1/2}$  aus den Übergängen  $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$  und  $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$  ermöglicht. Mangels isotopenreinen Tellurmetalls ließen sich die schwachen Emissionen aus dem Zustand  $B^{1/2}$  nicht hochaufgelöst messen, so daß keine Rotationskonstanten verfügbar sind. Die bereits von Ziebarth [57] beobachtete, für  $^{3/2} \rightarrow ^{3/2}$ -Übergänge ungewöhnlich hohe  $\Lambda$ -Aufspaltung des  $A_2^{3/2}$ -Zustands, wie sie in Abb. 78 sichtbar war, wurde für verschiedene Schwingungsniveaus bestimmt. Aus der Einbeziehung theoretischer Daten [103] sowie LIF-Messungen [104] ergab sich die Benennung des Zustands A als  $^4\Sigma$ .

## 7 Ausblick

Nach der detaillierten Analyse der homonuklearen Diradikale der V. Hauptgruppe bietet sich eine Ausdehnung der Untersuchungen auf die heteronuklearen Teilchen PN, AsN, AsP, AsSb, SbN und SbP an, von denen in der Literatur insgesamt noch wenig bekannt ist [105]–[121]: Während von den meisten Verbindungen lediglich höherliegende Zustände ( $^1\Pi_g$ ) gefunden wurden, ergaben die Experimente von Rasanen et al. in einer Neon-Matrix erfreulicherweise eine Reihe von Konstanten für die Moleküle AsP und SbP [122]. Theoretische Daten von Toscano et al. [19] liefern hierzu grobe Anhaltspunkte zur Lage ausgewählter Zustände. Allerdings liegen die Zustände insbesondere von PN und AsN bereits weit im UV-Bereich und sind somit außerhalb des mit dem Germaniumdetektor zu erfassenden Energiebereichs des nahen Infrarots.

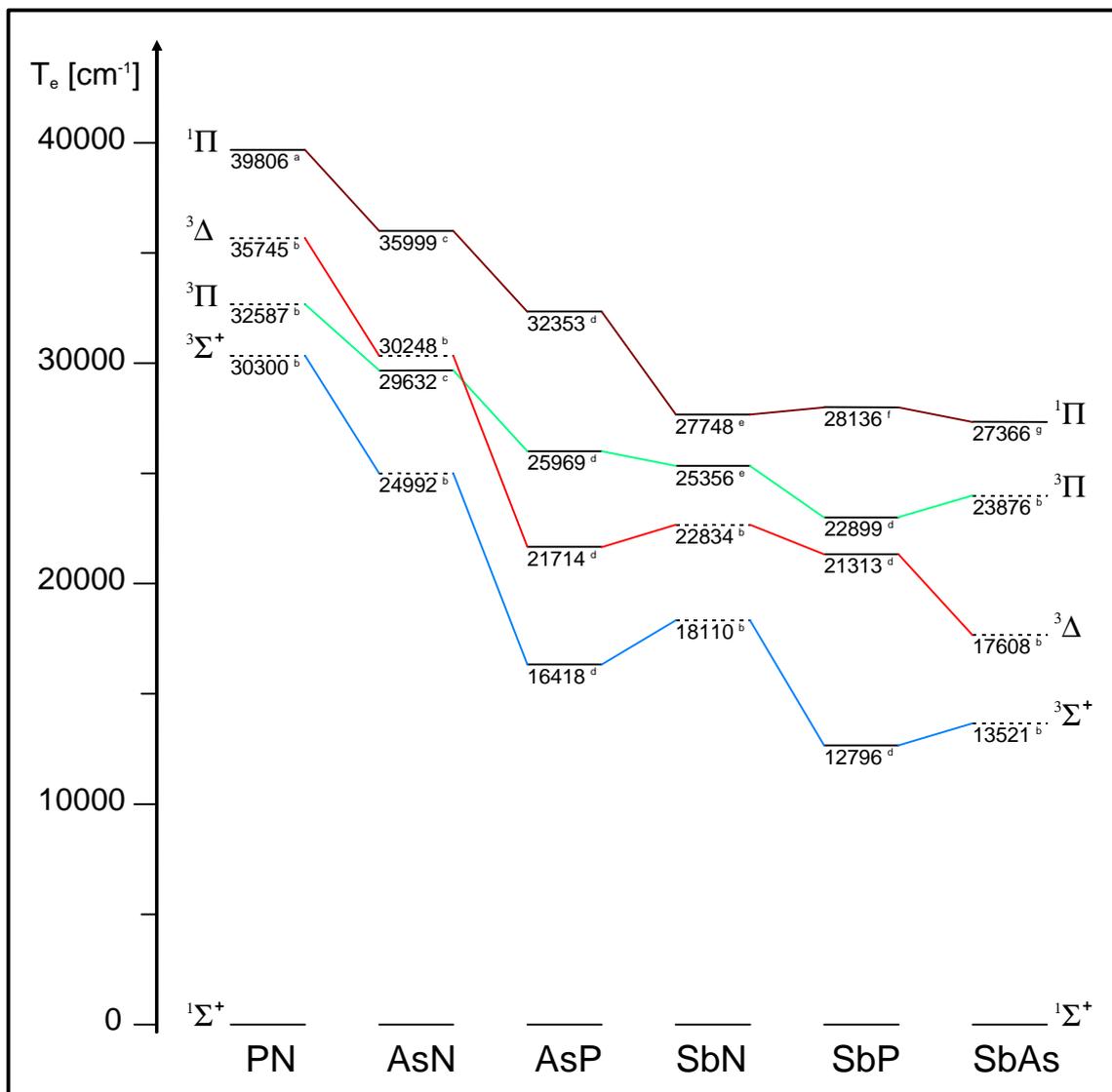


Abb. 91: Die tiefliegenden Zustände der heteronuklearen V-V-Dimeren.

<sup>a</sup> Ghosh et al. [107], <sup>b</sup> Toscano et al. [19], <sup>c</sup> Perdigon et al. [115], <sup>d</sup> Rasanen et al. [122],

<sup>e</sup> Jenouvrier et al. [119], <sup>f</sup> Yee et al. [120], <sup>g</sup> Yee et al. [117].

Abb. 91 zeigt eine Zusammenstellung der tiefliegenden Zustände aller bismutfreien heteronuklearen Diradikale der V. Hauptgruppe. Dabei beziehen sich die gestrichelt eingezeichneten Energieniveaus auf theoretisch berechnete Werte.

Erste Versuche zur Messung von AsSb mit zwei gegenüberliegend angeordneten Einlaßsystemen a zum Schmelzen der Metalle schlugen fehl, stattdessen konnte man lediglich die Emissionen der homonuklearen Spezies As<sub>2</sub> und Sb<sub>2</sub> nebeneinander beobachten. Variationen der Trägergasströme veränderten nur die Signalintensität der jeweiligen Übergänge, aber führten leider nicht zum erwarteten heteronuklearen Radikal AsSb. Zu dessen Darstellung sollte daher auf die von Yee et al. [117] beschriebene Methode aus AsCl<sub>3</sub> und SbCl<sub>5</sub> zurückgegriffen werden.

Bereits in unserer Arbeitsgruppe von Shestakov durchgeführte LIF-Messungen an den Molekülen SbN und SbP befinden sich noch in einer frühen Phase der Auswertung [123] und sollten daher auch rasch mittels Fourier-Transform-Spektroskopie ergänzt werden.

Neben den rein spektroskopisch bedeutsamen Ergebnissen dieser Arbeit stellt sich auch die Frage nach kinetischen Eigenschaften der untersuchten tiefliegenden Zustände. Diese zielt in zwei verschiedene Richtungen: Zum einen interessiert die Stabilität der Teilchen gegenüber Stößen mit Edelgasen und weiteren Quenchgasen, deren Untersuchung mittels Experiment nur über LIF- bzw. Lebensdauer-Messungen zu leisten ist. Zum anderen bieten sich gezielte Experimente wie beispielsweise Photolyse-Messungen zum Verständnis des Bildungsmechanismus der angeregten Teilchen an.

Die in Kap. 4.3 behandelte, nach wie vor ungeklärte energetische Reihenfolge der  $\Omega$ -Komponenten des Zustands  $e^3\Delta_u$  soll nachfolgend noch einmal aufgegriffen und diskutiert werden. Anhand eines  $^3\Delta$ -Zustands beschreiben Rasanen et al. [122] detailliert den möglichen

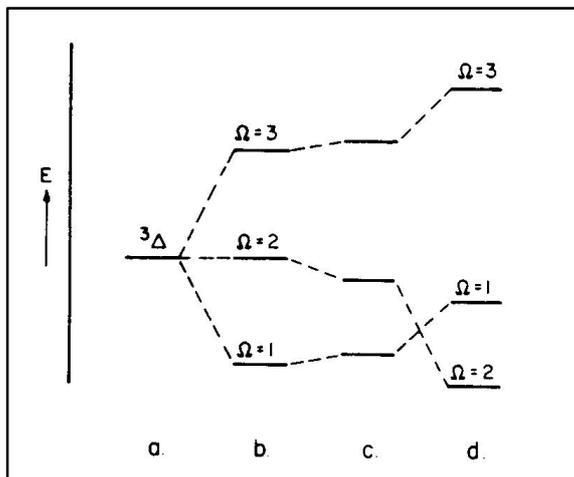


Abb. 92: Aufspaltung eines  $^3\Delta$ -Zustands nach [122].

- keine Spin-Bahn-Wechselwirkung
- schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung
- Spin-Bahn-Wechselwirkung 2. Ordnung
- starke Spin-Bahn-Wechselwirkung

Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die relative Lage der  $\Omega$ -Komponenten, wie sich in Abb. 92 verfolgen läßt:

Während der  $^3\Delta$ -Zustand (a.) unter dem Einfluß schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung in drei äquidistante  $\Omega$ -Komponenten aufspaltet (b.), so bewirkt die Spin-Bahn-Wechselwirkung 2. Ordnung ein weiteres Ansteigen der  $\Omega = 3$ -Komponente und eine Annäherung der übrigen Komponenten (c.). Im Falle einer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung kann es sogar zu einer Vertauschung der Lage der beiden unteren Komponenten kommen, wobei die  $\Omega = 3$ -Komponente weiter angehoben wird (d.).

Diese Überlegungen gilt es in der Zukunft an den in dieser Arbeit vorliegenden Molekülen auch experimentell zu verifizieren.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] H. H. WASSERMAN, AND R. W. MURRAY  
Organic Chemistry, A series of monographs, Vol. 40,  
Singlet Oxygen (Academic Press, New York, 1979)
- [2] O. SHESTAKOV, AND E. H. FINK  
The  $a^3\Sigma^+(a_11)-X^1\Sigma^+(X0^+)$  transition of BiN  
*Chem. Phys. Lett.* **211**, 473-477 (1993)
- [3] R. BREIDOHHR, K. D. SETZER, O. SHESTAKOV, E. H. FINK, AND W. ZYRNICKI  
The  $a^3\Sigma_u^+(a_11_u)-X^1\Sigma_g^+(X0_g^+)$  Transition of Bi<sub>2</sub>  
*J. Mol. Spectrosc.* **166**, 251-263 (1994)
- [4] R. BREIDOHHR, K. D. SETZER, O. SHESTAKOV, E. H. FINK, AND W. ZYRNICKI  
Near-Infrared Electronic Transitions of BiN  
*J. Mol. Spectrosc.* **166**, 471-485 (1994)
- [5] R. BREIDOHHR, O. SHESTAKOV, AND E. H. FINK  
The  $a^3\Sigma^+(a_11)-X^1\Sigma^+(X0^+)$  Transitions of BiP, BiAs, and BiSb  
*J. Mol. Spectrosc.* **168**, 126-135 (1994)
- [6] R. BREIDOHHR, O. SHESTAKOV, AND E. H. FINK  
The  $a^3\Sigma_u^+(a_11_u)-X^1\Sigma_g^+(X0_g^+)$  transition of Sb<sub>2</sub>  
*Chem. Phys. Lett.* **218**, 13-16 (1994)
- [7] R. BREIDOHHR, O. SHESTAKOV, K. D. SETZER, AND E. H. FINK  
High-Resolution Study of the  $a^3\Sigma^+(a_11)-X^1\Sigma^+(X0^+)$  Transitions of BiP and BiAs  
*J. Mol. Spectrosc.* **172**, 369-377 (1995)
- [8] R. E. MILLER  
High-Resolution Emission Vegard-Kaplan Bands of Nitrogen  
*J. Chem. Phys.* **43**, 1695-1701 (1965)
- [9] D. E. SHEMANSKY, AND N. P. CARLETON  
Lifetime of the N<sub>2</sub> Vegard-Kaplan System  
*J. Chem. Phys.* **51**, 682-688 (1969)
- [10] D. E. SHEMANSKY  
N<sub>2</sub> Vegard-Kaplan System in Absorption  
*J. Chem. Phys.* **51**, 689-700 (1969)
- [11] S. MROZOWSKI, AND C. SANTARAM  
Electronic Spectra of P<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>, and Sb<sub>2</sub> Molecules  
*J. Opt. Soc. Am.* **57**, 522-530 (1967)
- [12] P. PERDIGON, AND J. D'INCAN  
Le spectre électronique de la molécule As<sub>2</sub>  
*Can. J. Phys.* **48**, 1140-1150 (1970)
- [13] K. P. HUBER, AND G. HERZBERG  
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV.  
Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979)

- [14] P. PERDIGON, AND F. MARTIN  
Deperturbation Study of the  $0^+_u$  Symmetry States of  $As_2$  Observed in the Energy Range 39 000–45 000  $cm^{-1}$   
*J. Mol. Spectrosc.* **83**, 40-63 (1980)
- [15] K. BALASUBRAMANIAN  
Theoretical Investigation of Spectroscopic Properties of  $As_2$   
*J. Mol. Spectrosc.* **121**, 465-473 (1987)
- [16] J. ANDZELM, N. RUSSO, AND D. R. SALAHUB  
Model Potential for As and LCGTO MP LSD Calculation of Geometry, Electronic Structure and Photoelectron Spectra for  $As_2$  and  $As_4$   
*Chem. Phys. Lett.* **142**, 169-174 (1987)
- [17] G. SCUSERIA  
A coupled cluster study of  $As_2$   
*J. Chem. Phys.* **92**, 6722-6727 (1990)
- [18] U. MEIER, S.-D. PEYERIMHOFF, AND F. GREIN  
Ab initio MRD-CI study of  $GaAs^-$ ,  $GaAs_2^{(\pm)}$ ,  $Ga_2As_2^{(\pm)}$ ,  $As_2^{(\pm)}$ , and  $As_4$  clusters  
*Chem. Phys.* **150**, 331-351 (1991)
- [19] M. TOSCANO, AND N. RUSSO  
Geometric and electronic structure of ground and excited states of group *VA* diatomics. A theoretical LCGTO-MP-LSD study  
*Z. Phys. D.* **22**, 683-692 (1992)
- [20] Y. MOCHIZUKI, AND K. TANAKA  
Computational study of the spectroscopic constants of the ground state of the  $As_2$  molecule  
*Chem. Phys. Lett.* **274**, 264-268 (1997)
- [21] W. BENESCH, J. T. VANDERSLICE, S. G. TILFORD, AND P. G. WILKINSON  
Potential curves for the observed states of  $N_2$  below 11 eV  
*Ap. J.* **142**, 1227-1240 (1965)
- [22] J. T. VANDERSLICE, AND S. G. TILFORD, P. G. WILKINSON  
The high-resolution Absorption Spectrum of Nitrogen from 1060 to 1520 Å,  
I. The  $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  System  
*Ap. J.* **141**, 395-426 (1964)
- [23] J. BRION, J. MALICET, AND H. GUENEBAUT  
Spectre d'émission du radical  $P_2$ : Etude des transitions  $C^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ ,  
 $A^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Pi_u - A^1\Pi_g$   
*Can. J. Phys.* **54**, 362-375 (1976)
- [24] G. DE BROUCKÈRE, AND D. FELLER  
Configuration interaction calculations on the  $P_2$  molecule: III. spectroscopic properties of the  $A^1\Pi_g$  state, the  $A^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  transition bands and a comparison with the results for the  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $a^3\Sigma_u^+$ , and  $b^3\Pi_{2,g}$  states and related transition bands  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 3135-3146 (1995)
- [25] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K. P. HUBER, J. W. C. JONES, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS, AND R. N. ZARE  
The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules  
*J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500-503 (1975)

- [26] J. M. BROM, JR., AND W. H. BEATTIE  
Laser Excitation Spectrum of PbO, Rotational Analysis of the  $a(1)-X(0^+)$  System  
*J. Mol. Spectrosc.* **81**, 445-454 (1980)
- [27] K. D. SETZER, E. H. FINK, AND D. A. RAMSAY  
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  
*J. Mol. Spectrosc.* **198**, 163-174 (1999)
- [28] G. HERZBERG  
Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I.  
Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1965)
- [29] S. G. TILFORD, J. T. VANDERSLICE, AND P. G. WILKINSON  
The high-resolution Absorption Spectrum of Nitrogen from 1060 to 1520 Å,  
V. The  $C^3\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  System  
*Ap. J.* **142**, 1203-1226 (1965)
- [30] C. AMIOT, C. EFFANTIN, AND J. D'INCAN, AND J. VERGÈS  
High Resolution Fourier Spectroscopy of P<sub>2</sub> Infrared Emission Spectrum,  
Analysis of Two New Systems  $b^3\Pi_g \rightarrow w^3\Delta_u$  and  $A^1\Pi_g \rightarrow W^1\Delta_u$   
*J. Mol. Spectrosc.* **72**, 189-199 (1978)
- [31] C. EFFANTIN, J. D'INCAN, AND R. BACIS  
High Resolution Fourier Spectrometry of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> Infrared Emission Spectrum,  
Analysis of the (2-0) Band of the  $W^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$  System  
*J. Mol. Spectrosc.* **76**, 204-220 (1979)
- [32] C. EFFANTIN, C. AMIOT, AND J. VERGÈS  
Analysis of the (0-0), (1-0), and (2-0) Bands of the  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  System  
of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> and <sup>15</sup>N<sub>2</sub>  
*J. Mol. Spectrosc.* **76**, 221-265 (1979)
- [33] H. GEISEN, D. NEUSCHÄFER, AND CH. OTTINGER  
Hyperfine Structure of N<sub>2</sub> ( $B^3\Pi_g$  and  $A^3\Sigma_u^+$ ) from LIF measurements on a Beam  
of Metastable N<sub>2</sub> Molecules  
*Z. Phys. D.* **4**, 263-290 (1987)
- [34] F. ROUX, F. MICHAUD, AND M. VERVLOET  
High-Resolution Fourier spectrometry of <sup>14</sup>N<sub>2</sub>: analysis of the (0-0), (0-1), (0-2),  
(0-3) bands of the  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  System  
*Can. J. Phys.* **67**, 143-147 (1989)
- [35] P. G. WILKINSON  
Some unsolved Problems in the Vacuum Ultraviolet  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 343-348 (1962)
- [36] P. G. WILKINSON  
Forbidden Band Systems in Nitrogen.  
III. The  $Y^3\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  System in Absorption  
*J. Chem. Phys.* **32**, 1061-1065 (1960)
- [37] S. G. TILFORD, J. T. VANDERSLICE, AND P. G. WILKINSON  
The high-resolution Absorption Spectrum of Nitrogen from 1060 to 1520 Å,  
III. The  $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  System  
*Ap. J.* **141**, 1226-1264 (1965)

- [38] J. BRION, J. MALICET, AND H. GUENEBAUT  
Spectre d'émission du radical  $P_2$ : étude de la transition  $b'^3\Sigma_u - X^1\Sigma_g^+$   
*Can. J. Phys.* **52**, 2143-2149 (1974)  
Erratum: *Can. J. Phys.* **53**, 201 (1975)
- [39] J. BRION, AND J. MALICET  
Nouvelle transition du radical  $P_2$  analogue au premier système positif de l'azote  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **8**, L164-L166 (1975)
- [40] J. BRION, AND J. MALICET  
Spectre d'émission du radical  $P_2$ : transitions  $c^3\Pi_u - b^3\Pi_g$  et  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$   
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **9**, 2097-2112 (1976)
- [41] J. MALICET, D. DAUMONT, AND J. BRION  
Radical  $P_2$ : étude de la transition  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ . Caractérisation d'un état  $1^5\Pi_g^+$   
responsable des perturbations observées dans l'état  $b^3\Pi_g$   
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **12**, 3679-3691 (1979)
- [42] G. DE BROUCKÈRE, D. FELLER, AND J. BRION  
Configuration interaction calculations on the  $P_2$  molecule:  
I. Potential energy curves of the  $X^1\Sigma_g^+$  and  $a^3\Sigma_u^+$  states of  $P_2$ ; spectroscopic properties  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 1657-1670 (1994)
- [43] G. DE BROUCKÈRE, AND D. FELLER  
Configuration interaction calculations on the  $P_2$  molecule:  
II. spectroscopic properties of the  $b^3\Pi_{2,g}$  state, the  $b^3\Pi_{2,g} - a^3\Sigma_u^+$  transition bands  
and the  $a^3\Sigma_u^+$  state revisited  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 1393-1410 (1995)  
Corrigendum: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 2033 (1995)
- [44] H. L. WU, AND W. BENESCH  
Evidence for the  $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$  Transition in  $N_2$   
*Phys. Rev.* **172**, 31-35 (1968).  
Erratum: *Phys. Rev.* **176**, 423 (1968)
- [45] R. COVEY, K. A. SAUM, AND W. BENESCH  
Transition probabilities for the  $W^3\Delta_u - B^3\Pi_g$  system of molecular nitrogen  
*J. Opt. Soc. Am.* **63**, 592-596 (1973)
- [46] A. FAYE, Q. KOU, R. FARRENQ, AND G. GUELACHVILI  
High-Resolution Fourier Spectroscopy of  $^{14}N_2$ :  
Analysis of the (1-0), (2-1) Bands of the  $B^3\Pi_g \rightarrow W^3\Delta_u$  System  
*J. Mol. Spectrosc.* **197**, 147-157 (1999)
- [47] C. EFFANTIN, R. BACIS, C. AMIOT, AND J. VERGÈS  
High Resolution Fourier Spectrometry of  $P_2$  Infrared Emission Spectrum,  
Analysis of a new System  $A^1\Pi_g \rightarrow A^1\Sigma_u^-$   
*J. Mol. Spectrosc.* **69**, 79-95 (1978)
- [48] J. M. BROWN, AND E. A. COLBOURN, J. K. G. WATSON, AND F. D. WAYNE  
An Effective Hamiltonian for Diatomic Molecules,  
Ab Initio Calculations of Parameters of  $HCl^+$   
*J. Mol. Spectrosc.* **74**, 294-318 (1979)

- [49] J. M. BROWN, AND A. J. MERER  
Lambda-Type Doubling Parameters for Molecules in  $\Pi$  Electronic States of Triplet and Higher Multiplicity  
*J. Mol. Spectrosc.* **74**, 488-494 (1979)
- [50] I. KOPP, AND J. T. HOUGEN  
Rotational Energy Levels of  $^{1/2}$  States and Intensities in  $^{1/2} - ^{1/2}$  Transitions: Applications to some Heavier Molecules  
*Can. J. Phys.* **45**, 2581-2596 (1967)
- [51] G. M. ALMY, AND G. D. KINZER  
The Emission Spectrum of Diatomic Arsenic  
*Phys. Rev.* **47**, 721-730 (1935)
- [52] G. M. ALMY  
Spectra of Diatomic Molecules of Elements of the Fifth Group  
*J. Phys. Chem.* **41**, 47-56 (1937)
- [53] G. D. KINZER, AND G. M. ALMY  
The Emission Spectrum of Diatomic Arsenic. II  
*Phys. Rev.* **52**, 814-821 (1937)
- [54] R. BREIDOHHR  
Hochauflösende Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie von Elektronenübergängen der schweren Gruppe VA-Dimere  $Sb_2$ ,  $BiX$  ( $X=N, P, As, Sb, Bi$ ) und des  $BiO$   
Dissertation Wuppertal (1995)
- [55] K. D. SETZER  
Hochauflösende Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie von Elektronenübergängen zweiatomiger Radikale im nahen Infrarot-Bereich  
Dissertation Wuppertal (1991)
- [56] K. ZIEBARTH, K. D. SETZER, AND E. H. FINK  
High-Resolution Study of the  $X_2 \ ^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1 \ ^2\Pi_{3/2}$  Fine-Structure Transitions of  $^{130}TeF$  and  $^{130}Te^{35}Cl$   
*J. Mol. Spectrosc.* **173**, 488-498 (1995)
- [57] K. ZIEBARTH  
Hochauflösende Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie von Elektronenübergängen zwischen den Feinstrukturkomponenten der  $X^2\Pi$ -Grundzustände der Bleimonohalogenid- und Tellurmonohalogenidradikale  
Dissertation Wuppertal (1995)
- [58] W. G. THORPE, W. R. CARPER, AND S. J. DAVIS  
Chemiluminescent reaction of tellurium with fluorine: The  $A \ ^2\Pi_1 - X \ ^2\Pi_1$  and  $B \ ^2\Sigma^+ - X \ ^2\Pi_1$  transitions  
*J. Chem. Phys.* **81**, 5007-5012 (1985)
- [59] V. KAUFMAN, AND B. EDLEN  
Oxygen spectrum below 200 Å and the high-limit terms of oxygen (O IV)  
*J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, **4**, 832-837 (1974)
- [60] G. STARK, J. W. BRAULT, AND M. C. ABRAMS  
Fourier-transform spectra of the  $A \ ^2\Sigma^+ - X \ ^2\Pi$   $v=0$  bands of OH and OD  
*J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 3-74 (1994)

- [61] G. E. GIBSON, AND A. MACFARLANE  
The absorption spectrum of diatomic arsenic  
*Phys. Rev.* **46**, 1059-1068 (1934)
- [62] R. J. DONOVAN, AND P. STRACHAN  
Vacuum U.-V. Spectra of Transient Molecules and Radicals,  
Part 2. – As<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>  
*Transact. Farad. Soc.* **67**, 3407-3414 (1971)
- [63] A. TOPOUZKHANIAN, AND A. M. SIBAĪ  
Spectres d'absorption dans l'ultraviolet du vide de vapeurs d'arsenic diatomique  
*Spectrochim. Act.* **28**, 2197-2207 (1972)
- [64] A. M. SIBAĪ, P. PERDIGON, AND A. TOPOUZKHANIAN  
Absorption Spectrum of As<sub>2</sub>, Further Analysis of the A → X System and  
Observation of New Electronic States  
*Z. Naturforsch.* **29**, 429-435 (1974)
- [65] G. WANNOUS, C. EFFANTIN, F. MARTIN, AND J. D'INCAN  
Treatment of the Predissociation of the A <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> State of As<sub>2</sub> by the Interaction  
with a Repulsive State  
*J. Mol. Spectrosc.* **91**, 1-8 (1982)
- [66] L.-S. WANG, B. NIU, Y. T. LEE, AND D. A. SHIRLEY  
High Resolution Photoelectron Spectroscopy of Clusters of Group V Elements  
*Phys. Scri.* **41**, 866-869 (1990)
- [67] L.-S. WANG, J. E. REUTT-ROBEY, B. NIU, Y. T. LEE, AND D. A. SHIRLEY  
High Temperature and High Resolution UV Photoelectron Spectroscopy  
using Supersonic Molecular Beams  
*J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **51**, 513-526 (1990)
- [68] P. PERDIGON, F. MARTIN, AND J. D'INCAN  
The Mutual Perturbations of A <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> (v=2) and B <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> (v=0) Levels of As<sub>2</sub> Molecule  
*J. Mol. Spectrosc.* **50**, 45-57 (1970)
- [69] F. MARTIN, P. PERDIGON, AND J. D'INCAN  
An Extensive Rotational Analysis of A → X and B → X Systems in the Emission  
Spectrum of As<sub>2</sub> Molecule  
*J. Mol. Spectrosc.* **50**, 45-57 (1974)
- [70] F. MARTIN, J. FIGUET, AND P. PERDIGON  
Evidence for Bands Arising from A <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> (v=3) Level in the Spectrum of As<sub>2</sub>  
*J. Mol. Spectrosc.* **57**, 319-320 (1975)
- [71] R. V. SMILGYS, AND S. R. LEONE  
State-resolved laser probing of As<sub>2</sub> in a molecular-beam epitaxy reactor  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 416-421 (1990)
- [72] L. A. HEIMBROOK, N. CHESTNOY, M. RASANEN, G. P. SCHWARTZ,  
AND V. E. BONDYBEY  
Triplet state spectroscopy and photophysics of As<sub>2</sub> in solid neon  
*J. Chem. Phys.* **83**, 6091-6098 (1985)
- [73] O. SHESTAKOV  
Private Mitteilung

- [74] J. H. VAN VLECK  
On  $\sigma$ -Type Doubling and Electron Spin in the Spectra of Diatomic Molecules  
*Phys. Rev.* **33**, 467-506 (1929)
- [75] A. E. DOUGLAS, AND K. S. RAO  
A new Band System of the P<sub>2</sub> Molecule analogous to the Lyman-Birge-Hopfield Bands of N<sub>2</sub>  
*Can. J. Phys.* **36**, 565-570 (1958)
- [76] P. F. BERNATH  
Spectra of Atoms and Molecules  
(University Press, New York, 1995<sup>2</sup>)
- [77] H. LEFEBVRE-BRION, AND R. W. FIELD  
Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules  
(Academic Press, Orlando, 1986)
- [78] K. BALASUBRAMANIAN, AND J. LI  
Spectroscopic Properties and Potential Energy Curves of Sb<sub>2</sub>  
*J. Mol. Spectrosc.* **135**, 169-187 (1989)
- [79] K. BALASUBRAMANIAN, AND D.-W. LIAO  
Spectroscopic constants and potential energy curves of Bi<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub><sup>-</sup>  
*J. Chem. Phys.* **95**, 3064-3073 (1991)
- [80] K. K. DAS, H.-P. LIEBERMANN, G. HIRSCH, AND R. J. BUENKER  
Use of relativistic effective core potentials in calculating the electronic spectrum  
of the antimony dimer  
*J. Chem. Phys.* **102**, 8462-8473 (1995)
- [81] J. GENARD  
Fluorescence of Diatomic Molecules of Antimony  
*Phys. Rev.* **44**, 468-469 (1933)
- [82] S. M. NAUDÉ  
The Absorption Spectrum of Diatomic Antimony (Sb<sub>2</sub>)  
*Phys. Rev.* **45**, 280 (1934)
- [83] G. NAKAMURA, AND T. SHIDAI  
The band spectra of elements of the fifth group  
*Jap. J. Phys.* **10**, 11-26 (1935)
- [84] G. M. ALMY, AND H. A. SCHULTZ  
Two New Band Systems of Diatomic Antimony  
*Phys. Rev.* **51**, 62-63 (1937)
- [85] J. SFEILA, P. PERDIGON, F. MARTIN, AND B. FÉMELAT  
The B → X System of Diatomic Antimony  
*J. Mol. Spectrosc.* **42**, 239-250 (1972)
- [86] A. M. SIBAÏ, A. TOPOUZKHANIAN, AND P. PERDIGON  
The Absorption Spectrum of Isotopic Diatomic Antimony (<sup>123</sup>Sb-<sup>123</sup>Sb).  
Analysis of the D ← X System in the 2860–2920 Å Region  
*Z. Naturforsch.* **31a**, 145-157 (1976)

- [87] G. GERBER, AND G. KUSCHER  
Laser Induced Fluorescence of  $\text{Sb}_2$ . I. Visible B-X System  
*Chem. Phys.* **60**, 119-131 (1981)
- [88] V. E. BONDYBEY, G. P. SCHWARTZ, AND J. E. GRIFFITHS  
Study of Molecular Antimony:  $\text{Sb}_4$  and  $\text{Sb}_2$  in Solid Neon  
*J. Mol. Spectrosc.* **85**, 328-332 (1981)
- [89] H. SONTAG, AND R. WEBER  
Laser-Induced Fluorescence from Antimony Dimers  
*J. Mol. Spectrosc.* **91**, 72-79 (1982)
- [90] H. SONTAG, AND R. WEBER  
Matrix-Isolation Spectroscopy of small Antimony Clusters  
*Chem. Phys.* **70**, 23-28 (1982)
- [91] J. M. DYKE, A. MORRIS, AND J. C. H. STEVENS  
High-Temperature Photoelectron Spectroscopy: A Study of Atomic and Molecular Antimony  
*Chem. Phys.* **102**, 29-36 (1986)
- [92] V. MUSOLINO, M. TOSCANO, AND N. RUSSO  
Electronic Structure and Photoelectron Spectra of  $\text{Sb}_2$  and  $\text{Sb}_4$  from  
Local-Spin-Density Calculations. Model Potential for Sb  
*J. Comp. Chem.* **11**, 924-929 (1990)
- [93] O. SHESTAKOV  
Private Mitteilung
- [94] J. L. DUNHAM  
The Energy Levels of a Rotating Vibrator  
*Phys. Rev.* **41**, 721-731 (1932)
- [95] L. A. HEIMBROOK, M. RASANEN, AND V. E. BONDYBEY  
Forbidden Electronic Transitions of  $\text{P}_2$  in solid neon  
*Chem. Phys. Lett.* **120**, 233-238 (1985)
- [96] M. L. POLAK, G. GERBER, J. HO, AND W. C. LINEBERGER  
Photoelectron spectroscopy of small antimony cluster anions:  
 $\text{Sb}^-$ ,  $\text{Sb}_2^-$ ,  $\text{Sb}_3^-$ , and  $\text{Sb}_4^-$   
*J. Chem. Phys.* **97**, 8890-9000 (1992)
- [97] M. L. POLAK, J. HO, G. GERBER, AND W. C. LINEBERGER  
Photoelectron spectroscopy of negatively charged bismuth clusters:  
 $\text{Bi}_2^-$ ,  $\text{Bi}_3^-$ , and  $\text{Bi}_4^-$   
*J. Chem. Phys.* **95**, 3053-3063 (1991)
- [98] D. E. NEWLIN, G. W. STEWART, AND J. L. GOLE  
Chemiluminescence from oxidation of inorganic hydrides: spectrum of TeF  
*Can. J. Phys.* **57**, 2217-2221 (1979)
- [99] G. DI LONARDO, AND A. TOMBETTI  
Spectrum of SF  
*Trans. Faraday Soc.* **66**, 2694-2698 (1970)
- [100] D. E. NEWLIN, G. W. STEWART, AND J. L. GOLE  
Low-lying states of TeF: observation and assignment of the *A* and *B* states  
*Can. J. Phys.* **59**, 441-448 (1981)

- [101] W. G. THORPE, AND W. R. CARPER  
Chemiluminescent reaction of selenium with fluorine: Assignment of the SeF  $A^2\Pi_{3/2}$  state  
*J. Chem. Phys.* **83**, 4544-4553 (1985)
- [102] E. H. FINK, K. D. SETZER, D. A. RAMSAY, AND M. VERVLOET  
The  $X_2^2\Pi_{1/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{3/2}$  Electronic Transitions of Tellurium Monohalides in the Near Infrared  
*Chem. Phys. Lett.* **177**, 265-268 (1991)
- [103] R. J. BUENKER  
Private Mitteilung
- [104] R. GIELEN, AND A. M. PRAVILOV  
Private Mitteilung
- [105] J. CURRY, L. HERZBERG, AND G. HERZBERG  
Spectroscopic detection and structure of the PN molecule  
*Z. Phys.* **86**, 348-366 (1933)
- [106] H. MOUREU, B. ROSEN, AND G. WETROFF  
Equilibrium between phosphorous paranitride  $(PN)_n$  and PN deduced from band spectra  
*C. R. Acad. Sc. Paris* **209**, 207-209 (1939)
- [107] S. N. GHOSH, R. D. VERMA, AND J. VANDERLINDE  
A high resolution study of  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  transition of the PN molecule  
*Can. J. Phys.* **59**, 1640-1652 (1981)
- [108] I. K. AHMAD, AND P. A. HAMILTON  
The Fourier Transform Infrared Spectrum of PN  
*J. Mol. Spectrosc.* **169**, 286-291 (1995)
- [109] A. C. LE FLOCH, F. MELEN, I. DUBOIS, AND H. BREDOHL  
A New Study of the Perturbations in the  $A^1\Pi$  state of PN  
*J. Mol. Spectrosc.* **176**, 75-84 (1996)
- [110] G. DE BROUCKÈRE, D. FELLER, A. C. LE FLOCH, F. MELEN, I. DUBOIS,  
AND H. BREDOHL  
Towards a confirmation of theoretical predictions of selected spectroscopic constants  
for the  $D^1\Delta$  state of PN  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 6069-6074 (1997)
- [111] J. D'INCAN, AND B. FÉMELAT  
Spectroscopie Moléculaire. – Détermination expérimentale des constantes  
de rotation des états  $^1\Pi$  et  $^1\Sigma$  de la molécule AsN  
*C. R. Acad. Sc. Paris B* **264**, 1260-1262 (1967)
- [112] J. D'INCAN, AND B. FÉMELAT  
Spectroscopie Moléculaire. – Structure de rotation d'une bande attribuée  
à une nouvelle transition de AsN  
*C. R. Acad. Sc. Paris B* **267**, 796-798 (1968)
- [113] W. E. JONES  
Rotational Analysis of the  $^1\Pi - X^1\Sigma^+$  System of AsN  
*J. Mol. Spectrosc.* **34**, 320-326 (1970)

- [114] B. FÉMELAT, AND W. E. JONES  
Extension of the Rotational Analysis of the  ${}^1\Pi - X^1\Sigma^+$  System of AsN  
*J. Mol. Spectrosc.* **49**, 388-400 (1974)
- [115] P. PERDIGON, AND B. FÉMELAT  
The  $a^3\Pi$  and  $A^1\Pi$  states of the  $(\sigma\pi^*)$  configuration in the AsN molecule  
*J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **15**, 2165-2185 (1982)
- [116] L. HARDING, W. E. JONES, AND K. K. YEE  
The  ${}^1\Pi - X^1\Sigma^+$  band system of AsP  
*Can. J. Phys.* **48**, 2842-2851 (1970)
- [117] K. K. YEE, AND W. E. JONES  
Emission Spectrum of the AsSb Molecule  
*Chem. Comm.*, 752-753 (1969)
- [118] S. CIACH, AND P. J. THISTLETHWAITE  
Absorption Spectrum of SbN  
*J. Chem. Phys.* **53**, 3381-3382 (1970)
- [119] A. JENOUVRIER, D. DAUMONT, AND B. PASCAT  
Le spectre électronique de SbN dans la région 3300-4000 Å  
*Can. J. Phys.* **56**, 30-44 (1978)
- [120] K. K. YEE, W. E. JONES, AND I. KOPP  
Emission Spectrum of the PSb Molecule  
*J. Mol. Spectrosc.* **33**, 119-123 (1970)
- [121] W. E. JONES, C. G. FLINN, AND K. K. YEE  
Rotational Analysis of the  ${}^1\Pi - X^1\Sigma^+$  System of Phosphorous Antimonide  
*J. Mol. Spectrosc.* **52**, 344-357 (1974)
- [122] M. RASANEN, L. A. HEIMBROOK, G. P. SCHWARTZ, AND V. E. BONDYBEY  
Production and characterization of some mixed Group V A dimers in solid neon  
*J. Chem. Phys.* **85**, 86-92 (1986)
- [123] O. SHESTAKOV  
Private Mitteilung

## 9 Anhang

### Anhang A : Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bezeichnung der Molekülzustände bei verschiedenen Kopplungsfällen.....	4
Tab. 2: Molekülzustände mit den korrespondierenden Atomzuständen.....	5
Tab. 3: Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung.....	9
Tab. 4: Die Bezeichnung der Zustände in verschiedenen Veröffentlichungen.....	30
Tab. 5: Bandenköpfe des Übergangs $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .....	33
Tab. 6: Bandenköpfe des Übergangs $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	33
Tab. 7: Rotationsanalyse des Übergangs $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .....	35
Tab. 8: Bandenursprünge des Übergangs $a_1 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .....	36
Tab. 9: Rotationsanalyse des Übergangs $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	37
Tab. 10: Bandenursprünge des Übergangs $a_2 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	37
Tab. 11: Rotationsanalyse des Übergangs $a^3 \Sigma_u^- \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$ nach Fall b.....	38
Tab. 12: Bandenköpfe des Übergangs $c_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	39
Tab. 13: Rotationsanalyse des Übergangs $c_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	41
Tab. 14: Bandenursprünge des Übergangs $c_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	41
Tab. 15: Bandenköpfe des Übergangs $e 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	42
Tab. 16: Rotationsanalyse des Übergangs $e 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	44
Tab. 17: Bandenursprünge des Übergangs $e 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	44
Tab. 18: Bandenköpfe des Übergangs $D 1_g \rightarrow X 0_g^+$ .....	46
Tab. 19: Rotationsanalyse des Übergangs $D 1_g \rightarrow X 0_g^+$ .....	48
Tab. 20: Bandenursprünge des Übergangs $D 1_g \rightarrow X 0_g^+$ .....	48
Tab. 21: Bandenköpfe des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_1 1_u$ .....	49
Tab. 22: Bandenköpfe des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	50
Tab. 23: Rotationsanalyse des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_1 1_u$ .....	51
Tab. 24: Rotationsanalyse des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	52
Tab. 25: Bandenursprünge des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_1 1_u$ .....	52
Tab. 26: Bandenursprünge des Übergangs $D 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	52
Tab. 27: Bandenköpfe der Übergänge $f_1 0_g^+ \rightarrow c_1 1_u$ .....	54
Tab. 28: Bandenköpfe des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	55
Tab. 29: Rotationsanalyse des Übergangs $f_1 0_g^- \rightarrow c_1 1_u$ .....	56
Tab. 30: Rotationsanalyse des Übergangs $f_1 0_g^+ \rightarrow c_1 1_u$ .....	56
Tab. 31: Rotationsanalyse des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	57
Tab. 32: Bandenursprünge der Übergänge $f_1 0_g^\pm \rightarrow c_1 1_u$ .....	57
Tab. 33: Bandenursprünge des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow c_2 0_u^-$ .....	57
Tab. 34: Bandenköpfe der Übergänge $f_1 0_g^\pm \rightarrow e 1_u$ .....	60
Tab. 35: Rotationsanalyse des Übergangs $f_1 0_g^- \rightarrow e 1_u$ .....	61
Tab. 36: Rotationsanalyse des Übergangs $f_1 0_g^+ \rightarrow e 1_u$ .....	61
Tab. 37: Bandenursprünge der Übergänge $f_1 0_g^\pm \rightarrow e 1_u$ .....	61
Tab. 38: Bandenköpfe des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ .....	62

Tab. 39: Rotationsanalyse des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ .....	64
Tab. 40: Bandenursprünge des Übergangs $f_2 1_g \rightarrow e 2_u$ .....	64
Tab. 41: Bandenköpfe des Übergangs $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$ .....	64
Tab. 42: Rotationsanalyse des Übergangs $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$ .....	66
Tab. 43: Bandenursprünge des Übergangs $f_3 2_g \rightarrow e 3_u$ .....	66
Tab. 44: Bandenköpfe des Übergangs $D 1_g \rightarrow A' 0_u^-$ .....	67
Tab. 45: Rotationsanalyse des Übergangs $D 1_g \rightarrow A' 0_u^-$ .....	68
Tab. 46: Bandenursprünge des Übergangs $D 1_g \rightarrow A' 0_u^-$ .....	68
Tab. 47: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X 0_g^+$ .....	70
Tab. 48: Spektroskopische Konstanten des Zustands $X 0_g^+$ .....	71
Tab. 49: Quertesten der verschiedenen Parameter aus (Gl. 41).....	72
Tab. 50: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $a_1 0_u^+$ und $a_2 1_u$ .....	73
Tab. 51: Spektroskopische Konstanten des Zustands $a_1 0_u^+$ .....	74
Tab. 52: Spektroskopische Konstanten des Zustands $a_2 1_u$ .....	74
Tab. 53: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $c_1 1_u$ und $c_2 0_u^-$ .....	75
Tab. 54: Spektroskopische Konstanten der Zustände $c_1 1_u$ und $c_2 0_u^-$ .....	76
Tab. 55: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $e 1_u$ , $e 2_u$ und $e 3_u$ .....	77
Tab. 56: Spektroskopische Konstanten des Zustands $e 1_u$ .....	78
Tab. 57: Spektroskopische Konstanten der Zustände $e 2_u$ und $e 3_u$ .....	78
Tab. 58: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A' 0_u^-$ .....	79
Tab. 59: Spektroskopische Konstanten des Zustands $A' 0_u^-$ .....	79
Tab. 60: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $f_1 0_g^+$ , $f_2 1_g$ und $f_3 2_g$ .....	80
Tab. 61: Spektroskopische Konstanten der Zustände $f_1 0_g^+$ , $f_2 1_g$ und $f_3 2_g$ .....	81
Tab. 62: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $D 1_g$ .....	82
Tab. 63: Spektroskopische Konstanten des Zustands $D 1_g$ .....	83
Tab. 64: Die Dissoziationsenergien aller behandelten Zustände.....	85
Tab. 65: Sämtliche Schwingungskonstanten des $As_2$ aus hochaufgelösten Messungen.....	86
Tab. 66: Sämtliche Rotationskonstanten des $As_2$ aus hochaufgelösten Messungen.....	87
Tab. 67: Vergleich einiger Konstanten des $As_2$ aus FT-IR- und LIF-Messungen [73].....	88
Tab. 68: Vergleich der beobachteten Übergänge mit Literaturdaten für die Parameter $T_e$ und $\tilde{\nu}_{00}$ .....	90
Tab. 69: Die Bandenköpfe des Übergangs $A 1_u \rightarrow X 0_g^+$ .....	93
Tab. 70: Die Bandenköpfe des Übergangs $B 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ .....	95
Tab. 71: Spektroskopische Konstanten des Zustands $X 0_g^+$ für $^{121}Sb^{123}Sb$ .....	96
Tab. 72: Spektroskopische Konstanten des Zustands $A 1_u$ für $^{121}Sb^{123}Sb$ .....	96
Tab. 73: Spektroskopische Konstanten der Zustände $B 0_u^+$ und $1_u (^3\Sigma_u^-)$ für $^{121}Sb^{123}Sb$ .....	96
Tab. 74: Die Bandenköpfe des Übergangs $C 0_g^\pm \rightarrow a_1 1_u$ .....	98
Tab. 75: Die Bandenköpfe des Übergangs $C 0_g^\pm \rightarrow A 1_u$ .....	100
Tab. 76: Spektroskopische Konstanten des Zustands $C 0_g^\pm$ für $^{121}Sb^{123}Sb$ .....	100
Tab. 77: Rotationsanalyse der 0–9-Bande des Übergangs $a_1 1_u \rightarrow X 0_g^+$ von $^{123}Sb_2$ .....	102
Tab. 78: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X 0_g^+$ .....	104
Tab. 79: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A 1_u$ .....	104
Tab. 80: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $B 0_u^+$ .....	105
Tab. 81: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $a_1 1_u$ .....	105
Tab. 82: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $C 0_g^\pm$ .....	105

Tab. 83: Die Schwingungskonstanten der Zustände $X0^+_g$ , $A1_u$ sowie $B0^+_u$ .....	106
Tab. 84: Die Schwingungskonstanten der Zustände $a_1 1_u$ und $C0^\pm_g$ .....	107
Tab. 85: Die Bandenköpfe des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ .....	114
Tab. 86: Spektroskopische Konstanten der Zustände $A_2^{3/2}$ und $X_1^{3/2}$ aus Schwingungsanalysen.....	116
Tab. 87: Rotationsanalyse des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ von $^{130}\text{TeF}$ .....	118
Tab. 88: Rotationsanalyse der 5–14 - Bande des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ von $^{128}\text{TeF}$ .....	118
Tab. 89: Die ermittelten Steigungen des Zustands $A_2^{3/2}$ von $^{130}\text{TeF}$ aus Abb. 79. ....	120
Tab. 90: Bandenursprünge des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ von $^{130}\text{TeF}$ .....	120
Tab. 91: Die Bandenköpfe des Übergangs $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .....	121
Tab. 92: Spektroskopische Konstanten der Zustände $A_1^{1/2}$ und $X_2^{1/2}$ aus Schwingungsanalysen.....	122
Tab. 93: Rotationsanalyse des Übergangs $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ von $^{130}\text{TeF}$ .....	123
Tab. 94: Bandenursprünge des Übergangs $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ von $^{130}\text{TeF}$ .....	123
Tab. 95: Bandenköpfe des Übergangs $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ .....	125
Tab. 96: Bandenköpfe des Übergangs $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ .....	125
Tab. 97: Spektroskopische Konstanten des Zustands $B^{1/2}$ aus Schwingungsanalysen.....	125
Tab. 98: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X_1^{3/2}$ .....	126
Tab. 99: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X_2^{1/2}$ .....	127
Tab. 100: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A_2^{3/2}$ .....	127
Tab. 101: Schwingungskonstanten des Zustands $X_1^{3/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	129
Tab. 102: Schwingungskonstanten des Zustands $X_2^{1/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	129
Tab. 103: Schwingungskonstanten des Zustands $A_1^{1/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	129
Tab. 104: Schwingungskonstanten des Zustands $A_2^{3/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	130
Tab. 105: Rotationskonstanten der Zustände $X_1^{3/2}$ und $X_2^{1/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	130
Tab. 106: Rotationskonstanten der Zustände $A_1^{1/2}$ und $A_2^{3/2}$ für $^{130}\text{TeF}$ .....	131
Tab. 107: Schwingungskonstanten des Zustands $B^{1/2}$ für $\text{TeF}$ .....	131
Tab. 108: Lebensdauern $\tau$ für $\text{TeF}$ in $[\mu\text{s}]$ .....	132
Tab. 109: Vergleich der $T_e$ -Werte und Zuordnungen des $^{130}\text{TeF}$ aus Schwingungsanalysen (in $\text{cm}^{-1}$ ).....	135

## Anhang B : Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Die $\sigma$ - und $\pi$ -Molekülorbitale des $\text{N}_2$ -Moleküls.....	5
Abb. 2: Potentialkurven des $\text{N}_2$ nach Benesch et al. [21]. ....	6
Abb. 3: Die $\sigma$ - und $\pi$ -Molekülorbitale des $\text{TeF}$ .....	7
Abb. 4: Energiediagramm eines $1 \rightarrow 0^+$ -Übergangs [26]. ....	11
Abb. 5: Termschema eines $^3\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.....	13
Abb. 6: Termschema eines $^3\Sigma^- \rightarrow ^1\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.....	14
Abb. 7: Termschema eines $^1\Pi \rightarrow ^3\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.....	15
Abb. 8: Termschema eines $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^+$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.....	16
Abb. 9: Termschema eines $^3\Pi \rightarrow ^3\Delta$ -Übergangs nach Kopplungsfall b und c.....	17
Abb. 10: Termschemata eines $^{1/2} \rightarrow ^{1/2}$ - sowie eines $^{3/2} \rightarrow ^{3/2}$ -Übergangs.....	20
Abb. 11: Experimenteller Aufbau.....	21
Abb. 12: Einlaßsysteme a und b.....	22
Abb. 13: Aufbau zur Messung der $c^3\Sigma^+_u \rightarrow X^1\Sigma^+_g$ -Emissionen.....	24

Abb. 14: Aufbau zur Messung der $f^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ -Emissionen.....	25
Abb. 15: Energieschema des $As_2$ zu Beginn dieser Arbeit.....	30
Abb. 16: Übersichtsspektrum der Übergänge $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ und $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $2.0\text{cm}^{-1}$ .....	32
Abb. 17: Ausschnitt aus der 0–6 - Bande des Übergangs $a_10_u^+ \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	34
Abb. 18: Vergrößerung eines Teils der Abb. 17.....	34
Abb. 19: Ausschnitt aus der 0–5 - Bande des Übergangs $a_21_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	37
Abb. 20: Übersichtsspektrum des Übergangs $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.5\text{cm}^{-1}$ .....	39
Abb. 21: Ausschnitt aus der 0–8 - Bande des Übergangs $c_11_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.05\text{cm}^{-1}$ .....	40
Abb. 22: Übersichtsspektrum des Übergangs $e1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $2.0\text{cm}^{-1}$ .....	42
Abb. 23: Ausschnitt aus der 0–5 - Bande des Übergangs $e1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	43
Abb. 24: Übersichtsspektrum des Übergangs $D1_g \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.5\text{cm}^{-1}$ .....	45
Abb. 25: Ausschnitt aus der 1–4 - Bande des Übergangs $D1_g \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.05\text{cm}^{-1}$ .....	46
Abb. 26: Vergrößerung eines Teils der 1–5 - Bande, mit einer Auflösung von $0.05\text{cm}^{-1}$ .....	47
Abb. 27: Überlegungen zum Zustandekommen der irregulären Intensitätsalternierung.....	47
Abb. 28: Übersichtsspektrum der Übergänge $D1_g \rightarrow c_r$ , mit einer Auflösung von $2.0\text{cm}^{-1}$ .....	49
Abb. 29: Ausschnitt aus der 1–0 - Bande des Übergangs $D1_g \rightarrow c_20_u^-$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	50
Abb. 30: Ausschnitt aus der 1–0 - Bande des Übergangs $D1_g \rightarrow c_11_u$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	51
Abb. 31: Übersichtsspektrum der Übergänge $f_r \rightarrow c_r$ , mit einer Auflösung von $10.0\text{cm}^{-1}$ .....	53
Abb. 32: Ausschnitt aus der 0–2 - Bande der Übergänge $f_10_g^+ \rightarrow c_11_u$ , mit einer Auflösung von $0.01\text{cm}^{-1}$ .....	54
Abb. 33: Ausschnitt aus der 0–2 - Bande des Übergangs $f_21_g \rightarrow c_20_u^-$ , mit einer Auflösung von $0.01\text{cm}^{-1}$ .....	55
Abb. 34: Übersichtsspektrum der Übergänge im Roten, mit einer Auflösung von $0.5\text{cm}^{-1}$ .....	58
Abb. 35: Ausschnitt aus der 0–1 - Bande der Übergänge $f_10_g^+ \rightarrow e1_u$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	60
Abb. 36: Ausschnitt aus der 0–1 - Bande des Übergangs $f_21_g \rightarrow e2_u$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	62
Abb. 37: Aufspaltung der höheren Rotationslinien in der 0–2 - Bande des Übergangs $f_21_g \rightarrow e2_u$ .....	63
Abb. 38: Ausschnitt aus der 0–1 - Bande des Übergangs $f_32_g \rightarrow e3_u$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	65
Abb. 39: Störung des $v' = 0$ - Niveaus im Übergang $f_32_g \rightarrow e3_u$ am Beispiel des Q-Zweigs der 0–1 - Bande.....	65
Abb. 40: Ausschnitt aus der 2–1 - Bande des Übergangs $D1_g \rightarrow A'0_u^-$ , mit einer Auflösung von $0.02\text{cm}^{-1}$ .....	67
Abb. 41: Nicht klassifizierte Emissionen im Bereich von $11500\text{-}14000\text{cm}^{-1}$ , mit einer Auflösung von $0.5\text{cm}^{-1}$ .....	69
Abb. 42: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X0_g^+$ .....	70
Abb. 43: Die B- und D-Werte des Zustands $X0_g^+$ .....	71
Abb. 44: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $a_10_u^+$ und $a_21_u$ .....	73
Abb. 45: Die B-Werte der Zustände $a_10_u^+$ und $a_21_u$ .....	73
Abb. 46: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $c_11_u$ und $c_20_u^-$ .....	75
Abb. 47: Die B-, D- und q-Werte der Zustände.....	76
Abb. 48: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $e1_u$ , $e2_u$ und $e3_u$ .....	77
Abb. 49: Die B-Werte der Zustände $e1_u$ , $e2_u$ und $e3_u$ .....	78
Abb. 50: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A'0_u^-$ .....	79
Abb. 51: Die B-Werte des Zustands $A'0_u^-$ .....	79
Abb. 52: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte der Zustände $f_10_g^+$ , $f_21_g$ und $f_32_g$ .....	80
Abb. 53: Die B- und D-Werte der Zustände $f_10_g^+$ , $f_21_g$ und $f_32_g$ .....	81
Abb. 54: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $D1_g$ .....	82
Abb. 55: Die B- und D-Werte des Zustands $D1_g$ .....	82
Abb. 56: Berechnete RKR-Potentialkurven aller untersuchten Zustände des $As_2$ .....	84
Abb. 57: Die tiefliegenden Zustände und Übergänge des $As_2$ .....	89

Abb. 58: Übersichtsspektrum des Übergangs $A1_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ .....	92
Abb. 59: Übersichtsspektrum des Übergangs $B0_u^+ \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ .....	94
Abb. 60: Übersichtsspektrum des Übergangs $C0_g^\pm \rightarrow a_11_u$ , mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ .....	97
Abb. 61: Übersichtsspektrum des Übergangs $C0_g^\pm \rightarrow A1_u$ , mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ .....	99
Abb. 62: Nicht klassifizierte Emissionen von $5900\text{-}7100 \text{ cm}^{-1}$ , mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ .....	101
Abb. 63: Übersichtsspektrum der $\Delta v = -9$ - Sequenz des Übergangs $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ .....	102
Abb. 64: Ausschnitt aus der $0\text{-}9$ - Bande des Übergangs $a_11_u \rightarrow X0_g^+$ , mit einer Auflösung von $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .....	103
Abb. 65: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X0_g^+$ .....	104
Abb. 66: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A1_u$ .....	104
Abb. 67: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $B0_u^+$ .....	105
Abb. 68: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $a_11_u$ .....	105
Abb. 69: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $C0_g^\pm$ .....	105
Abb. 70: Die beobachteten tiefliegenden Zustände und Übergänge des $Sb_2$ -Radikals.....	107
Abb. 71: Die tiefliegenden Zustände der homonuklearen V-V-Radikale.....	108
Abb. 72: Vergleich der tiefliegenden Zustände der V-V-Dimeren.....	109
Abb. 73: Vergleich der $\omega_c$ - und der $B_e$ -Werte der fünf homologen Moleküle.....	110
Abb. 74: Vergleich der Aufspaltung in den Zuständen $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^-$ der fünf homologen Moleküle.....	110
Abb. 75: Erster Teil eines Übersichtsspektrums des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von $10.0 \text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Photomultiplier.....	112
Abb. 76: Zweiter Teil eines Übersichtsspektrums des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Germanium-Detektor.....	113
Abb. 77: Ausschnitt aus der $5\text{-}14$ - Bande des Übergangs $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ , mit einer Auflösung von $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .....	116
Abb. 78: Vergrößerung eines Teils der $5\text{-}14$ - Bande.....	117
Abb. 79: Graphische Ermittlung der $\Lambda$ -Aufspaltungskonstante des Zustands $A_2^{3/2}$ für verschiedene Schwingungsniveaus.....	119
Abb. 80: Die Abhängigkeit der Aufspaltung von $v$ im Zustand $A_2^{3/2}$ .....	120
Abb. 81: Übersichtsspektrum des Übergangs $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ ( $\blacklozenge$ ), mit einer Auflösung von $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , aufgenommen mit einem Indium-Antimonid-Detektor.....	121
Abb. 82: Ausschnitt aus der $0\text{-}4$ - Bande des Übergangs $A_1^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ , mit einer Auflösung von $0.02 \text{ cm}^{-1}$ .....	122
Abb. 83: Übersichtsspektrum der Übergänge $B^{1/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ und $B^{1/2} \rightarrow X_2^{1/2}$ ( $\blacksquare$ ), mit einer Auflösung von $2.0 \text{ cm}^{-1}$ , mit dem auslaufenden Übergang $A_2^{3/2} \rightarrow X_1^{3/2}$ ( $\blacklozenge$ ), aufgenommen mit einem Photomultiplier.....	124
Abb. 84: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X_1^{3/2}$ .....	126
Abb. 85: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $X_2^{1/2}$ .....	127
Abb. 86: Die $\Delta G_{v+1/2}$ -Werte des Zustands $A_2^{3/2}$ .....	127
Abb. 87: Die B-Werte der Zustände $X_1^{3/2}$ , $X_2^{1/2}$ sowie $A_2^{3/2}$ .....	128
Abb. 88: Berechnete RKR-Potentialkurven aller hochaufgelöst untersuchten Zustände des $^{130}\text{TeF}$ .....	133
Abb. 89: Berechnete Potentialkurven des $\text{TeF}$ [103].....	134
Abb. 90: Die untersuchten tiefliegenden Zustände und Übergänge des $\text{TeF}$ .....	135
Abb. 91: Die tiefliegenden Zustände der heteronuklearen V-V-Dimeren.....	138
Abb. 92: Aufspaltung eines $^3\Delta$ -Zustands nach [122].....	139

**Anhang C : Isotopenverteilung**

Atom	Masse (a.u.)	rel. Häufigkeit	Kernspin
$^{19}\text{F}$	18.99840	100 %	$\frac{1}{2}$
$^{75}\text{As}$	74.9216	100 %	$1\frac{1}{2}$
$^{121}\text{Sb}$	120.9038	57.3 %	$2\frac{1}{2}$
$^{123}\text{Sb}$	122.9041	42.7 %	$3\frac{1}{2}$
$^{120}\text{Te}$	119.9045	0.1 %	
$^{122}\text{Te}$	121.9030	2.5 %	
$^{123}\text{Te}$	122.9042	0.9 %	$\frac{1}{2}$
$^{124}\text{Te}$	123.9028	4.6 %	
$^{125}\text{Te}$	124.9044	7.0 %	$\frac{1}{2}$
$^{126}\text{Te}$	125.9032	18.7 %	0
$^{128}\text{Te}$	127.9047	31.7 %	0
$^{130}\text{Te}$	129.9067	34.5 %	0

Quelle: Handbook of Chemistry and Physics, 62. Aufl.  
(CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983<sup>3</sup>)

## Anhang D : Linienpositionen aus Rotationsanalysen

Nachfolgend sind für jeden hochaufgelöst gemessenen und mittels Rotationsanalysen ausgewerteten Übergang exemplarisch die gemessenen Linienpositionen einer Bande mit den entsprechenden Abweichungen zu den berechneten Werten in der letzten Stelle aufgelistet. Bis auf die J-Werte besitzen alle Zahlen die Einheit Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ). Die mit einem Stern gekennzeichneten Linien blieben bei der Berechnung der Datensätze unberücksichtigt.

Tab. D1:  $\text{As}_2$  Übergang  $a_21_u-X0^+_g$ , Bande 0-5, kalibrierte Linienpositionen, gewichteter Fit

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1			22649.6236 (-166)*
2	22648.8860 (-50)*	22649.2410 (27)*	22649.7834 (216)*
3	22648.6429 (48)*	22649.1707 (122)*	22649.8822 (249)*
4	22648.3668 (77)*	22649.0367 (-154)*	22649.9369 (103)*
5	22648.0724 (186)*	22648.9239 (48)*	22649.9543 (-153)*
6	22647.7492 (269)*	22648.7630 (35)*	22649.9826 (-38)*
7	22647.3542 (-104)*	22648.5743 (10)	22649.9543 (-227)*
8	22646.9463 (-343)*	22648.3668 (62)*	22649.9369 (-45)
9	22646.5651 (-53)	22648.1247 (34)	22649.8822 (28)
10	22646.1276 (-64)	22647.8540 (-13)	22649.7834 (-79)*
11	22645.6884 (170)*	22647.5609 (-19)	22649.6733 (-37)
12	22645.1851 (26)	22647.2410 (-26)	
13	22644.6684 (9)	22646.8982 (3)	22649.3602 (-93)*
14	22644.1334 (72)*	22646.5229 (-28)	22649.1707 (-58)
15	22643.5486 (-100)*	22646.1276 (9)	22648.9577 (5)
16	22642.9638 (-11)	22645.7031 (20)	22648.7091 (-26)
17	22642.3486 (36)	22645.2495 (4)	22648.4365 (-34)
18	22641.7015 (27)	22644.7622 (-82)	22648.1434 (15)
19	22641.0242 (-22)	22644.2672 (21)	22647.8248 (72)*
20	22640.3226 (-53)	22643.7257 (-75)	22647.4738 (66)*
21	22639.6058 (26)	22643.1792 (45)	22647.0867 (-38)
22	22638.8631 (110)*	22642.5870 (-27)	22646.6730 (-146)*
23	22638.0711 (-38)	22641.9792 (12)	22646.2514 (-70)
24	22637.2751 (36)	22641.3345 (-52)	22645.7961 (-68)
25	22636.4350 (-68)	22640.6738 (-11)	22645.3274 (61)*
26	22635.5802 (-58)	22639.9803 (-31)	22644.8202 (67)*
27	22634.7031 (-9)	22639.2631 (-23)	22644.2672 (-122)*
28	22633.8083 (126)*	22638.5245 (37)	22643.7257 (67)*
29	22632.8614 (2)	22637.7512 (16)	22643.1347 (23)
30	22631.9037 (31)	22636.9553 (35)	22642.5245 (49)
31	22630.9119 (-18)	22636.1268 (-6)	22641.8848 (43)
32	22629.8860 (-146)*	22635.2809 (45)	22641.2168 (16)
33	22628.8655 (41)	22634.3980 (-8)	22640.5252 (15)
34	22627.7918 (-41)	22633.4947 (0)	22639.8084 (25)
35	22626.7045 (3)	22632.5665 (-26)	22639.0588 (-31)
36	22625.5874 (11)	22631.6066 (1)	22638.2926 (9)
37	22624.4444 (22)	22630.6253 (27)	22637.4982 (30)
38	22623.2792 (72)	22629.6195 (74)	22636.6765 (40)
39	22622.0758 (2)	22628.5739 (-11)	22635.8272 (38)
40	22620.8593 (64)	22627.5117 (4)	22634.9508 (25)
41	22619.5953 (-87)	22626.4234 (24)	22634.0454 (-14)
42	22618.3273 (-17)	22625.3014 (-28)	22633.1240 (49)
43	22617.0247 (-31)	22624.1599 (-8)	22632.1673 (20)
44	22615.6983 (-20)	22622.9910 (4)	22631.1933 (82)*
45	22614.3481 (14)	22621.7955 (15)	22630.1767 (-20)
46	22612.9661 (-8)	22620.5705 (-3)	22629.1477 (16)
47	22611.5699 (90)	22619.3196 (-14)	22628.0886 (14)
48	22610.1404 (116)	22618.0469 (23)	22626.9941 (-81)*
49	22608.6688 (-17)	22616.7426 (9)	22625.8903 (-6)
50	22607.1829 (-30)	22615.4076 (-45)	22624.7564 (32)
51	22605.6701 (-51)	22614.0553 (-6)	22623.5869 (-25)

## Fortsetzung Tab. D1

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
52	22604.1280 (-103)*	22612.6746 (14)	22622.4029 (35)
53	22602.5751 (-1)	22611.2630 (-9)	22621.1831 (0)
54	22600.9928 (69)*	22609.8259 (-21)	22619.9453 (47)
55	22599.3666 (-39)	22608.3670 (15)	22618.6697 (-21)
56	22597.7161 (-129)*	22606.8733 (-32)	22617.3692 (-77)*
57	22596.0555 (-56)	22605.3568 (-40)	22616.0567 (10)
58	22594.3736 (64)*	22603.8125 (-61)	22614.6952 (-129)*
59	22592.6430 (-41)	22602.2480 (-19)	22613.3415 (70)
60	22590.9005 (-3)*	22600.6555 (11)	22611.9300 (-46)*
61		22599.0316 (-8)	22610.5098 (14)
62		22597.3830 (-10)	22609.0546 (-14)
63		22595.7078 (-10)	22607.5786 (13)
64		22594.0122 (51)	22606.0695 (-30)*
65		22592.2780 (-9)	22604.5485 (71)
66		22590.5308 (68)	22602.9704 (-137)*
67		22588.7393 (-33)	22601.3878 (-127)*
68		22586.9310 (-36)	22599.7855 (-52)*
69		22585.0949 (-52)	22598.1506 (-41)*
70		22583.2313 (-76)	22596.4799 (-126)*
71		22581.3542 (30)	22594.7980 (-60)*
72		22579.4426 (57)	22593.0660 (-232)*
73		22577.4999 (38)	22591.3433 (-50)*
74		22575.5326 (40)	22589.5852 (41)*
75		22573.5315 (-31)	22587.7725 (-153)*
76		22571.5130 (-10)	22585.9257 (-424)*
77		22569.4622 (-46)	22584.1103 (-120)*
78		22567.3856 (-75)	22582.2382 (-120)*
79		22565.2909 (-20)	22580.3350 (-169)*
80		22563.1532 (-128)*	22578.4002 (-271)*

Tab. D2:  $As_2$  Übergang  $a_10^+_u-X0^+_g$ , Bande 0-5, kalibrierte Linienpositionen, gewichteter Fit

J	P-Zweig	R-Zweig
1		22482.9970 (-96)*
2		22483.1193 (-71)*
3		22483.2144 (-50)*
4		22483.2840 (-14)*
5		22483.3254 (7)*
6		22483.3254 (-117)*
7	22480.7230 (34)*	22483.3254 (28)*
8	22480.3384 (71)*	22483.2840 (28)*
9	22479.9124 (-36)*	22483.2144 (14)*
10	22479.4787 (48)*	22483.1193 (14)*
11	22479.0036 (-13)*	22482.9970 (10)*
12	22478.5071 (-21)*	22482.8480 (9)*
13	22477.9858 (-7)	22482.6710 (-5)
14	22477.4358 (-11)	22482.4693 (4)
15	22476.8601 (-5)	22482.2403 (8)
16	22476.2563 (-12)	22481.9852 (20)*
17	22475.6268 (-5)	22481.7006 (5)
18	22474.9700 (-4)	22481.3942 (41)*
19	22474.2865 (-2)	22481.0546 (14)
20	22473.5760 (-2)	22480.6919 (25)*
21	22472.8385 (-2)	22480.2996 (8)
22	22472.0746 (2)	22479.8835 (22)*
23	22471.2832 (0)	22479.4372 (1)
24	22470.4645 (-8)	22478.9673 (15)*
25	22469.6207 (2)	22478.4677 (0)
26	22468.7486 (-2)	22477.9430 (2)
27	22467.8505 (2)	22477.3906 (-4)
28	22466.9248 (-2)	22476.8118 (-4)
29	22465.9725 (-3)	22476.2065 (-1)
30	22464.9936 (-2)	22475.5743 (1)

## Fortsetzung Tab. D2

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
31	22463.9877 (-3)	22474.9147 (-2)
32	22462.9550 (-2)	22474.2288 (1)
33	22461.8955 (-2)	22473.5153 (-3)
34	22460.8094 (0)	22472.7759 (2)
35	22459.6961 (-1)	22472.0089 (-1)
36	22458.5558 (-3)	22471.2154 (2)
37	22457.3890 (-3)	22470.3950 (3)
38	22456.1955 (-1)	22469.5474 (1)
39	22454.9746 (-5)	22468.6731 (1)
40	22453.7278 (0)	22467.7721 (2)
41	22452.4534 (-2)	22466.8437 (-2)
42	22451.1526 (0)	22465.8887 (-3)
43	22449.8248 (0)	22464.9070 (-2)
44	22448.4702 (1)	22463.8978 (-8)
45	22447.0884 (-3)	22462.8629 (-1)
46	22445.6797 (-7)	22461.7999 (-7)
47	22444.2451 (-1)	22460.7107 (-6)
48	22442.7834 (1)	22459.5944 (-8)
49	22441.2944 (-2)	22458.4527 (5)
50	22439.7789 (-1)	22457.2824 (1)
51	22438.2364 (-2)	22456.0853 (-3)
52	22436.6676 (2)	22454.8616 (-3)
53	22435.0713 (0)	22453.6112 (-3)
54	22433.4483 (-2)	22452.3343 (3)
55	22431.7991 (2)	22451.0296 (-3)
56	22430.1220 (-4)	22449.6985 (-2)
57	22428.4188 (-4)	22448.3403 (-4)
58	22426.6892 (1)	22446.9559 (0)
59	22424.9322 (0)	22445.5445 (3)
60	22423.1486 (1)	22444.1053 (-2)
61	22421.3382 (1)	22442.6398 (-3)
62	22419.5010 (3)	22441.1478 (1)
63	22417.6363 (-3)	22439.6285 (0)
64	22415.7461 (3)	22438.0829 (5)
65	22413.8279 (-1)	22436.5091 (-3)
66	22411.8843 (8)	22434.9091 (-5)
67	22409.9123 (0)	22433.2823 (-6)
68	22407.9138 (-3)	22431.6293 (0)
69	22405.8889 (-3)	22429.9483 (-6)
70	22403.8376 (1)	22428.2415 (0)
71	22401.7595 (4)	22426.5071 (-3)
72	22399.6538 (0)	22424.7464 (1)
73	22397.5214 (-4)	22422.9589 (6)
74	22395.3625 (-5)	22421.1437 (1)
75	22393.1776 (3)	22419.3016 (-3)
76	22390.9644 (-4)	22417.4356 (23)*
77	22388.7252 (-4)	22415.5375 (-5)
78	22386.4596 (-1)	22413.6156 (-1)
79	22384.1666 (-3)	22411.6661 (-5)
80	22381.8469 (-5)	22409.6917 (11)
81	22379.5008 (-3)	22407.6877 (0)
82	22377.1278 (-2)	22405.6600 (21)
83	22374.7289 (8)	22403.6027 (14)
84	22372.3048 (33)*	22401.5165 (-14)
85	22369.8476 (-5)	22399.4078 (2)
86	22367.3668 (-11)	22397.2686 (-17)
87	22364.8613 (4)	22395.1047 (-16)
88	22362.3264 (-8)	22392.9170 (16)
89	22359.7675 (7)	22390.6993 (17)
90	22357.1798 (3)	22388.4538 (9)
91	22354.5646 (-9)	22386.1815 (0)
92	22351.9250 (4)	22383.8847 (16)
93	22349.2585 (14)	22381.5602 (24)
94	22346.5614 (-14)	22379.2068 (11)
95	22343.8440 (22)	22376.8261 (-6)
96	22341.0937 (-3)	22374.4225 (16)

Fortsetzung Tab. D2

J	P-Zweig	R-Zweig
97	22338.3196 (2)	22371.9904 (22)
98	22335.5170 (-12)	22369.5285 (-2)
99	22332.6894 (-7)	22367.0407 (-17)
100	22329.8370 (17)	22364.5304 (13)
101	22326.9517 (-21)	22361.9939 (50)*
102	22324.0450 (-5)	22359.4146 (-74)*
103	22321.1104 (0)	22356.8335 (54)*
104	22318.1528 (42)*	22354.2029 (-46)*
105	22315.1529 (-72)*	22351.5623 (24)*
106	22312.1413 (-35)*	22348.8815 (-40)*
107	22309.1038 (9)	22346.1737 (-106)*
108	22306.0376 (34)*	
109	22302.9390 (3)*	22340.7005 (-8)*
110		22337.9215 (20)*
111	22296.6644 (-31)*	22335.1101 (-7)*
112		
113	22290.2894 (-1)*	22329.4128 (-2)*
114	22287.0637 (32)*	
115	22283.8099 (52)*	22323.6113 (36)*
116		
117		22317.6983 (32)*
118		
119	22270.5095 (-47)*	
120		

Tab. D3:  $As_2$  Übergang  $a^3\Sigma^+_u - X^1\Sigma^+_g$  nach Fall b, Bande 0-5, kalibrierte Linienpositionen

J	$^oP$ -Zweig	$^oQ$ -Zweig	$^sR$ -Zweig	$^oP$ -Zweig	$^oR$ -Zweig
0					22482.8480 (-110)*
1			22649.6236 (-158)*		22482.9970 (-88)*
2	22648.8860 (-42)*	22649.2410 (35)*	22649.7834 (224)*	22482.2403 (-176)*	22483.1193 (-63)*
3	22648.6429 (56)*	22649.1707 (130)*	22649.8822 (256)*	22481.9852 (-186)*	22483.2144 (-41)*
4	22648.3668 (85)*	22649.0367 (-146)*	22649.9369 (110)*	22481.7006 (-222)*	22483.2840 (-6)*
5	22648.0724 (194)*	22648.9239 (56)*	22649.9543 (-146)*	22481.3942 (-208)*	22483.3254 (15)*
6	22647.7492 (277)*	22648.7630 (43)*	22649.9826 (-31)*	22481.1113 (310)*	22483.3254 (-108)*
7	22647.3542 (-97)*	22648.5743 (17)	22649.9543 (-221)*	22480.7230 (42)*	22483.3254 (37)*
8	22646.9463 (-336)*	22648.3668 (70)*	22649.9369 (-39)	22480.3384 (80)*	22483.2840 (37)*
9	22646.5651 (-47)	22648.1247 (41)	22649.8822 (33)	22479.9124 (-27)*	22483.2144 (22)*
10	22646.1276 (-58)	22647.8540 (-6)	22649.7834 (-74)*	22479.4787 (57)*	22483.1193 (23)*
11	22645.6884 (175)*	22647.5609 (-12)	22649.6733 (-33)	22479.0036 (-4)*	22482.9970 (19)*
12	22645.1851 (30)	22647.2410 (-19)		22478.5071 (-12)*	22482.8480 (17)*
13	22644.6684 (13)	22646.8982 (10)	22649.3602 (-91)*	22477.9858 (2)	22482.6710 (4)
14	22644.1334 (75)*	22646.5229 (-21)	22649.1707 (-57)	22477.4358 (-3)	22482.4693 (12)
15	22643.5486 (-98)*	22646.1276 (16)	22648.9577 (5)	22476.8601 (4)	22482.2403 (16)
16	22642.9638 (-10)	22645.7031 (26)	22648.7091 (-26)	22476.2563 (-3)	22481.9852 (29)*
17	22642.3486 (37)	22645.2495 (10)	22648.4365 (-36)	22475.6268 (4)	22481.7006 (14)
18	22641.7015 (26)	22644.7622 (-76)	22648.1434 (13)	22474.9700 (5)	22481.3942 (50)*
19	22641.0242 (-24)	22644.2672 (26)	22647.8248 (68)*	22474.2865 (7)	22481.0546 (23)
20	22640.3226 (-56)	22643.7257 (-70)	22647.4738 (61)*	22473.5760 (7)	22480.6919 (34)*
21	22639.6058 (23)	22643.1792 (49)	22647.0867 (-44)	22472.8385 (7)	22480.2996 (17)
22	22638.8631 (105)*	22642.5870 (-23)	22646.6730 (-153)*	22472.0746 (11)	22479.8835 (30)*
23	22638.0711 (-44)	22641.9792 (16)	22646.2514 (-78)	22471.2832 (9)	22479.4372 (10)
24	22637.2751 (29)	22641.3345 (-48)	22645.7961 (-78)	22470.4645 (1)	22478.9673 (23)*
25	22636.4350 (-76)	22640.6738 (-7)	22645.3274 (51)*	22469.6207 (11)	22478.4677 (9)
26	22635.5802 (-67)	22639.9803 (-28)	22644.8202 (56)*	22468.7486 (7)	22477.9430 (11)
27	22634.7031 (-19)	22639.2631 (-20)	22644.2672 (-134)*	22467.8505 (11)	22477.3906 (5)
28	22633.8083 (115)*	22638.5245 (40)	22643.7257 (53)*	22466.9248 (7)	22476.8118 (5)
29	22632.8614 (-10)	22637.7512 (18)	22643.1347 (7)	22465.9725 (6)	22476.2065 (8)
30	22631.9037 (18)	22636.9553 (37)	22642.5245 (34)	22464.9936 (7)	22475.5743 (10)
31	22630.9119 (-32)	22636.1268 (-4)	22641.8848 (26)	22463.9877 (7)	22474.9147 (7)
32	22629.8860 (-161)*	22635.2809 (47)	22641.2168 (-2)	22462.9550 (6)	22474.2288 (10)
33	22628.8655 (25)	22634.3980 (-7)	22640.5252 (-4)	22461.8955 (7)	22473.5153 (6)
34	22627.7918 (-59)	22633.4947 (1)	22639.8084 (6)	22460.8094 (9)	22472.7759 (11)

## Fortsetzung Tab. D3

J	<sup>o</sup> P-Zweig	<sup>o</sup> Q-Zweig	<sup>s</sup> R-Zweig	<sup>o</sup> P-Zweig	<sup>o</sup> R-Zweig
35	22626.7045 (-15)	22632.5665 (26)	22639.0588 (-51)	22459.6961 (8)	22472.0089 (8)
36	22625.5874 (-8)	22631.6066 (1)	22638.2926 (-12)	22458.5558 (6)	22471.2154 (10)
37	22624.4444 (1)	22630.6253 (28)	22637.4982 (9)	22457.3890 (6)	22470.3950 (11)
38	22623.2792 (52)	22629.6195 (74)	22636.6765 (18)	22456.1955 (8)	22469.5474 (10)
39	22622.0758 (-19)	22628.5739 (-11)	22635.8272 (15)	22454.9746 (4)	22468.6731 (9)
40	22620.8593 (42)	22627.5117 (4)	22634.9508 (2)	22453.7278 (9)	22467.7721 (11)
41	22619.5953 (-110)	22626.4234 (23)	22634.0454 (-38)	22452.4534 (7)	22466.8437 (7)
42	22618.3273 (-40)	22625.3014 (-28)	22633.1240 (25)	22451.1526 (9)	22465.8887 (6)
43	22617.0247 (-54)	22624.1599 (-8)	22632.1673 (-4)	22449.8248 (9)	22464.9070 (7)
44	22615.6983 (-44)	22622.9910 (3)	22631.1933 (59)*	22448.4702 (9)	22463.8978 (1)
45	22614.3481 (-10)	22621.7955 (14)	22630.1767 (-44)	22447.0884 (6)	22462.8629 (8)
46	22612.9661 (-32)	22620.5705 (-3)	22629.1477 (-8)	22445.6797 (2)	22461.7999 (1)
47	22611.5699 (66)	22619.3196 (-14)	22628.0886 (-9)	22444.2451 (7)	22460.7107 (2)
48	22610.1404 (92)	22618.0469 (23)	22626.9941 (-103)	22442.7834 (10)	22459.5944 (0)
49	22608.6688 (-40)	22616.7426 (9)	22625.8903 (-27)	22441.2944 (7)	22458.4527 (13)
50	22607.1829 (-52)	22615.4076 (-45)	22624.7564 (11)	22439.7789 (7)	22457.2824 (9)
51	22605.6701 (-72)	22614.0553 (-6)	22623.5869 (-45)	22438.2364 (6)	22456.0853 (5)
52	22604.1280 (-124)*	22612.6746 (14)	22622.4029 (16)	22436.6676 (10)	22454.8616 (5)
53	22602.5751 (-21)	22611.2630 (-8)	22621.1831 (-17)	22435.0713 (8)	22453.6112 (5)
54	22600.9928 (50)*	22609.8259 (-20)	22619.9453 (32)	22433.4483 (6)	22452.3343 (10)
55	22599.3666 (-56)	22608.3670 (16)	22618.6697 (-35)	22431.7991 (11)	22451.0296 (5)
56	22597.7161 (-144)*	22606.8733 (-30)	22617.3692 (-88)*	22430.1220 (4)	22449.6985 (5)
57	22596.0555 (-69)	22605.3568 (-37)	22616.0567 (2)	22428.4188 (4)	22448.3403 (3)
58	22594.3736 (53)*	22603.8125 (-58)	22614.6952 (-135)*	22426.6892 (9)	22446.9559 (7)
59	22592.6430 (-50)	22602.2480 (-15)	22613.3415 (67)	22424.9322 (8)	22445.5445 (10)
60	22590.9005 (-9)*	22600.6555 (15)	22611.9300 (-46)*	22423.1486 (8)	22444.1053 (4)
61		22599.0316 (-3)	22610.5098 (18)	22421.3382 (8)	22442.6398 (4)
62		22597.3830 (-4)	22609.0546 (-7)	22419.5010 (10)	22441.1478 (7)
63		22595.7078 (-3)	22607.5786 (25)	22417.6363 (3)	22439.6285 (6)
64		22594.0122 (59)	22606.0695 (-14)*	22415.7461 (10)	22438.0829 (11)
65		22592.2780 (1)	22604.5485 (92)	22413.8279 (6)	22436.5091 (3)
66		22590.5308 (78)	22602.9704 (-111)*	22411.8843 (14)	22434.9091 (1)
67		22588.7393 (-22)	22601.3878 (-96)*	22409.9123 (6)	22433.2823 (0)
68		22586.9310 (-23)	22599.7855 (-15)*	22407.9138 (3)	22431.6293 (4)
69		22585.0949 (-37)	22598.1506 (2)*	22405.8889 (3)	22429.9483 (-1)
70		22583.2313 (-60)	22596.4799 (-75)*	22403.8376 (6)	22428.2415 (5)
71		22581.3542 (48)	22594.7980 (-2)*	22401.7595 (9)	22426.5071 (2)
72		22579.4426 (77)	22593.0660 (-167)*	22399.6538 (5)	22424.7464 (5)
73		22577.4999 (60)	22591.3433 (23)*	22397.5214 (0)	22422.9589 (10)
74		22575.5326 (63)	22589.5852 (122)*	22395.3625 (0)	22421.1437 (5)
75		22573.5315 (-6)	22587.7725 (-62)*	22393.1776 (7)	22419.3016 (1)
76		22571.5130 (18)	22585.9257 (-325)*	22390.9644 (-1)	22417.4356 (26)*
77		22569.4622 (-16)	22584.1103 (-10)*	22388.7252 (-1)	22415.5375 (-2)
78		22567.3856 (-43)	22582.2382 (0)*	22386.4596 (2)	22413.6156 (2)
79		22565.2909 (15)	22580.3350 (-38)*	22384.1666 (-1)	22411.6661 (-3)
80		22563.1532 (-90)*	22578.4002 (-130)*	22381.8469 (-2)	22409.6917 (13)
80				22381.8469 (-2)	22409.6917 (13)
81				22379.5008 (-1)	22407.6877 (1)
82				22377.1278 (0)	22405.6600 (22)
83				22374.7289 (9)	22403.6027 (14)
84				22372.3048 (35)*	22401.5165 (-14)
85				22369.8476 (-4)	22399.4078 (2)
86				22367.3668 (-10)	22397.2686 (-18)
87				22364.8613 (4)	22395.1047 (-17)
88				22362.3264 (-9)	22392.9170 (15)
89				22359.7675 (6)	22390.6993 (15)
90				22357.1798 (2)	22388.4538 (6)
91				22354.5646 (-11)	22386.1815 (-3)
92				22351.9250 (1)	22383.8847 (13)
93				22349.2585 (11)	22381.5602 (20)
94				22346.5614 (-18)	22379.2068 (6)
95				22343.8440 (18)	22376.8261 (-11)
96				22341.0937 (-7)	22374.4225 (11)
97				22338.3196 (-3)	22371.9904 (16)
98				22335.5170 (-17)	22369.5285 (-8)
99				22332.6894 (-13)	22367.0407 (-24)

Fortsetzung Tab. D3

J	<sup>o</sup> P-Zweig	<sup>o</sup> Q-Zweig	<sup>s</sup> R-Zweig	<sup>o</sup> P-Zweig	<sup>o</sup> R-Zweig
100				22329.8370 (11)	22364.5304 (6)
101				22326.9517 (-27)	22361.9939 (42)*
102				22324.0450 (-12)	22359.4146 (-82)*
103				22321.1104 (-8)	22356.8335 (44)*
104				22318.1528 (33)*	22354.2029 (-56)*
105				22315.1529 (-81)*	22351.5623 (13)*
106				22312.1413 (-45)*	22348.8815 (-51)*
107				22309.1038 (-1)	22346.1902 (48)*
108				22306.0376 (23)*	
109				22302.9390 (-9)*	22340.7005 (-21)*
110				22299.8163 (-14)*	22337.9215 (6)*
111				22296.6644 (-44)*	22335.1101 (-22)*
112				22293.4943 (10)*	22332.2792 (24)*
113				22290.2894 (-15)*	22329.4128 (-17)*
114				22287.0637 (17)*	
115				22283.8099 (37)*	22323.6113 (19)*
116				22280.5363 (125)*	22320.6705 (39)*
117				22277.2024 (-121)*	22317.6983 (14)*
118				22273.8775 (-11)*	
119				22270.5095 (-65)*	22311.6879 (108)*
120				22267.1395 (128)*	22308.6160 (-109)*

Tab. D4: As<sub>2</sub> Übergang c<sub>1</sub>1<sub>u</sub>-X0<sup>+</sup><sub>g</sub>, Bande 0-8, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	11068.2989 (-393)*	11068.5029 (-47)*	11068.8661 (189)*
2	11068.0856 (-255)*	11068.4517 (23)*	11068.9417 (-178)*
3	11067.8010 (-543)*	11068.3642 (22)*	11069.0385 (-44)*
4	11067.5019 (-687)*	11068.2501 (44)*	11069.1083 (107)*
5	11067.2137 (-436)*	11068.0856 (-144)*	11069.1083 (-153)*
6	11066.9333 (180)*	11067.9299 (44)*	11069.1083 (-126)*
7	11066.5401 (-43)*	11067.7210 (-7)	11069.1083 (189)*
8	11066.0628 (-821)*	11067.5019 (131)*	11069.0385 (95)*
9	11065.7102 (-65)*	11067.2137 (-132)*	11068.9417 (16)
10	11065.2580 (-16)	11066.9333 (-26)	11068.8198 (-25)
11	11064.7690 (-48)*	11066.6156 (-1)	11068.6774 (16)
12	11064.2530 (-64)*	11066.2703 (39)*	11068.5029 (22)
13	11063.7208 (46)*	11065.8876 (-5)	11068.2989 (23)
14	11063.1456 (13)	11065.4786 (-19)	11068.0856 (217)*
15	11062.5448 (12)	11065.0436 (-4)	11067.8010 (-15)
16	11061.9234 (92)*	11064.5758 (-25)	11067.5019 (-104)*
17	11061.2573 (13)	11064.0829 (-5)	11067.2137 (204)*
18	11060.5692 (-1)	11063.5861 (265)*	11066.8491 (35)*
19	11059.8588 (52)*	11063.0097 (32)*	11066.4683 (-9)
20	11059.0816 (-277)*	11062.4229 (-15)	11066.0628 (-11)
21	11058.3272 (-91)*	11061.8065 (-66)*	11065.6309 (11)
22	11057.5352 (7)	11061.1670 (-57)*	11065.1681 (10)
23	11056.7129 (89)*	11060.5029 (-3)	11064.6743 (-13)
24	11055.8716 (269)*	11059.8056 (9)	11064.1530 (-23)
25	11054.9916 (348)*	11059.0816 (46)*	11063.5861 (-203)*
26	11054.0982 (582)*	11058.3272 (71)*	11063.0097 (-189)*
27	11053.0956 (10)	11057.5352 (10)	11062.4229 (9)
28	11052.1175 (-29)	11056.7129 (-63)*	11061.8065 (199)*
29	11051.1171 (-3)	11055.8716 (-34)	11061.1193 (-33)
30	11050.0849 (-9)	11054.9916 (-101)*	11060.4324 (27)
31	11049.0247 (-8)	11054.0982 (-11)	11059.7075 (-6)
32	11047.9385 (22)	11053.1686 (9)	11058.9571 (-6)
33	11046.8188 (4)	11052.2067 (-4)	11058.1791 (7)
34	11045.6725 (7)	11051.2178 (4)	11057.3655 (-49)*
35	11044.4941 (-24)	11050.1983 (-2)	11056.5322 (-16)
36	11043.2953 (29)	11049.1522 (18)	11055.6715 (34)*
37	11042.0601 (5)	11048.0732 (-1)	11054.7741 (3)
38	11040.8013 (33)*	11046.9678 (7)	11053.8535 (28)

## Fortsetzung Tab. D4

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>Q-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
39	11039.5084 (7)	11045.8318 (2)	11052.8984 (-5)
40	11038.1891 (4)	11044.6661 (-11)	11051.9162 (-20)
41	11036.8398 (-11)	11043.4737 (2)	11050.9089 (2)
42	11035.4663 (19)	11042.2504 (-3)	11049.8690 (-15)
43	11034.0594 (3)	11040.9982 (-6)	11048.8033 (-1)
44	11032.6234 (-17)	11039.7182 (4)	11047.7064 (-12)
45	11031.1625 (2)	11038.4082 (6)	11046.5802 (-27)
46	11029.6687 (-21)	11037.0669 (-14)	11045.4289 (-6)
47	11028.1488 (-17)	11035.6999 (2)	11044.2476 (4)
48	11026.5984 (-32)	11034.3007 (-15)	11043.0353 (-7)
49	11025.0228 (-9)	11032.8758 (3)	11041.7950 (-12)
50	11023.4145 (-27)	11031.4195 (-1)	11040.5299 (25)
51	11021.7807 (-13)	11029.9343 (-3)	11039.2292 (-8)
52	11020.1196 (16)	11028.4198 (-6)	11037.9033 (-3)
53	11018.4258 (7)	11026.8762 (-9)	11036.5477 (-8)
54	11016.7010 (-26)	11025.3058 (12)	11035.1646 (1)
55	11014.9540 (7)	11023.7027 (-4)	11033.7523 (6)
56	11013.1789 (47)*	11022.0717 (-6)	11032.3176 (76)*
57	11011.3629 (-35)	11020.4119 (-5)	11030.8416 (21)
58	11009.5314 (16)	11018.7239 (6)	11029.3432 (30)*
59	11007.6651 (7)	11017.0053 (2)	11027.8133 (12)
60	11005.7727 (24)	11015.2570 (-8)	11026.2549 (-2)
61	11003.8500 (26)	11013.4803 (-9)	11024.6696 (3)
62	11001.8916 (-41)*	11011.6742 (-14)	11023.0529 (-17)
63	10999.9129 (-23)	11009.8385 (-21)	11021.4113 (2)
64	10997.9052 (-8)	11007.9766 (0)	11019.7380 (-8)
65	10995.8678 (-2)	11006.0835 (1)	11018.0383 (8)
66	10993.7975 (-38)	11004.1585 (-26)	11016.3063 (-11)
67	10991.7044 (-13)	11002.1505 (-591)*	11014.5477 (-7)
68	10989.5849 (36)*	11000.2289 (1)	11012.7594 (-13)
69	10987.4304 (22)	10998.2182 (-8)	11010.9463 (24)
70	10985.2475 (12)	10996.1796 (-3)	11009.1123 (139)*
71	10983.0350 (-6)	10994.1104 (-16)	11007.2226 (-14)
72	10980.7991 (31)*	10992.0099 (-44)*	11005.3218 (11)
73	10978.5283 (5)	10989.8873 (-4)	11003.3902 (17)
74	10976.2399 (91)*	10987.7325 (5)	11001.4302 (28)
75	10973.8996 (-52)*	10985.5466 (-4)	10999.4399 (24)
76	10971.5362 (-140)*	10983.3312 (-17)	10997.4123 (-63)*
77	10969.1635 (-32)	10981.0884 (-11)	10995.3735 (27)
78	10966.7476 (-68)*	10978.8191 (22)	10993.2755 (-187)*
79	10964.3134 (1)	10976.5140 (-12)	10991.1839 (-48)*
80	10961.8426 (-8)	10974.1797 (-46)*	10989.0542 (-1)
81	10959.3456 (10)	10971.8248 (6)	10986.8870 (-39)*
82	10956.8136 (-35)	10969.4299 (-49)*	10984.7016 (30)*
83	10954.2532 (-76)*	10967.0117 (-46)*	10982.4852 (78)*
84	10951.6720 (-36)	10964.5772 (87)*	10980.2062 (-211)*
85	10949.0498 (-118)*	10962.0860 (-55)*	10977.9487 (4)
86	10946.4093 (-95)*	10959.5836 (-18)	10975.6147 (-256)*
87	10943.7437 (-34)	10957.0507 (7)	10973.2967 (-67)*
88	10941.0360 (-106)*	10954.4881 (28)	10970.9735 (359)*
89	10938.3236 (63)*	10951.8944 (28)	10968.5506 (78)*
90	10935.5533 (-59)*	10949.2687 (3)	10966.1079 (-112)*
91	10932.7736 (15)	10946.6151 (-11)	10963.6748 (84)*
92	10929.9706 (142)*	10943.9316 (-31)*	10961.1646 (-202)*
93	10927.1138 (21)	10941.2263 (23)	10958.6656 (-86)*
94	10924.2373 (-8)	10938.4886 (47)*	10956.1240 (-107)*
95	10921.3358 (0)	10935.7127 (-21)	10953.5669 (8)
96	10918.4003 (-43)*	10932.9210 (48)*	10950.9696 (9)
97	10915.4021 (-424)*	10930.0899 (14)	10948.3412 (-11)
98	10912.4578 (22)*	10927.2399 (82)*	10945.6899 (31)*
99	10909.4555 (178)*	10924.3480 (25)	10942.9887 (-138)*
100	10906.3739 (-172)*	10921.4248 (-52)*	10940.2688 (-202)*
101	10903.3131 (-25)*	10918.4812 (-41)*	10937.5306 (-160)*
102	10900.2075 (-36)*	10915.5372 (258)*	10934.7766 (13)*
103	10897.0629 (-149)*	10912.5041 (-40)*	10931.9687 (-61)*

Tab. D5:  $\text{As}_2$  Übergang  $e1_u\text{-X0}_g^+$ , Bande 0-5, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	17751.0025 (-84)*	17751.1857 (21)*	17751.5286 (-3)*
2	17750.7783 (-45)*	17751.1542 (261)*	17751.6571 (110)*
3	17750.5323 (54)*	17751.0488 (39)*	17751.7297 (-59)*
4	17750.2132 (-302)*	17750.9345 (4)	17751.8242 (269)*
5	17749.9198 (-123)*	17750.7995 (41)*	17751.8242 (-71)*
6	17749.5935 (5)	17750.6434 (143)*	17751.8242 (-134)*
7	17749.2221 (-42)*	17750.4379 (30)*	17751.8242 (80)*
8	17748.8335 (17)*	17750.2132 (1)	17751.7667 (-4)
9	17748.4074 (-23)*	17749.9651 (15)*	17751.6897 (-4)
10	17747.9630 (34)*	17749.6887 (24)*	17751.5861 (6)
11	17747.4781 (-39)*	17749.3881 (69)*	17751.4519 (-12)
12	17746.9706 (-61)*	17749.0487 (2)	17751.2949 (20)*
13	17746.4679 (243)*	17748.6883 (3)	17751.1049 (-2)
14	17745.8860 (32)*	17748.3016 (18)*	17750.8871 (-24)*
15	17745.2937 (-5)	17747.8834 (-5)	17750.6434 (-28)*
16	17744.6779 (-1)	17747.4396 (-7)	17750.3745 (-6)
17	17744.0339 (0)	17746.9706 (18)*	17750.0754 (-9)
18	17743.3632 (9)	17746.4679 (-19)*	17749.7488 (-9)
19	17742.6638 (9)	17745.9438 (9)	17749.3881 (-73)*
20	17741.9349 (-8)	17745.3891 (9)	17749.0184 (51)*
21	17741.1813 (5)	17744.8059 (-1)	17748.6031 (-5)
22	17740.3973 (-10)	17744.1966 (6)	17748.1682 (21)*
23	17739.5886 (6)	17743.5583 (1)	17747.7021 (13)
24	17738.7511 (11)	17742.8922 (-5)	17747.2105 (27)*
25	17737.8829 (-14)*	17742.2000 (6)	17746.6883 (13)
26	17736.9911 (3)	17741.4789 (5)	17746.1388 (3)
27	17736.0698 (2)	17740.7313 (16)*	17745.5633 (10)
28	17735.1216 (9)	17739.9531 (-2)	17744.9598 (15)*
29	17734.1437 (-4)	17739.1472 (-19)*	17744.3265 (0)
30	17733.1396 (-2)	17738.3171 (-1)	17743.6675 (6)
31	17732.1081 (3)	17737.4579 (3)	17742.9794 (-3)
32	17731.0478 (-2)	17736.5700 (-2)	17742.2647 (-1)
33	17729.9617 (12)	17735.6548 (-3)	17741.5213 (-7)
34	17728.8454 (0)	17734.7124 (2)	17740.7313 (-202)*
35	17727.7024 (-1)	17733.7417 (1)	17739.9531 (0)
36	17726.5315 (-4)	17732.7439 (5)	17739.1472 (201)*
37	17725.3341 (6)	17731.7172 (-1)	17738.2724 (-10)
38	17724.1079 (4)	17730.6627 (-9)	17737.3894 (-24)*
39	17722.8546 (9)	17729.5813 (-7)	17736.4817 (-8)
40	17721.5717 (-5)	17728.4731 (3)	17735.5448 (-6)
41	17720.2621 (-10)	17727.3359 (1)	17734.5807 (1)
42	17718.9247 (-15)*	17726.1709 (-2)	17733.5877 (-3)
43	17717.5634 (19)*	17724.9787 (1)	17732.5677 (0)
44	17716.1693 (1)	17723.7594 (10)	17731.5194 (0)
45	17714.7492 (0)	17722.5102 (-2)	17730.4457 (20)*
46	17713.3025 (11)	17721.2350 (4)	17729.3410 (10)
47	17711.8266 (7)	17719.9319 (7)	17728.2084 (-2)
48	17710.3210 (-17)*	17718.6003 (2)	17727.0500 (5)
49	17708.7921 (3)	17717.2408 (-4)	17725.8627 (2)
50	17707.2327 (-5)	17715.8544 (-2)	17724.6496 (18)*
51	17705.6479 (11)	17714.4398 (-4)	17723.4049 (-4)
52	17704.0344 (16)*	17712.9976 (-4)	17722.1352 (2)
53	17702.3891 (-19)*	17711.5285 (5)	17720.8374 (5)
54	17700.7218 (2)	17710.0303 (-1)	17719.5130 (19)*
55	17699.0247 (3)	17708.5051 (0)	17718.1572 (-4)
56	17697.3001 (7)	17706.9509 (-10)	17716.7757 (-5)
57	17695.5467 (-2)	17705.3707 (-4)	17715.3657 (-12)
58	17693.7653 (-13)	17703.7643 (18)*	17713.9296 (-4)
59	17691.9562 (-23)*	17702.1258 (-3)	17712.4654 (1)
60	17690.1249 (22)*	17700.4622 (2)	17710.9714 (-15)*
61	17688.2568 (-24)*	17698.7706 (5)	17709.4507 (-19)*
62	17686.3674 (-6)	17697.0504 (-1)	17707.9025 (-20)*
63	17684.4486 (-5)	17695.3034 (3)	17706.3281 (-5)
64	17682.5029 (4)	17693.5269 (-11)	17704.7260 (10)
65	17680.5282 (1)	17691.7243 (-9)	17703.0940 (5)
66	17678.5281 (20)*	17689.8945 (0)	17701.4340 (-3)

## Fortsetzung Tab. D5

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
67	17676.4978 (15)*	17688.0355 (-6)	17699.7458 (-15)*
68	17674.4353 (-36)*	17686.1488 (-12)	17698.0324 (-1)
69	17672.3549 (12)	17684.2351 (-10)	17696.2889 (-10)
70	17670.2440 (33)*	17682.2919 (-25)*	17694.5211 (16)*
71	17668.1015 (14)*	17680.3249 (-2)	17692.7201 (-12)
72	17665.9343 (26)*	17678.3252 (-28)*	17690.8956 (4)
73	17663.7346 (-11)	17676.3030 (0)	17689.0411 (-3)
74	17661.5104 (-15)*	17674.2503 (0)	17687.1654 (55)*
75	17659.2581 (-23)*	17672.1706 (7)	17685.2500 (-4)
76	17656.9792 (-20)*	17670.0589 (-28)*	17683.3109 (-24)*
77	17654.6727 (-15)*	17667.9255 (-3)	17681.3498 (16)*
78	17652.3412 (17)*	17665.7603 (-17)*	17679.3565 (11)
79	17649.9774 (2)	17663.5680 (-26)*	17677.3330 (-18)*
80	17647.5812 (-59)*	17661.3540 (27)*	17675.2833 (-31)*
81	17645.1682 (-11)	17659.1053 (10)	17673.2109 (9)
82	17642.7211 (-26)*	17656.8314 (19)*	17671.1090 (30)*
83	17640.2530 (26)*	17654.5269 (0)	17668.9696 (-46)*
84	17637.7553 (58)*	17652.1967 (0)	17666.8139 (-5)
85	17635.2205 (-3)	17649.8398 (12)	17664.6266 (-3)
86	17632.6568 (-76)*	17647.4539 (12)	17662.4142 (26)*
87	17630.0792 (-11)	17645.0371 (-20)*	17660.1693 (9)
88	17627.4615 (-69)*	17642.6012 (35)*	17657.8942 (-32)*
89	17624.8263 (-25)*	17640.1219 (-66)*	17655.5983 (-3)
90	17622.1524 (-91)*	17637.6315 (-1)	17653.2871 (152)*
91	17619.4671 (7)	17635.1056 (-13)*	17650.9190 (14)*
92	17616.7410 (-27)*	17632.5581 (37)*	17648.5360 (8)
93	17613.9883 (-49)*	17629.9751 (10)	17646.1158 (-93)*
94	17611.2174 (23)*	17627.3659 (-1)	17643.6794 (-78)*
95	17608.4027 (-64)*	17624.7292 (-10)	17641.2318 (105)*

Tab. D6: As<sub>2</sub> Übergang D1<sub>g</sub>-X0<sub>g</sub><sup>+</sup>, Bande 1-5, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	28993.4234 (529)*	28993.5513 (-31)*	28993.9534 (312)*
2	28993.1106 (-430)*	28993.5513 (300)*	28994.1092 (362)*
3	28992.9790 (588)*	28993.4234 (-484)*	28994.2362 (289)*
4	28992.6714 (12)*	28993.4234 (177)*	28994.3499 (247)*
5	28992.3629 (-409)*	28993.3236 (5)*	28994.4386 (122)*
6	28992.0670 (-538)*	28993.2171 (-68)*	28994.5374 (262)*
7	28991.8285 (72)*	28993.1106 (22)	28994.6650 (856)*
8	28991.5135 (82)*	28992.9790 (28)	28994.6650 (339)*
9	28991.1645 (-83)*	28992.8259 (-16)	28994.6650 (-13)*
10	28990.8616 (378)*	28992.6714 (92)*	28994.6650 (-199)*
11	28990.4359 (-224)*	28992.4757 (-49)*	28994.6650 (-220)*
12	28990.0986 (225)*	28992.2735 (-88)*	28994.6650 (-76)*
13	28989.6644 (-132)*	28992.0670 (-4)	28994.6650 (233)*
14	28989.2970 (345)*	28991.8285 (-76)*	28994.6650 (708)*
15	28988.8253 (-56)*	28991.5864 (-19)	28994.5374 (71)*
16	28988.3713 (-115)*	28991.3147 (-92)*	28994.4386 (-111)*
17	28987.9185 (5)	28991.0437 (7)	28994.3499 (-27)
18	28987.4358 (-11)	28990.7464 (9)	28994.2362 (-28)
19	28986.9362 (-30)	28990.4359 (43)	28994.1092 (5)
20	28986.3868 (-382)*	28990.0987 (-23)	28993.9534 (-86)*
21	28985.8887 (-55)	28989.7604 (64)*	28993.8001 (13)
22	28985.3722 (253)*	28989.3818 (-85)*	28993.6271 (82)*
23	28984.7879 (48)	28989.0113 (12)	28993.4234 (9)
24	28984.1978 (-50)*	28988.6165 (31)	28993.2171 (76)*
25	28983.6082 (22)	28988.2011 (9)	28992.9790 (-11)
26	28982.9862 (-64)*	28987.7768 (64)*	28992.7290 (-50)*
27	28982.3614 (-13)	28987.3255 (15)	28992.4757 (43)
28	28981.7202 (40)	28986.8664 (52)	28992.1874 (-47)
29	28981.0532 (0)	28986.3868 (51)	28991.8922 (-41)
30	28980.3705 (-32)	28985.8887 (31)	28991.5864 (25)

## Fortsetzung Tab. D6

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
31	28979.6781 (6)	28985.3722 (-8)	28991.2555 (5)
32	28978.9621 (-29)	28984.8541 (103)*	28990.9065 (-29)
33	28978.2350 (-8)	28984.3037 (56)*	28990.5451 (-22)
34	28977.4841 (-59)	28983.7356 (-2)	28990.1664 (-22)
35	28976.7296 (18)	28983.1562 (-7)	28989.7604 (-128)*
36	28975.9476 (-14)	28982.5571 (-43)*	28989.3818 (205)*
37	28975.1520 (-15)	28981.9524 (30)	28988.9382 (55)*
38	28974.3340 (-76)*	28981.3250 (43)	28988.4885 (9)
39	28973.5109 (-22)	28980.6788 (32)	28988.0225 (-33)
40	28972.6629 (-51)*	28980.0215 (78)*	28987.5287 (-188)*
41	28971.7995 (-68)*	28979.3339 (-14)	28987.0614 (90)*
42	28970.9130 (-151)*	28978.6716 (314)*	28986.5398 (-10)
43	28970.0410 (77)*	28977.9365 (79)	28986.0158 (33)
44	28969.1277 (57)*	28977.2049 (45)	28985.4772 (96)*
45	28968.1976 (36)	28976.4623 (68)	28984.9030 (-30)
46	28967.2514 (20)	28975.6959 (18)	28984.3037 (-241)*
47	28966.2926 (44)	28974.9204 (44)	28983.7356 (26)
48	28965.3345 (240)*	28974.1300 (87)*	28983.1562 (347)*
49	28964.2955 (-207)*	28973.3148 (50)	28982.4965 (32)
50	28963.2973 (-79)*	28972.4823 (5)	28981.8511 (27)
51	28962.2758 (-18)	28971.6419 (47)	28981.1868 (-1)
52	28961.2351 (16)	28970.7852 (93)*	28980.5119 (32)*
53	28960.1935 (208)*	28969.9026 (46)	28979.8118 (-19)
54	28959.0938 (-14)	28969.0025 (-9)	28979.0901 (-121)*
55	28957.9893 (-119)*	28968.0962 (40)	28978.3693 (-46)
56	28956.8937 (31)*	28967.1741 (99)*	28977.6330 (41)*
57	28955.7621 (-11)	28966.2265 (69)	28976.8617 (-55)
58		28965.2707 (123)*	28976.0956 (68)*
59	28953.4558 (-28)	28964.2955 (151)*	28975.2862 (-74)
60	28952.2690 (-125)*	28963.2973 (116)*	28974.4780 (-37)
61	28951.0756 (-120)*	28962.2758 (15)	28973.6503 (-28)
62		28961.2351 (-113)*	28972.7910 (-168)*
63	28948.6524 (27)*	28960.1935 (-81)*	28971.9387 (-69)
64		28959.1394 (-7)	28971.0561 (-107)*
65	28946.1405 (-47)	28958.0686 (67)	28970.1699 (-13)
66	28944.8745 (66)*	28956.9441 (-229)*	
67	28943.5714 (-26)	28955.8568 (14)	28968.3227 (-69)
68	28942.2561 (-72)	28954.7349 (80)	
69	28940.9278 (-82)	28953.5799 (-20)	28966.4105 (-105)
70	28939.5850 (-69)	28952.4165 (-35)*	
71	28938.2238 (-74)	28951.2424 (11)	28964.4326 (-124)*
72	28936.8417 (-119)*	28950.0532 (73)	28963.4132 (-186)*
73	28935.4392 (-202)*	28948.8346 (9)	28962.3935 (-83)*
74	28934.0261 (-224)*	28947.6103 (55)	28961.3108 (-442)*
75	28932.5882 (-326)*	28946.3525 (-66)*	28960.2936 (22)*
76		28945.0988 (23)*	28959.1394 (-714)*
77	28929.6946 (-206)*	28943.8152 (-21)*	28958.0686 (-449)*
78	28928.2317 (-55)	28942.5041 (-169)*	28956.9903 (-90)*
79	28926.7197 (-227)*	28941.2055 (-26)*	28955.8668 (-14)*
80		28939.8717 (-66)*	28954.7349 (148)*

Tab. D7:  $As_2$  Übergang  $D1_{g-c_2}0^-$ , Bande 1-0, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	16520.2949 (-542)*	16520.5302 (-27)*	16520.9082 (75)*
2	16520.1836 (-95)*	16520.5595 (-13)*	16521.1467 (343)*
3	16520.0495 (-16)*	16520.6025 (-2)*	16521.3404 (22)*
4	16519.9209 (-21)*	16520.6411 (-175)*	16521.5762 (-17)*
5	16519.8025 (-64)*	16520.7276 (-8)	16521.8269 (-47)*
6	16519.6786 (-303)*	16520.8302 (181)*	16522.1011 (19)*
7	16519.6124 (-104)*	16520.9082 (-17)	16522.3802 (-6)
8	16519.5295 (-211)*	16521.0281 (65)*	16522.6553 (-210)*
9	16519.4875 (-48)*	16521.1467 (-5)	16522.9851 (-7)

## Fortsetzung Tab. D7

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
10	16519.4363 (-117)	16521.2904 (35)*	16523.3092 (0)
11	16519.4363 (185)*	16521.4401 (-4)	16523.6461 (-5)
12	16519.4080 (65)*	16521.6068 (-12)	16523.9975 (-4)
13	16519.4080 (88)*	16521.7894 (-1)	16524.3695 (63)*
14	16519.4080 (-28)*	16521.9890 (40)*	16524.7400 (-24)
15	16519.4363 (1)	16522.1938 (-6)	16525.1346 (-10)
16	16519.4875 (117)*	16522.4168 (-9)	16525.5442 (15)
17	16519.5295 (2)	16522.6553 (2)	16525.9635 (-2)
18	16519.6124 (156)*	16522.9087 (23)*	16526.3978 (-9)
19	16519.6786 (4)	16523.1720 (4)	16526.8495 (19)
20	16519.7735 (-1)	16523.4506 (-2)	16527.3090 (-16)
21	16519.8823 (-7)	16523.7435 (-5)	16527.7880 (7)
22	16520.0064 (1)	16524.0508 (-3)	16528.2783 (2)
23	16520.1430 (-5)	16524.3695 (-26)	16528.7826 (-1)
24	16520.2949 (1)	16524.7079 (8)	16529.3112 (99)*
25	16520.4598 (-1)	16525.0557 (-3)	16529.8254 (-85)*
26	16520.6411 (20)	16525.4166 (-23)	16530.3809 (6)
27	16520.8302 (-19)	16525.7965 (8)	16530.9416 (9)
28	16521.0281 (-111)*	16526.1863 (-3)	16531.5154 (4)
29	16521.2620 (17)	16526.5912 (-1)	16532.1034 (2)
30	16521.4947 (-5)	16527.0093 (-6)	16532.7059 (6)
31	16521.7443 (1)	16527.4422 (-3)	16533.3216 (2)
32	16521.9890 (-181)*	16527.8893 (2)	16533.9414 (-99)*
33	16522.2847 (8)	16528.3496 (1)	16534.5955 (2)
34	16522.5761 (14)	16528.8243 (4)	16535.2539 (9)
35	16522.8819 (24)	16529.3112 (-10)	16535.9247 (0)
36	16523.2056 (75)*	16529.8254 (109)*	16536.6091 (-12)
37	16523.5305 (-3)	16530.3305 (-2)	16537.3093 (-5)
38	16523.8702 (-72)*	16530.8601 (-6)	16538.0227 (-5)
39	16524.2379 (0)	16531.4045 (-3)	16538.7477 (-28)
40	16524.6116 (-9)	16531.9608 (-19)	16539.4811 (-105)*
41	16524.9982 (-26)	16532.5298 (-48)*	16540.2553 (85)*
42	16525.4166 (134)*	16533.1435 (232)*	16541.0204 (47)
43	16525.8325 (129)	16533.7253 (53)*	16541.7998 (13)
44	16526.2552 (54)*	16534.3376 (40)	16542.5990 (38)
45	16526.6965 (25)	16534.9643 (31)	16543.4090 (31)
46	16527.1545 (24)	16535.6041 (15)	16544.2320 (17)
47	16527.6256 (14)	16536.2595 (16)	16545.0701 (14)
48	16528.1122 (21)	16536.9293 (22)	16545.9221 (12)
49	16528.6120 (19)	16537.6114 (11)	16546.7885 (16)
50	16529.1262 (22)	16538.3098 (24)	16547.6687 (18)
51	16529.6533 (16)	16539.0195 (12)	16548.5612 (5)
52	16530.1939 (4)	16539.7441 (10)	16549.4707 (23)
53	16530.7498 (7)	16540.4826 (8)	16550.3911 (12)
54	16531.3199 (14)	16541.2361 (17)	16551.3432 (179)*
55	16531.9027 (7)	16542.0010 (2)	16552.2782 (38)
56	16532.5298 (304)*	16542.7860 (49)	16553.2301 (-74)*
57	16533.1121 (14)	16543.5773 (19)	16554.2193 (49)*
58	16533.7253 (-106)*	16544.3845 (11)	16555.2056 (4)
59	16534.3742 (-8)	16545.2049 (-5)	16556.2073 (-24)*
60	16535.0288 (8)	16546.0412 (0)	16557.2238 (-43)*
61	16535.6931 (-18)	16546.8883 (-27)	16558.2643 (39)
62	16536.3682 (-76)*	16547.7697 (152)*	16559.3052 (-12)
63	16537.0753 (48)*	16548.6329 (9)	16560.3681 (19)
64	16537.7791 (1)	16549.5248 (17)	16561.4415 (16)
65	16538.5026 (10)	16550.4284 (1)	16562.5281 (8)
66	16539.2391 (11)	16551.3432 (-41)*	16563.6263 (-23)*
67	16539.9880 (-2)	16552.2782 (-18)	16564.7422 (-15)
68	16540.7499 (-25)	16553.2301 (34)*	16565.8754 (28)
69	16541.5288 (-17)	16554.1883 (11)	16567.0125 (-27)*
70	16542.3197 (-27)	16555.1597 (-18)	16568.1633 (-84)*
71	16543.1263 (-19)	16556.1492 (-4)	16569.3376 (-43)*
72	16543.9438 (-41)	16557.1505 (-11)	16570.5184 (-75)*
73	16544.7812 (-3)	16558.1651 (-23)	16571.7178 (-59)*
74	16545.6230 (-59)*	16559.2073 (103)*	16572.9385 (32)*
75	16546.4867 (-35)	16560.2317 (-87)*	16574.1575 (-31)*

Fortsetzung Tab. D7

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
76	16547.3694 (41)*	16561.2957 (-19)	16575.3852 (-145)*
77	16548.2517 (-26)	16562.3666 (-20)	16576.6455 (-70)*
78	16549.1529 (-43)	16563.4509 (-25)	16577.9120 (-71)*
79	16550.0706 (-33)	16564.5494 (-27)	16579.1952 (-43)*
80	16550.9960 (-84)*	16565.6586 (-59)	16580.5002 (67)
81		16566.7814 (-92)*	
82		16567.9239 (-67)	
83		16569.0792 (-51)	
84		16570.2458 (-60)	
85		16571.4096 (-235)*	

Tab. D8:  $\text{As}_2$  Übergang  $\text{D1}_g\text{-c1}_u$ , Bande 1-0, kalibrierte Linienpositionen

J	$\text{P}_{ee}$ -Zweig	$\text{P}_{ff}$ -Zweig	$\text{R}_{ee}$ -Zweig	$\text{R}_{ff}$ -Zweig
1	16683.1868 (207)*	16683.1868 (203)*	16683.7445 (267)*	16683.7445 (264)*
2	16683.0288 (182)*	16683.0288 (171)*	16683.9581 (281)*	16683.9581 (270)*
3	16682.8434 (-260)*	16682.8855 (139)*	16684.1570 (5)*	16684.1570 (-17)*
4	16682.7508 (85)*	16682.7508 (48)*	16684.3927 (-45)*	16684.3927 (-82)*
5	16682.6386 (91)*	16682.6386 (36)*	16684.6588 (66)*	16684.6588 (11)
6	16682.5319 (9)*	16682.5319 (-68)*	16684.9197 (-16)	16684.9197 (-93)*
7	16682.4505 (39)*	16682.4505 (-64)*	16685.2132 (86)*	16685.2132 (-17)
8	16682.3793 (29)*	16682.3793 (-103)*	16685.5060 (38)*	16685.5060 (-93)*
9	16682.2427 (69)*	16682.3273 (-96)*	16685.8296 (157)*	16685.8296 (-7)
10	16682.2731 (-56)*	16682.2731 (-258)*	16686.1414 (15)*	16686.1819 (220)*
11	16682.2427 (-85)*	16682.2731 (-23)	16686.5097 (297)*	16686.5097 (56)*
12	16682.2427 (48)*	16682.2731 (66)*	16686.8349 (5)	16686.8793 (164)*
13	16682.2427 (39)*	16682.2731 (9)	16687.1999 (-30)	16687.2410 (48)*
14	16682.2427 (-113)*	16682.2731 (-193)*	16687.5857 (1)	16687.6330 (90)*
15	16682.2731 (-102)*	16682.3273 (1)	16687.9832 (6)	16688.0286 (21)*
16	16682.3273 (5)	16682.3793 (27)*	16688.3936 (-1)	16688.4430 (-5)
17	16682.3793 (-52)	16682.4505 (99)*	16688.8208 (17)	16688.8769 (19)
18	16682.4777 (212)*	16682.5319 (127)*	16689.2545 (-41)	16689.3207 (-5)
19	16682.5440 (12)	16682.6111 (-12)	16689.7119 (-4)	16689.7791 (-27)
20	16682.6386 (-45)	16682.7183 (-18)	16690.1757 (-45)	16690.2455 (-115)*
21	16682.7508 (-69)	16682.8434 (10)	16690.6554 (-69)	16690.7439 (-29)
22	16682.8855 (-11)	16682.9801 (9)	16691.1571 (-15)	16691.2580 (70)*
23	16683.0288 (-9)	16683.1310 (3)	16691.6614 (-76)*	16691.7700 (1)
24	16683.1868 (-2)	16683.2964 (-3)	16692.1894 (-43)	16692.3033 (0)
25	16683.3576 (-8)	16683.4777 (4)	16692.7305 (-20)	16692.8507 (-5)
26	16683.5440 (-1)	16683.6731 (6)	16693.2859 (4)	16693.4140 (3)
27	16683.7445 (5)	16683.8826 (3)	16693.8555 (28)	16693.9909 (1)
28	16683.9581 (0)	16684.1071 (6)	16694.4388 (48)*	16694.5827 (4)
29	16684.1843 (-21)	16684.3459 (4)	16695.0341 (46)*	16695.1892 (8)
30	16684.4286 (-3)	16684.6002 (12)	16695.6419 (27)	16695.8101 (11)
31	16684.6821 (-35)	16684.8674 (4)	16696.2631 (1)	16696.4444 (2)
32	16684.9565 (0)	16685.1501 (5)	16696.9018 (8)	16697.0955 (16)
33	16685.2388 (-29)	16685.4472 (4)	16697.5543 (12)	16697.7587 (6)
34	16685.5413 (3)	16685.7595 (10)	16698.2201 (6)	16698.4381 (13)
35	16685.8564 (19)	16686.0855 (7)	16698.9013 (13)	16699.1309 (9)
36	16686.1819 (-3)	16686.4264 (7)	16699.5948 (2)	16699.8383 (5)
37	16686.5097 (-145)*	16686.7820 (9)	16700.3046 (12)	16700.5600 (-1)
38	16686.8793 (-10)	16687.1514 (3)	16701.0260 (-3)	16701.2965 (-3)
39	16687.2410 (-97)*	16687.5358 (2)	16701.7623 (-11)	16702.0462 (-19)
40	16687.6330 (-22)	16687.9335 (-12)	16702.5108 (-38)	16702.8045 (-94)*
41	16688.0286 (-53)	16688.3465 (-19)	16703.3082 (283)*	16703.6033 (91)*
42	16688.4430 (-38)	16688.7668 (-98)*	16704.0642 (48)*	16704.3931 (41)*
43	16688.8769 (30)	16689.2321 (128)*	16704.8563 (33)	16705.2014 (31)
44	16689.3207 (55)*	16689.6843 (77)*	16705.6632 (24)	16706.0225 (5)
45	16689.7791 (84)*	16690.1571 (87)*	16706.4868 (41)	16706.8632 (29)
46	16690.2455 (51)*	16690.6554 (206)*	16707.3206 (19)	16707.7140 (10)
47	16690.7439 (197)*	16691.1509 (152)*	16708.1713 (24)	16708.5817 (14)
48	16691.2255 (33)	16691.6614 (102)*	16709.0347 (16)	16709.4648 (29)
49	16691.7330 (-14)	16692.1894 (82)*	16709.9140 (25)	16710.3591 (10)
50	16692.2624 (16)	16692.7305 (47)*	16710.8050 (11)	16711.2696 (8)

## Fortsetzung Tab. D8

J	P <sub>ec</sub> -Zweig	P <sub>fr</sub> -Zweig	R <sub>ec</sub> -Zweig	R <sub>fr</sub> -Zweig
51	16692.8031 (18)	16693.2859 (11)	16711.7107 (2)	16712.1948 (10)
52	16693.3572 (12)	16693.8555 (-30)	16712.6323 (11)	16713.1347 (14)
53	16693.9264 (15)	16694.4388 (-77)*	16713.5656 (-4)	16714.0882 (8)
54	16694.5088 (9)	16695.0341 (-151)*	16714.5150 (1)	16715.0546 (-13)
55	16695.1059 (7)	16695.6705 (41)	16715.4838 (60)*	16716.0393 (5)
56	16695.7169 (4)	16696.2972 (-9)	16716.4553 (4)	16717.0370 (9)
57	16696.3449 (29)	16696.9445 (3)	16717.4474 (13)	16718.0471 (-9)
58	16696.9819 (1)	16697.6071 (21)	16718.4501 (-12)	16719.0725 (-17)
59	16697.6350 (-7)	16698.2955 (153)*	16719.4686 (-20)	16720.1136 (-13)
60	16698.2955 (-81)*	16698.9767 (67)*	16720.5007 (-32)	16721.1623 (-77)*
61	16698.9767 (-92)*	16699.6758 (17)	16721.5591 (76)*	16722.2426 (31)
62	16699.6758 (-63)*	16700.3865 (-64)*	16722.6127 (-2)	16723.3221 (-14)
63	16700.3865 (-61)*	16701.1224 (-37)	16723.6918 (32)	16724.4217 (-2)
64	16701.1224 (52)	16701.8619 (-120)*	16724.7780 (-2)	16725.5337 (-10)
65	16701.8619 (60)*	16702.6400 (39)	16725.8784 (-35)*	16726.6604 (-15)
66	16702.6111 (23)	16703.4073 (-55)*	16726.9968 (-28)*	16727.8055 (20)
67	16703.3685 (-73)*	16704.2017 (-23)	16728.1288 (-27)*	16728.9544 (-50)*
68	16704.1544 (-26)	16705.0166 (70)*	16729.2735 (-38)*	16730.1261 (-37)*
69	16704.9498 (-24)	16705.8255 (-44)*	16730.4309 (-62)*	16731.3075 (-71)*
70	16705.7566 (-50)*	16706.6608 (-36)*	16731.6063 (-47)*	16732.5082 (-55)*
71	16706.5811 (-40)*	16707.5085 (-51)*	16732.7973 (-16)*	16733.7206 (-66)*
72	16707.4176 (-51)*	16708.3727 (-44)*	16733.9934 (-75)*	16734.9469 (-82)*
73	16708.2950 (205)*	16709.2488 (-63)*	16735.2030 (-139)*	16736.1882 (-92)*
74	16709.1324 (-79)*	16710.1427 (-49)*	16736.4310 (-159)*	16737.4539 (-1)*
75	16710.0113 (-90)*	16711.0460 (-86)*	16737.6872 (-36)*	16738.7178 (-72)*
76	16710.8989 (-154)*	16711.9764 (5)*	16738.9415 (-74)*	16739.9975 (-128)*
77	16711.8702 (477)*	16712.9026 (-92)*	16740.2160 (-49)*	16741.2979 (-121)*
78	16712.7820 (372)*	16713.8527 (-94)*	16741.4935 (-134)*	16742.6120 (-121)*
79	16713.6116 (-696)*	16714.8155 (-114)*	16742.7956 (-112)*	16743.9372 (-152)*

Tab. D9: As<sub>2</sub> Übergang f<sub>1</sub>0<sup>-</sup><sub>g</sub>-c<sub>1</sub>1<sub>u</sub>, Bande 0-2, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	9669.1827 (-12)*	9669.3544 (-166)*	9669.7537 (76)*
2	9669.0434 (80)*	9669.4110 (19)*	9669.9792 (68)*
3	9668.9065 (1)*	9669.4611 (-52)*	9670.2121 (-61)*
4	9668.7989 (21)*	9669.5414 (-14)*	9670.4820 (-15)*
5	9668.7112 (45)*	9669.6338 (-44)*	9670.7711 (29)*
6	9668.6335 (-25)*	9669.7537 (9)	9671.0685 (-38)
7	9668.5787 (-61)*	9669.8882 (17)	9671.3966 (7)
8	9668.5552 (21)*	9670.0405 (13)	9671.7418 (29)*
9	9668.5434 (25)*	9670.2121 (11)	9672.1031 (17)
10	9668.5552 (71)*	9670.4072 (53)*	9672.4861 (27)*
11	9668.5787 (40)*	9670.6120 (0)	9672.8863 (15)
12	9668.6231 (22)*	9670.8417 (6)	9673.3052 (-5)*
13	9668.6877 (11)	9671.0900 (7)	9673.7509 (50)*
14	9668.7728 (12)	9671.3573 (7)	9674.2084 (27)*
15	9668.8763 (2)	9671.6467 (38)*	9674.6853 (4)
16	9669.0003 (2)	9671.9503 (18)*	9675.1836 (1)
17	9669.1452 (17)	9672.2722 (-8)*	9675.7024 (8)
18	9669.3072 (8)	9672.6173 (6)	9676.2399 (9)
19	9669.4889 (1)	9672.9800 (7)	9676.7967 (7)
20	9669.6928 (21)*	9673.3622 (10)	9677.3716 (-8)*
21	9669.9119 (0)	9673.7627 (7)	9677.9684 (2)
22	9670.1528 (2)	9674.1824 (4)	9678.5845 (11)
23	9670.4072 (-57)*	9674.6215 (4)	9679.2186 (5)
24	9670.6949 (24)*	9675.0794 (2)	9679.8724 (2)
25	9670.9924 (8)	9675.5593 (28)*	9680.5459 (2)
26	9671.3109 (7)	9676.0530 (3)	9681.2393 (7)
27	9671.6467 (-15)*	9676.5682 (1)	9681.9506 (-5)
28	9672.0060 (2)	9677.1031 (6)	9682.6844 (16)
29	9672.3838 (11)	9677.6562 (2)	9683.4315 (-25)*
30	9672.7791 (0)	9678.2293 (7)	9684.2050 (4)
31	9673.1962 (13)	9678.8208 (6)	9685.0006 (60)*

## Fortsetzung Tab. D9

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>Q-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
32	9673.6299 (-3)	9679.4316 (6)	9685.8075 (35)*
33	9674.0849 (0)	9680.0524 (-83)*	9686.6341 (12)
34	9674.5588 (-4)	9680.7100 (5)	9687.4822 (11)
35	9675.0535 (8)	9681.3777 (3)	9688.3482 (-5)
36	9675.5593 (-66)*	9682.0639 (-5)	9689.2362 (4)
37	9676.0987 (3)	9682.7696 (-9)*	9690.1426 (5)
38	9676.6516 (13)	9683.4959 (4)	9691.0686 (6)
39	9677.2214 (-3)	9684.2402 (5)	9692.0140 (8)
40	9677.8133 (8)	9685.0006 (-22)*	9692.9775 (-2)
41	9678.4236 (9)	9685.7861 (10)	9693.9591 (-26)*
42	9679.0524 (0)	9686.5815 (-48)*	9694.9652 (2)
43	9679.7024 (8)	9687.4060 (-7)	9695.9878 (0)
44	9680.3698 (-3)	9688.2458 (-2)	9697.0300 (2)
45	9681.0587 (6)	9689.1045 (1)	9698.0915 (2)
46	9681.7659 (4)	9689.9822 (3)	9699.1724 (3)
47	9682.4916 (-7)	9690.8787 (3)	9700.2695 (-27)*
48	9683.2383 (-3)	9691.7941 (2)	9701.3920 (2)
49	9684.0047 (4)	9692.7284 (0)	9702.5200 (-106)*
50	9684.7895 (2)	9693.6820 (0)	9703.6886 (-3)
51	9685.5952 (13)*	9694.6549 (4)	9704.8668 (3)
52	9686.4183 (6)	9695.6461 (-1)	9706.0638 (4)
53	9687.2613 (3)	9696.6563 (-6)	9707.2798 (1)
54	9688.1242 (5)	9697.6860 (-5)	9708.5172 (20)*
55	9689.0054 (-5)	9698.7350 (-2)	9709.7701 (-1)
56	9689.9051 (-23)*	9699.8027 (-2)	9711.0442 (-2)
57	9690.8229 (-54)*	9700.8892 (-3)	9712.3378 (-3)
58	9691.7668 (-19)*	9701.9950 (-2)	9713.6509 (0)
59	9692.7284 (1)	9703.1196 (-3)	9714.9828 (-3)
60	9693.7078 (4)	9704.2633 (-2)	9716.3343 (-3)
61	9694.7060 (1)	9705.4258 (-4)	9717.7048 (-7)
62	9695.7252 (15)*	9706.6077 (-2)	9719.0876 (-80)*
63	9696.7604 (-5)	9707.8081 (-5)	9720.5046 (-4)
64	9697.8177 (2)	9709.0281 (-2)	9721.9338 (1)
65	9698.8932 (-4)	9710.2662 (-7)	9723.3819 (2)
66	9699.9881 (-8)	9711.5239 (-6)	9724.8487 (-3)
67	9701.1054 (18)*	9712.8007 (-3)	9726.3347 (-8)
68	9702.2373 (-4)	9714.0960 (-5)	9727.8411 (-2)
69	9703.3919 (9)*	9715.4107 (-4)	9729.3663 (-1)
70	9704.5640 (2)	9716.7457 (11)*	9730.9102 (-5)
71	9705.7476 (-84)*	9718.0962 (-8)	9732.4740 (-4)
72	9706.9671 (-4)	9719.4671 (-13)	9734.0564 (-8)
73	9708.1976 (-7)	9720.8606 (19)*	9735.6589 (-4)
74	9709.4488 (3)	9722.2675 (-5)	9737.2804 (-3)
75	9710.7014 (-165)*	9723.6958 (-5)	9738.9212 (0)
76	9712.0069 (1)	9725.1427 (-7)	9740.5805 (-6)
77	9713.3138 (-12)	9726.6088 (-8)	9742.2592 (-9)
78	9714.6423 (-1)	9728.0940 (-6)	9743.9587 (4)
79	9715.9888 (-4)	9729.5980 (-5)	9745.6753 (-4)
80	9717.3565 (12)*	9731.1207 (-7)	9747.4123 (-1)
81	9718.7404 (-3)	9732.6626 (-6)	9749.1678 (-5)
82	9720.1441 (-13)	9734.2228 (-11)	9750.9428 (-6)
83	9721.5689 (-6)	9735.8024 (-11)	9752.7378 (1)
84	9723.0128 (0)	9737.4011 (-10)	9754.5508 (-3)
85	9724.4730 (-23)*	9739.0222 (27)*	9756.3859 (22)*
86	9725.9559 (-14)	9740.6543 (-15)	9758.2350 (-6)
87	9727.4581 (-4)	9742.3106 (-5)	9760.1057 (-8)
88	9728.9785 (-4)	9743.9844 (-7)	9761.9946 (-20)*
89	9730.5177 (-9)	9745.6753 (-28)*	9763.9060 (1)
90	9732.0751 (-25)*	9747.3861 (-39)*	9765.8331 (-13)
91	9733.6557 (-2)	9749.1194 (-13)	9767.7816 (-4)
92	9735.2484 (-50)*	9750.8690 (-13)	9769.7491 (5)
93	9736.8698 (-3)	9752.6383 (-5)	9771.7333 (-12)
94	9738.5058 (-3)	9754.4250 (-10)	9773.7388 (-7)
95	9740.1590 (-24)*	9756.2314 (-8)	9775.7629 (-7)
96	9741.8345 (-13)*	9758.0564 (-9)*	9777.8064 (-4)*
97	9743.5331 (35)*	9759.8996 (-15)*	9779.8691 (1)*
98	9745.2403 (-22)*	9761.7623 (-15)*	9781.9511 (7)*
99	9746.9732 (-15)*	9763.6439 (-14)*	9784.0501 (-8)*
100	9748.7264 (4)*	9765.5445 (-12)*	9786.1730 (25)*

Tab. D10:  $As_2$  Übergang  $f_1 0^+_{g-c_1} 1_u$ , Bande 0-2, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	9682.6844 (-238)*	-	9683.2837 (133)*
2	9682.6106 (517)*	9682.9413 (64)*	9683.4959 (-1)*
3	9682.4781 (493)*	9682.9914 (-18)*	9683.7508 (102)*
4	9682.3162 (-16)*	9683.0693 (-18)*	9684.0047 (3)*
5	9682.2560 (302)*	9683.1673 (-10)*	9684.2402 (-471)*
6	9682.1508 (-23)*	9683.2837 (-14)*	9684.5872 (-20)*
7	9682.0639 (-354)*	9683.4315 (102)*	9684.9186 (83)*
8	9682.0639 (-7)*	9683.5809 (39)*	9685.2519 (15)*
9	9682.0639 (148)*	9683.7508 (-13)	9685.5952 (-144)*
10	9682.0639 (113)*	9683.9471 (4)*	9685.9864 (-15)
11	9682.0639 (-114)*	9684.1596 (-11)	9686.3852 (-1)
12	9682.1164 (-6)	9684.3948 (6)*	9686.8014 (-3)
13	9682.1776 (-3)	9684.6463 (-8)	9687.2363 (-10)
14	9682.2560 (-18)	9684.9186 (-10)	9687.6904 (-15)
15	9682.3554 (-14)	9685.2105 (-9)	9688.1635 (-21)
16	9682.4781 (32)*	9685.5218 (-9)	9688.6580 (-4)
17	9682.6106 (-16)	9685.8528 (-7)	9689.1693 (-9)
18	9682.7696 (11)*	9686.2029 (-7)	9689.7028 (16)*
19	9682.9413 (-27)*	9686.5815 (82)*	9690.2532 (20)*
20	9683.1376 (-9)	9686.9614 (-10)	9690.8229 (27)*
21	9683.3510 (-10)	9687.3696 (-14)	9691.4075 (-8)
22	9683.5809 (-39)*	9687.7981 (-8)	9692.0140 (-15)
23	9683.8362 (-4)	9688.2458 (-6)	9692.6403 (-14)
24	9684.1071 (-4)	9688.7125 (-8)	9693.2861 (-10)
25	9684.3948 (-27)*	9689.1990 (-5)	9693.9591 (76)*
26	9684.7059 (-6)	9689.7028 (-25)*	9694.6359 (10)*
27	9685.0333 (-15)	9690.2299 (-6)	9695.3367 (-8)
28	9685.3815 (-5)	9690.7746 (-6)	9696.0584 (-6)
29	9685.7475 (-8)	9691.3383 (-8)	9696.7982 (-14)
30	9686.1328 (-9)	9691.9219 (-8)	9697.5581 (-12)
31	9686.5376 (-7)	9692.5249 (-7)	9698.3373 (-6)
32	9686.9614 (-6)	9693.1475 (-5)	9699.1350 (-7)
33	9687.4060 (13)*	9693.7889 (-9)	9699.9515 (-10)
34	9687.8656 (-8)	9694.4504 (-5)	9700.7879 (-4)
35	9688.3482 (9)*	9695.1309 (-6)	9701.6437 (6)*
36	9688.8464 (-9)	9695.8309 (-7)	9702.5200 (29)*
37	9689.3658 (-5)	9696.5501 (-9)	9703.4092 (-8)
38	9689.9051 (7)*	9697.2893 (-6)	9704.3215 (-5)
39	9690.4608 (-7)	9698.0474 (-7)	9705.2528 (-1)
40	9691.0377 (-1)	9698.8253 (-6)	9706.2026 (-5)
41	9691.6332 (1)	9699.6223 (-7)	9707.1715 (-6)
42	9692.2474 (-2)	9700.4392 (-3)	9708.1595 (-6)
43	9692.8811 (0)	9701.2747 (-7)	9709.1666 (-5)
44	9693.5333 (-3)	9702.1303 (-3)	9710.1927 (-5)
45	9694.2052 (0)	9703.0049 (-5)	9711.2377 (-7)
46	9694.8954 (-5)	9703.8989 (-5)	9712.3017 (-7)
47	9695.6055 (-2)	9704.8128 (-1)	9713.3850 (-5)
48	9696.3339 (-7)	9705.7476 (18)*	9714.4868 (-9)
49	9697.0820 (-4)	9706.6978 (-2)	9715.6087 (-1)
50	9697.8488 (-6)	9707.6697 (0)	9716.7457 (-32)*
51	9698.6349 (-5)	9708.6607 (0)	9717.9077 (-2)
52	9699.4398 (-6)	9709.6712 (1)	9719.0876 (16)*
53	9700.2695 (50)*	9710.7014 (6)	9720.2825 (-6)
54	9701.1054 (-23)*	9711.7501 (1)	9721.4987 (-4)
55	9701.9712 (14)*	9712.8179 (-6)	9722.7340 (-1)
56	9702.8507 (-4)	9713.9065 (2)	9723.9883 (2)
57	9703.7516 (2)	9715.0137 (1)	9725.2604 (-6)
58	9704.6707 (0)	9716.1401 (0)	9726.5531 (2)
59	9705.6091 (0)	9717.2859 (-2)	9727.8636 (-2)
60	9706.5663 (-2)	9718.4541 (28)*	9729.1935 (-1)
61	9707.5436 (6)	9719.6358 (-2)	9730.5427 (3)
62	9708.5381 (-3)	9720.8414 (15)*	9731.9104 (3)
63	9709.5528 (-1)	9722.0632 (1)	9733.2963 (-5)
64	9710.5867 (3)	9723.3061 (3)	9734.7024 (-1)
65	9711.6389 (0)	9724.5680 (2)	9736.1267 (-2)
66	9712.7109 (3)	9725.8491 (1)	9737.5708 (4)
67	9713.8017 (6)	9727.1499 (3)	9739.0222 (-106)*

## Fortsetzung Tab. D10

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
68	9714.9108 (2)	9728.4699 (4)	9740.5147 (5)
69	9716.0401 (8)	9729.8092 (4)	9742.0147 (2)
70	9717.1870 (1)	9731.1677 (4)	9743.5331 (-5)
71	9718.3535 (0)	9732.5461 (11)	9745.0719 (2)
72	9719.5399 (8)	9733.9424 (2)	9746.6283 (-4)
73	9720.7443 (6)	9735.3590 (4)	9748.2052 (7)
74	9721.9677 (4)	9736.7949 (6)	9749.7998 (4)
75	9723.2104 (5)	9738.2500 (7)	9751.4133 (2)
76	9724.4730 (15)	9739.7244 (8)	9753.0457 (1)
77	9725.7526 (6)	9741.2174 (4)	9754.6981 (10)
78	9727.0521 (6)	9742.7302 (3)	9756.3707 (34)*
79	9728.3705 (4)	9744.2628 (8)	9758.0564 (-2)
80	9729.7079 (3)	9745.8140 (7)	9759.7650 (4)
81	9731.0655 (14)	9747.3861 (22)*	9761.4924 (9)
82	9732.4398 (3)	9748.9744 (7)	9763.2374 (1)
83	9733.8349 (10)	9750.5834 (6)	9765.0023 (4)
84	9735.2484 (12)	9752.2124 (12)	9766.7859 (5)
85	9736.6812 (17)	9753.8600 (13)	9768.5889 (12)
86	9738.1309 (2)	9755.5264 (9)	9770.4101 (12)
87	9739.6008 (-2)	9757.2124 (10)	9772.2496 (7)
88	9741.0903 (3)	9758.9179 (12)	9774.1079 (2)
89	9742.5991 (9)	9760.6430 (19)	9775.9853 (0)
90	9744.1257 (6)	9762.3858 (11)	9777.8824 (6)
91	9745.6753 (43)*	9764.1487 (11)	9779.7985 (15)
92	9747.2367 (8)	9765.9310 (14)	9781.7319 (9)
93	9748.8211 (14)	9767.7319 (11)	9783.6852 (13)
94	9750.4224 (0)	9769.5527 (14)	9785.6542 (-13)*
95	9752.0498 (58)*	9771.3919 (11)	9787.6482 (23)*
96	9753.6849 (4)	9773.2500 (4)	9789.6547 (-4)*
97	9755.3461 (22)*	9775.1288 (13)	9791.6834 (3)
98	9757.0228 (6)	9777.0264 (19)	9793.7295 (-4)*
99	9758.7198 (4)	9778.9438 (31)*	9795.7968 (14)
100	9760.4366 (11)	9780.8779 (18)	9797.8819 (23)*
101	9762.1735 (30)*	9782.8316 (10)	9799.9844 (17)*
102	9763.9298 (54)*	9784.8060 (17)	
103	9765.6973 (2)	9786.7986 (15)	
104	9767.4892 (6)	9788.8099 (9)	
105	9769.2982 (-9)*	9790.8413 (13)	
106	9771.1305 (21)*	9792.8948 (47)*	
107	9772.9765 (0)	9794.9616 (24)	
108	9774.8443 (8)	9797.0507 (32)*	
109	9776.7274 (-20)*	9799.1596 (46)*	
110	9778.6354 (13)*	9682.6844 (-238)*	

Tab. D11:  $\text{As}_2$  Übergang  $f_2 1_g - c_2 0^-$ , Bande 0-2, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	10114.4667 (49)*	10114.6431 (-61)*	10115.0303 (62)*
2	10114.3200 (79)*	10114.6881 (12)*	10115.2590 (97)*
3	10114.1769 (-45)*	10114.7442 (7)*	10115.4814 (-119)*
4	10114.0607 (-87)*	10114.8211 (21)*	10115.7558 (-5)*
5	10113.9874 (111)*	10114.9164 (31)*	10116.0390 (8)*
6	10113.9111 (89)*	10115.0303 (38)*	10116.3471 (82)*
7	10113.8449 (-21)*	10115.1594 (9)*	10116.6589 (4)
8	10113.7966 (-140)*	10115.3091 (-4)*	10116.9977 (8)
9	10113.7966 (35)*	10115.4814 (22)	10117.3576 (34)*
10	10113.7966 (21)*	10115.6688 (9)	10117.7306 (2)
11	10113.7966 (-182)*	10115.8746 (-8)*	10118.1260 (4)
12	10113.8449 (-91)*	10116.1039 (22)	10118.5392 (-3)
13	10113.9111 (-9)*	10116.3471 (1)	10118.9688 (-35)*
14	10113.9874 (-16)*	10116.6126 (16)	10119.4230 (-10)*
15	10114.0839 (-9)*	10116.8950 (10)	10119.8960 (14)
16	10114.2001 (5)	10117.1965 (7)	10120.3857 (17)
17	10114.3343 (11)	10117.5173 (8)	10120.8929 (7)

## Fortsetzung Tab. D11

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>Q-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
18	10114.4835 (-22)*	10117.8584 (25)	10121.4179 (-15)*
19	10114.6574 (4)	10118.2147 (3)	10121.9659 (5)
20	10114.8486 (13)	10118.5949 (33)*	10122.5321 (19)
21	10115.0566 (2)	10118.9853 (-24)*	10123.1145 (6)
22	10115.2845 (1)	10119.4039 (13)	10123.7177 (11)
23	10115.5316 (3)	10119.8364 (1)	10124.3388 (9)
24	10115.7990 (19)	10120.2895 (5)	10124.9788 (6)
25	10116.0820 (2)	10120.7608 (3)	10125.6385 (12)
26	10116.3843 (-10)	10121.2511 (3)	10126.3146 (-7)
27	10116.7079 (1)	10121.7597 (-3)	10127.0117 (-4)
28	10117.0500 (10)	10122.2883 (3)	10127.7268 (-10)
29	10117.4091 (-1)	10122.8342 (-7)	10128.4619 (-4)
30	10117.7896 (13)	10123.4002 (-4)	10129.2158 (2)
31	10118.1868 (6)	10123.9822 (-29)*	10129.9880 (2)
32	10118.5949 (-82)*	10124.5871 (-14)	10130.7788 (0)
33	10119.0389 (2)	10125.2088 (-19)	10131.5891 (6)
34	10119.4933 (0)	10125.8514 (-3)	10132.4157 (-15)
35	10119.9655 (-13)	10126.5102 (-15)	10133.2644 (-2)
36	10120.4597 (7)	10127.1885 (-19)	10134.1437 (127)*
37	10120.9699 (-2)	10127.8871 (-8)	10135.0136 (-25)
38	10121.5010 (8)	10128.6039 (-3)	10135.9225 (25)*
39	10122.0479 (-12)	10129.3379 (-16)	10136.8422 (-5)
40	10122.6168 (0)	10130.0976 (41)*	10137.7834 (-9)
41	10123.2037 (2)	10130.8660 (-3)	10138.7433 (-14)
42	10123.8085 (-4)	10131.6576 (-4)	10139.7229 (-9)
43	10124.4329 (-5)	10132.4671 (-13)	10140.7208 (-11)
44	10125.0757 (-8)	10133.2974 (-4)	10141.7370 (-16)
45	10125.7376 (-9)	10134.1437 (-21)	10142.7732 (-10)
46	10126.4171 (-24)	10135.0136 (8)*	10143.8266 (-20)
47	10127.1178 (-14)	10135.8973 (-12)	10144.9012 (-4)
48	10127.8367 (-12)	10136.8016 (-14)	10145.9926 (-10)
49	10128.5749 (-4)	10137.7244 (-19)	10147.1033 (-11)
50	10129.3379 (62)*	10138.6661 (-23)	10148.2317 (-21)
51	10130.0976 (-92)*	10139.6274 (-20)	10149.3799 (-22)
52	10130.9008 (0)	10140.6087 (-3)	10150.5464 (-27)
53	10131.7113 (-23)	10141.6054 (-21)	10151.7011 (-339)*
54	10132.5425 (-27)*	10142.6220 (-28)	10152.9423 (28)*
55	10133.3615 (-342)*	10143.6543 (-66)*	10154.1625 (-4)
56	10134.2679 (28)*	10144.7191 (34)*	10155.4056 (6)
57	10135.1543 (10)	10145.7900 (7)	10156.6668 (10)
58	10136.0593 (-9)	10146.8814 (-3)	10157.9439 (-16)
59	10136.9854 (-7)	10147.9924 (-5)	10159.2454 (16)*
60	10137.9309 (2)	10149.1228 (-1)	10160.5608 (-1)
61	10138.8952 (10)	10150.2719 (2)	10161.8958 (-9)
62	10139.8780 (16)	10151.4390 (-1)	10163.2513 (1)
63	10140.8772 (-3)	10152.6256 (3)	10164.6254 (8)
64	10141.8981 (7)	10153.8299 (-4)	10166.0566 (400)*
65	10142.9358 (-3)	10155.0541 (1)	10167.4238 (-34)*
66	10143.9949 (12)	10156.2955 (-11)	10168.8572 (5)
67	10145.0704 (5)	10157.5592 (14)	10170.3052 (3)
68	10146.1648 (-3)	10158.8387 (9)	10171.7730 (13)
69	10147.2798 (9)	10160.1379 (14)	10173.2583 (10)
70	10148.4141 (24)	10161.4534 (-6)	10174.7610 (-6)*
71	10149.5639 (8)	10162.7911 (9)	10176.2837 (-9)*
72	10150.7361 (27)	10164.1458 (8)	
73	10151.9267 (43)	10165.5190 (4)*	10179.3847 (-18)*
74	10153.1393 (90)*	10166.9094 (-16)*	
75	10154.3620 (51)	10168.3228 (7)*	10182.5655 (22)*
76	10155.6049 (26)*	10169.7557 (38)	10184.1842 (46)*
77	10156.8703 (39)*	10171.2020 (16)*	10185.8225 (78)*
78	10158.1544 (51)*	10172.6657 (-19)*	10187.4735 (52)*
79	10159.4538 (29)*	10174.1525 (-10)*	10189.1459 (52)*
80		10175.6586 (6)*	

Tab. D12:  $\text{As}_2$  Übergang  $f_{10}^-g-e_{1u}$ , Bande 0-1, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1			
2	4518.6078 (-53)*	4518.9847 (-33)*	
3	4518.4741 (23)*	4519.0510 (170)*	4519.7876 (40)*
4	4518.3476 (18)*	4519.0970 (15)	4520.0305 (-20)*
5	4518.2377 (25)*	4519.1730 (8)	4520.2992 (26)*
6	4518.1408 (9)*	4519.2506 (-137)*	4520.5554 (-208)*
7	4518.0610 (10)*	4519.3725 (7)	4520.8727 (17)
8	4517.9757 (-198)*	4519.4964 (18)	4521.1821 (9)
9	4517.9378 (-85)*	4519.6338 (10)	4521.5084 (16)
10	4517.8999 (-125)*	4519.7876 (13)	4521.8579 (103)*
11	4517.8999 (60)*	4519.9556 (3)	4522.2052 (12)
12	4517.8999 (92)*	4520.1407 (12)	4522.5765 (11)
13	4517.8999 (-31)*	4520.3400 (10)	4522.9639 (14)
14	4517.9378 (72)*	4520.5554 (14)	4523.3657 (10)
15	4517.9757 (22)	4520.7859 (17)	4523.7836 (13)
16	4518.0336 (19)	4521.0324 (25)	4524.2159 (7)
17	4518.1068 (14)	4521.2918 (11)	4524.6646 (11)
18	4518.1957 (13)	4521.5682 (11)	4525.1277 (7)
19	4518.2999 (11)	4521.8579 (-8)	4525.6152 (92)*
20	4518.4192 (7)	4522.1669 (11)	4526.1106 (104)*
21	4518.5546 (11)	4522.4891 (11)	4526.6108 (11)
22	4518.7050 (11)	4522.8260 (3)	4527.1359 (13)
23	4518.8706 (9)	4523.1832 (46)*	4527.6758 (9)
24	4519.0510 (3)	4523.5480 (10)	4528.2317 (13)
25	4519.2506 (35)*	4523.9316 (10)	4528.8023 (11)
26	4519.4591 (2)	4524.3307 (11)	4529.3883 (10)
27	4519.6871 (11)	4524.7447 (8)	4529.9897 (9)
28	4519.9302 (17)	4525.1745 (11)	4530.6064 (9)
29	4520.1872 (9)	4525.6152 (-32)*	4531.2385 (9)
30	4520.4601 (7)	4526.0800 (14)	4531.8844 (-5)
31	4520.7489 (10)	4526.5552 (10)	4532.5499 (23)
32	4521.0591 (74)*	4527.0458 (7)	4533.2176 (-79)*
33	4521.3716 (8)	4527.5521 (9)	4533.9195 (8)
34	4521.7060 (8)	4528.0735 (8)	4534.6278 (6)
35	4522.0557 (7)	4528.6102 (7)	4535.3547 (38)*
36	4522.4206 (5)	4529.1621 (5)	4536.0943 (43)*
37	4522.7984 (-21)*	4529.7312 (22)	4536.8451 (7)
38	4523.1832 (-131)*	4530.3124 (7)	4537.6144 (5)
39	4523.6079 (6)	4530.9103 (7)	4538.3997 (9)
40	4524.0342 (5)	4531.5229 (1)	4539.1993 (4)
41	4524.4759 (5)	4532.1518 (4)	4540.0148 (5)
42	4524.9328 (5)	4532.7947 (-5)	4540.8454 (5)
43	4525.4053 (7)	4533.4544 (1)	4541.7092 (184)*
44	4525.8927 (4)	4534.1291 (4)	4542.5531 (12)
45	4526.3955 (4)	4534.8167 (-16)*	4543.4143 (-140)*
46	4526.9136 (3)	4535.5236 (4)	4544.3200 (1)
47	4527.4472 (4)	4536.2437 (3)	4545.2270 (3)
48	4527.9957 (1)	4536.9791 (3)	4546.1489 (2)
49	4528.5599 (3)	4537.7328 (33)*	4547.0861 (1)
50	4529.1323 (-67)*	4538.4955 (1)	4548.0384 (-1)
51	4529.7312 (-23)*	4539.2769 (3)	4549.0062 (0)
52	4530.3433 (-1)	4540.0758 (29)	4549.9889 (-1)
53	4530.9683 (-2)	4540.8846 (-1)	4550.9868 (-4)
54	4531.6108 (19)	4541.7092 (-23)*	4552.0168 (163)*
55	4532.2646 (0)	4542.5531 (-5)	4553.0289 (-1)
56	4532.9355 (0)	4543.4143 (34)*	4554.0722 (-4)
57	4533.6213 (-4)	4544.2833 (-1)	4555.1313 (-2)
58	4534.3106 (-126)*	4545.1710 (-2)	4556.2046 (-9)
59	4535.0378 (-21)*	4546.0728 (-14)*	4557.2939 (-7)
60	4535.7710 (-7)	4546.9829 (-94)*	4558.3988 (-2)
61	4536.5182 (-7)	4547.9250 (-6)	4559.5178 (-7)
62	4537.2810 (-3)	4548.8740 (-2)	4560.6521 (-10)
63	4538.0580 (-9)	4549.8372 (-7)	4561.8021 (-9)
64	4538.8509 (-8)	4550.8124 (-44)*	4562.9671 (-8)
65	4539.6585 (-13)	4551.8098 (-10)	4564.1466 (-13)
66	4540.4824 (-7)	4552.8037 (-164)*	4565.3351 (-80)*
67	4541.3203 (-12)	4553.8433 (-12)	4566.5521 (-13)

## Fortsetzung Tab. D12

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
68	4542.1729 (-23)	4554.8828 (-13)	4567.7775 (-13)
69	4543.0427 (-14)	4555.9376 (-12)	4569.0176 (-18)
70	4543.9265 (-16)	4557.0072 (-15)	4570.2732 (-17)
71	4544.8256 (-18)	4558.0921 (-16)	4571.5436 (-21)
72	4545.7405 (-13)	4559.1914 (-24)	4572.8297 (-18)
73	4546.6691 (-23)	4560.3073 (-18)	4574.1302 (-22)
74	4547.6143 (-18)	4561.4448 (53)*	4575.4459 (-24)
75	4548.5680 (-81)*	4562.5830 (-20)	4576.7766 (-27)
76	4549.5492 (-19)	4563.7435 (-21)	4578.1225 (-29)
77	4550.5387 (-27)	4564.9188 (-24)	4579.4832 (-34)
78	4551.5447 (-20)	4566.1087 (-33)	4580.8664 (37)*
79	4552.5646 (-27)	4567.3155 (-24)	4582.2511 (-28)
80	4553.5970 (-59)*	4568.5358 (-31)	4583.6569 (-33)

Tab. D13:  $As_2$  Übergang  $f_1 0^+_{g-e} 1_u$ , Bande 0-1, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1		4532.4994 (180)*	
2			4533.0700 (-42)*
3		4532.5499 (-82)*	4533.3100 (23)*
4		4532.6174 (-21)	4533.5520 (-45)*
5		4532.6973 (10)	4533.8204 (-3)
6		4532.7947 (63)*	4534.1291 (289)*
7		4532.8959 (0)	4534.3947 (-4)
8		4533.0185 (-2)	4534.7048 (-4)
9	4531.4579 (-124)*	4533.1571 (2)	4535.0378 (70)*
10	4531.4221 (-143)*	4533.3100 (-3)	4535.3811 (94)*
11	4531.4221 (42)*	4533.4847 (54)*	4535.7274 (-5)
12	4531.4221 (73)*	4533.6631 (-4)	4536.0943 (-52)*
13	4531.4221 (-49)*	4533.8633 (3)	4536.4865 (0)
14	4531.4579 (33)*	4534.0787 (7)	4536.8887 (0)
15	4531.5229 (254)*	4534.3106 (23)	4537.3053 (-10)
16	4531.5581 (24)*	4534.5726 (188)*	4537.7328 (-64)*
17	4531.6303 (8)	4534.8167 (20)	4538.1876 (1)
18	4531.7184 (0)	4535.0912 (2)	4538.6510 (0)
19	4531.8227 (-1)	4535.3811 (-16)	4539.1407 (108)*
20	4531.9424 (0)	4535.6895 (-1)	4539.6272 (30)*
21	4532.0777 (3)	4536.0122 (2)	4540.1334 (-3)
22	4532.2278 (0)	4536.3490 (-6)	4540.6587 (1)
23	4532.3934 (-1)	4536.7062 (37)*	4541.1986 (-1)
24	4532.5729 (-17)	4537.0709 (0)	4541.7541 (-1)
25	4532.7947 (237)*	4537.4544 (0)	4542.3250 (0)
26	4532.9829 (1)	4537.8536 (2)	4542.9112 (0)
27	4533.2176 (77)*	4538.2678 (1)	4543.5127 (0)
28	4533.4544 (21)*	4538.6975 (2)	4544.1296 (2)
29	4533.7105 (3)	4539.1407 (-15)	4544.7615 (1)
30	4533.9836 (3)	4539.6044 (20)	4545.4088 (1)
31	4534.2718 (1)	4540.0758 (-21)	4546.0728 (15)
32	4534.5726 (-29)	4540.5690 (2)	4546.7495 (3)
33	4534.8948 (3)	4541.0752 (2)	4547.4425 (1)
34	4535.2291 (1)	4541.5963 (-1)	4548.1513 (4)
35	4535.5790 (3)	4542.1333 (1)	4548.8740 (-7)
36	4535.9438 (0)	4542.6842 (-11)	4549.6139 (2)
37	4536.3213 (-29)*	4543.2538 (12)	4550.3682 (2)
38	4536.7062 (-137)*	4543.8358 (5)	4551.1378 (2)
39	4537.1310 (0)	4544.4334 (2)	4551.9229 (5)
40	4537.5577 (4)	4545.0467 (2)	4552.7229 (4)
41	4537.9991 (2)	4545.6753 (4)	4553.5383 (5)
42	4538.4562 (3)	4546.3189 (2)	4554.3688 (4)
43	4538.9285 (3)	4546.9829 (51)*	4555.2117 (-26)*
44	4539.4160 (3)	4547.6526 (4)	4556.0764 (11)
45	4539.9186 (0)	4548.3420 (3)	4556.9373 (-143)*
46	4540.4372 (5)	4549.0468 (2)	4557.8437 (5)
47	4540.9707 (6)	4549.7671 (3)	4558.7502 (2)

## Fortsetzung Tab. D13

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
48	4541.5193 (5)	4550.5025 (4)	4559.6725 (4)
49	4542.0834 (5)	4551.2533 (5)	4560.6098 (5)
50	4542.6600 (-22)	4552.0168 (-19)	4561.5620 (4)
51	4543.2538 (-30)*	4552.8037 (39)*	4562.5298 (4)
52	4543.8671 (5)	4553.5970 (9)	4563.5126 (4)
53	4544.4917 (0)	4554.4082 (4)	4564.5108 (6)
54	4545.1319 (-2)	4555.2323 (-22)*	4565.5240 (5)
55	4545.7883 (6)	4556.0764 (-2)	4566.5521 (2)
56	4546.4590 (4)	4556.9373 (34)*	4567.5959 (4)
57	4547.1450 (3)	4557.8067 (4)	4568.6546 (2)
58	4547.8466 (4)	4558.6944 (3)	4569.7287 (4)
59	4548.5680 (53)*	4559.5972 (2)	4570.8179 (5)
60	4549.2949 (3)	4560.5153 (2)	4571.9221 (3)
61	4550.0423 (6)	4561.4448 (-36)*	4573.0410 (-2)
62	4550.8124 (83)*	4562.3971 (3)	4574.1764 (6)
63	4551.5818 (2)	4563.3609 (3)	4575.3257 (1)
64	4552.3747 (3)	4564.3392 (-1)	4576.4909 (5)
65	4553.1826 (2)	4565.3351 (17)	4577.6708 (4)
66	4554.0057 (1)	4566.3427 (1)	4578.8635 (-20)
67	4554.8440 (0)	4567.3668 (-1)	4580.0759 (2)
68	4555.6992 (16)	4568.4059 (-5)	4581.3012 (1)
69	4556.5670 (6)	4569.4609 (-2)	4582.5414 (-2)
70	4557.4504 (0)	4570.5308 (-1)	4583.7977 (6)
71	4558.3493 (-2)	4571.6160 (2)	4585.0730 (53)*
72	4559.2643 (3)	4572.7150 (-9)	4586.3530 (-5)
73	4560.1929 (-6)	4573.8306 (-5)	4587.6541 (-2)
74	4561.1378 (-4)	4574.9606 (-8)	4588.9695 (-7)
75	4562.0976 (-4)	4576.1062 (-7)	4590.3001 (-10)
76	4563.0725 (-5)	4577.2667 (-7)	4591.6472 (1)
77	4564.0626 (-6)	4578.4421 (-9)	4593.0073 (-8)
78	4565.0674 (-10)	4579.6327 (-10)	4594.3835 (-7)
79	4566.0812 (-77)*	4580.8393 (-2)	4595.7740 (-14)*
80	4567.1236 (-9)*	4582.0589 (-15)	4597.1802 (-13)*
81		4583.2948 (-15)	
82		4584.5458 (-16)	
83		4585.8114 (-20)	
84		4587.0930 (-15)	
85		4588.3888 (-19)	
86		4589.6996 (-23)*	
87		4591.0255 (-26)*	
88		4592.3658 (-36)*	
89		4593.7220 (-37)*	
90		4595.0941 (-29)*	

Tab. D14:  $As_2$  Übergang  $f_21_g-e2_u$ , Bande 0-1, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	5254.8922 (388)*		
2	5254.7329 (353)*		
3	5254.5885 (311)*		
4	5254.4607 (276)*	5255.1877 (49)*	
5	5254.3485 (239)*	5255.2592 (-25)*	5256.3872 (9)*
6	5254.2504 (186)*	5255.3554 (-10)*	5256.6803 (120)*
7	5254.1684 (137)*	5255.4667 (-1)	5256.9684 (22)*
8	5254.1026 (92)*	5255.5928 (-1)	5257.2795 (-2)*
9	5254.0532 (52)*	5255.7352 (4)	5257.6120 (28)*
10	5254.0125 (-59)*	5255.8919 (-7)	5257.9553 (10)*
11	5254.0125 (81)*	5256.0658 (-2)	5258.3365 (214)*
12	5254.0125 (62)*	5256.2557 (4)	5258.6680 (-237)*
13	5254.0125 (-114)*	5256.4560 (-43)*	5259.0845 (3)
14	5254.0532 (-41)*	5256.6803 (-8)	5259.4925 (2)
15	5254.1026 (-38)*	5256.9179 (3)	5259.9162 (1)
16	5254.1684 (-30)*	5257.1701 (2)	5260.3533 (-25)
17	5254.2504 (-18)*	5257.4359 (-21)	5260.8109 (-3)*

## Fortsetzung Tab. D14

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
18	5254.3485 (-1)	5257.7218 (0)	5261.2819 (-5)*
19	5254.4607 (-2)	5258.0258 (44)*	5261.7665 (-27)
20	5254.5885 (-4)	5258.3365 (-2)	5262.2717 (-1)
21	5254.7329 (2)	5258.6680 (2)	5262.7908 (6)
22	5254.8922 (0)	5259.0148 (2)	5263.3195 (-48)*
23	5255.0682 (7)	5259.3768 (-4)	5263.8696 (-45)*
24	5255.2592 (7)*	5259.7561 (5)	5264.4419 (22)
25	5255.4667 (13)*	5260.1491 (-5)	5265.0215 (5)
26	5255.6896 (16)*	5260.5599 (5)	5265.6176 (-4)
27	5255.9268 (4)	5260.9842 (-8)	5266.2314 (7)
28	5256.1803 (-1)	5261.4269 (7)	5266.8609 (17)*
29	5256.4560 (57)*	5261.8829 (-4)*	5267.5038 (5)
30	5256.7356 (-3)	5262.3571 (11)*	5268.1645 (13)*
31	5257.0397 (25)	5262.8437 (-8)*	5268.8391 (3)*
32	5257.3537 (-6)	5263.3490 (4)*	5269.5270 (-31)*
33	5257.6886 (14)	5263.8696 (11)*	5270.2370 (0)*
34	5258.0258 (-100)*	5264.4056 (14)	5270.9599 (2)
35	5258.4034 (34)	5264.9555 (0)	5271.6979 (-1)
36	5258.7797 (-5)	5265.5237 (11)	5272.4511 (-10)
37	5259.1774 (15)	5266.1041 (-13)	5273.2200 (-19)
38	5259.5863 (-11)	5266.7052 (13)	5274.0047 (-26)
39	5260.0166 (19)	5267.3164 (-17)	5274.8085 (2)
40	5260.4559 (-18)	5267.9495 (16)	5275.6131 (-119)*
41	5260.9183 (20)	5268.5911 (-23)	5276.4586 (11)
42	5261.3892 (-14)	5269.2572 (25)	5277.3019 (-37)
43	5261.8829 (21)*	5269.9286 (-31)	5278.1715 (22)
44	5262.3911 (45)*	5270.6270 (28)*	5279.0481 (-6)*
45	5262.9113 (32)*	5271.3290 (-36)*	5279.9470 (33)*
46	5263.4421 (-32)*	5272.0598 (33)*	5280.8470 (-74)*
47	5263.9997 (15)*	5272.7893 (-68)*	5281.7847 (40)*
48	5264.5625 (-44)*	5273.5561 (47)*	5282.7080 (-147)*
49	5265.1553 (41)*	5274.3096 (-127)*	5283.6855 (54)*
50	5265.7447 (-65)*	5275.1151 (62)*	5284.6432 (-101)*
51	5266.3725 (57)*	5275.9922 (810)*	5285.6476 (54)*
52	5266.9872 (-110)*	5276.7339 (49)*	5286.5270 (-1196)*

Tab. D15: As<sub>2</sub> Übergang f<sub>3</sub>2<sub>g</sub>-e<sub>3u</sub>, Bande 0-1, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	5720.2912 (-211)*	5720.4922 (-76)*	5720.8797 (49)*
2	5720.1355 (-204)*	5720.5451 (142)*	5721.0602 (-332)*
3	5719.9986 (-165)*	5720.5699 (-76)*	5721.3379 (104)*
4	5719.8768 (-130)*	5720.6457 (60)*	5721.5445 (-327)*
5	5719.7687 (-113)*	5720.7144 (-30)	5721.8069 (-355)*
6	5719.6763 (-94)*	5720.8128 (21)	5722.1128 (-103)*
7	5719.5978 (-92)*	5720.9136 (-59)*	5722.4369 (176)*
8	5719.5379 (-60)*	5721.0602 (164)*	5722.7585 (273)*
9	5719.4899 (-64)*	5721.1796 (-41)	5723.0549 (-36)
10	5719.4529 (-115)*	5721.3379 (-12)	5723.3903 (-110)*
11	5719.4529 (50)*	5721.5080 (-21)	5723.7469 (-128)*
12	5719.4529 (60)*	5721.6943 (-22)	5724.0759 (-578)*
13	5719.4529 (-86)*	5721.8951 (-34)	5724.5233 (3)
14	5719.4899 (-17)	5722.1128 (-33)	5724.9299 (19)
15	5719.5379 (7)	5722.3475 (-16)	5725.3430 (-54)*
16	5719.5978 (-6)	5722.5961 (-16)	5725.7803 (-42)
17	5719.6763 (11)	5722.8590 (-28)	5726.2328 (-31)
18	5719.7687 (13)	5723.1401 (-14)	5726.7032 (3)
19	5719.8768 (16)	5723.4351 (-15)	5727.1849 (-5)
20	5719.9986 (0)	5723.7469 (-4)	5727.7061 (227)*
21	5720.1355 (-19)	5724.0759 (24)	5728.1886 (-82)*
22	5720.2912 (-5)	5724.4137 (-14)	5728.7228 (-29)
23	5720.4609 (-7)	5724.7717 (-6)	5729.2701 (0)
24	5720.6457 (-14)	5725.1441 (-8)	5729.8305 (4)
25	5720.8459 (-21)	5725.5322 (-9)	5730.4033 (-21)

Fortsetzung Tab. D15

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
26	5721.0602 (-42)*	5725.9359 (-9)	5730.9972 (8)
27	5721.2963 (-1)	5726.3554 (-5)	5731.6052 (25)
28	5721.5445 (7)	5726.7906 (1)	5732.2268 (24)
29	5721.8069 (2)	5727.2406 (0)	5732.8639 (22)
30	5722.0878 (26)	5727.7061 (-1)	5733.5160 (17)
31	5722.3785 (-6)	5728.1886 (14)	5734.1845 (21)
32	5722.6908 (23)	5728.6846 (9)	5734.8680 (21)
33	5723.0147 (13)	5729.1972 (16)	5735.5646 (-4)
34	5723.3554 (16)	5729.7240 (10)	5736.2825 (2)
35	5723.7128 (31)	5730.2676 (17)	5737.0092 (0)
36	5724.0759 (-51)*	5730.8249 (8)	5737.7545 (2)
37	5724.4695 (18)	5731.3994 (15)	5738.5159 (9)
38	5724.8709 (10)	5731.9877 (7)	5739.2933 (23)
39	5725.2894 (18)	5732.5920 (4)	5740.0829 (5)
40	5725.7214 (7)	5733.2115 (0)*	5740.8865 (-27)*
41	5726.1679 (-14)*	5733.8454 (-15)*	5741.7071 (-42)*
42	5726.6308 (-25)*	5734.4919 (-58)*	5742.5376 (-113)*
43	5727.1071 (-56)*	5735.1513 (-126)*	5743.3688 (-330)*
44	5727.5937 (-138)*	5735.8124 (-330)*	5744.1730 (-969)*
45	5728.0837 (-341)*	5736.3945 (-1478)*	
46	5728.6413 (-22)*	5737.3827 (1280)*	
47	5729.1972 (127)*	5738.0490 (667)*	
48	5729.7240 (-170)*	5738.7769 (516)*	
49	5730.3650 (522)*	5739.5304 (468)*	
50	5730.9472 (471)*	5740.3011 (437)*	

Tab. D16:  $As_2$  Übergang  $D1_g-A^0_u$ , Bande 2-1, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	6605.0851 (60)*	6605.2509 (-113)*	6605.6338 (53)*
2		6605.2806 (-6)*	6605.8397 (91)*
3	6604.7644 (40)*	6605.3110 (12)*	6606.0421 (-1)*
4	6604.6147 (-8)*	6605.3458 (-21)*	6606.2535 (-99)*
5	6604.4790 (-9)*	6605.3958 (3)	6606.4933 (-9)
6	6604.3536 (-4)*	6605.4521 (-6)	6606.7091 (-253)*
7	6604.2372 (-2)*	6605.5261 (68)*	6606.9839 (-3)
8	6604.1303 (-3)*	6605.5973 (18)	6607.2481 (47)*
9	6604.0329 (-2)*	6605.6811 (-2)	6607.5100 (-22)
10	6603.9446 (-6)*	6605.7763 (-1)	6607.7912 (7)
11	6603.8678 (10)*	6605.8811 (-1)	6608.0807 (25)
12	6603.7701 (-279)*	6605.9951 (-4)	6608.3820 (65)*
13	6609.8190 (803)*	6606.1195 (3)	6608.6837 (14)
14	6603.7374 (486)*	6606.2535 (10)	6608.9988 (2)
15	6603.6658 (172)*	6606.3906 (-47)*	6609.3240 (-3)
16	6603.6438 (261)*	6606.5475 (-1)	6609.6810 (214)*
17	6603.5914 (-51)*	6606.7091 (-3)	6610.0249 (205)*
18	6603.5914 (67)*	6606.8703 (-105)*	6610.3574 (-13)
19	6603.5914 (89)*	6607.0607 (-9)	6610.6992 (-232)*
20	6603.5914 (17)*	6607.2481 (-38)	6611.0990 (34)*
21	6603.5914 (-151)*	6607.4578 (62)*	6611.4758 (-26)
22	6603.6438 (110)*	6607.6596 (-14)	6611.8639 (-67)*
23	6603.6658 (-29)	6607.8809 (11)	6612.2702 (-20)
24	6603.7161 (21)	6608.1078 (-3)	6612.6691 (-143)*
25	6603.7701 (13)	6608.3465 (6)	6613.0787 (-252)*
26	6603.8333 (3)	6608.5936 (5)	6613.5272 (-68)*
27	6603.9046 (-22)	6608.8496 (-3)	6613.9681 (-55)*
28	6603.9906 (5)	6609.1173 (12)	6614.4239 (14)
29	6604.0840 (12)	6609.3921 (3)	6614.8815 (5)
30	6604.1865 (14)	6609.6810 (40)*	6615.3487 (-1)
31	6604.2972 (4)	6609.9693 (-23)	6615.8309 (48)*
32	6604.4184 (3)	6610.2760 (3)	6616.3136 (7)
33	6604.5480 (-7)	6610.5888 (-4)	6616.8068 (-23)
34	6604.6892 (3)	6610.9118 (-4)	6617.3148 (0)
35	6604.8380 (-6)	6611.2465 (18)	6617.8413 (115)*

## Fortsetzung Tab. D16

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
36	6604.9980 (4)	6611.5946 (80)*	6618.3429 (-113)*
37	6605.1659 (-3)	6611.9376 (-3)	6618.8814 (-67)*
38	6605.3458 (16)	6612.2953 (-34)	6619.4301 (-13)
39	6605.5261 (-56)*	6612.6691 (2)	6619.9830 (-11)
40	6605.7281 (-6)	6613.0464 (-21)	6620.5449 (-13)
41	6605.9353 (2)	6613.4375 (-1)	6621.1184 (7)
42	6606.1470 (-39)	6613.8360 (0)	6621.6985 (-1)
43	6606.3906 (145)*	6614.2405 (-34)	6622.2882 (-6)
44	6606.6113 (5)	6614.6607 (-5)	6622.8906 (22)
45	6606.8578 (28)	6615.0943 (64)*	6623.5046 (72)*
46	6607.1080 (-5)	6615.5414 (174)*	6624.1141 (-17)
47	6607.3721 (7)	6615.9701 (8)	6624.7437 (2)
48	6607.6596 (158)*	6616.4389 (147)*	6625.3811 (5)
49	6607.9265 (9)	6616.8888 (3)	6626.0271 (1)
50	6608.2186 (18)	6617.3625 (5)	6626.6824 (-3)
51	6608.5217 (43)	6617.8413 (-37)	6627.3502 (24)
52	6608.8496 (222)*	6618.3429 (56)*	6628.0221 (-1)
53	6609.1470 (2)	6618.8365 (-25)	6628.7062 (4)
54	6609.4750 (-5)	6619.3495 (-5)	6629.3992 (3)
55	6609.8190 (54)	6619.8709 (6)	6630.1026 (15)
56	6610.1619 (9)	6620.4008 (8)	6630.8056 (-72)*
57	6610.5204 (25)	6620.9373 (-17)	6631.5295 (-42)*
58	6610.8813 (-28)	6621.4784 (-90)*	6632.2628 (-10)
59	6611.2465 (-132)*	6622.0441 (-9)	6633.0140 (107)*
60	6611.6445 (0)	6622.6144 (25)	6633.7530 (10)
61	6612.0385 (-3)	6623.1831 (-50)*	6634.5074 (-26)
62	6612.4436 (13)	6623.7735 (0)	6635.2746 (-26)
63	6612.8593 (41)	6624.3686 (2)	6636.0522 (-14)
64	6613.2780 (6)	6624.9731 (7)	6636.8393 (1)
65	6613.7088 (-1)	6625.5857 (0)	6637.6332 (-9)
66	6614.1779 (282)*	6626.2200 (117)*	6638.4400 (17)
67	6614.5994 (-4)	6626.8397 (-4)	6639.2520 (5)
68	6615.0943 (351)*	6627.4825 (13)	6640.0744 (4)
69	6615.5414 (136)*	6628.1325 (10)	6640.9025 (-32)*

Tab. D17:  $^{123}\text{Sb}_2$  Übergang  $a_1 1_u - X0^+_g$ , Bande 0-9, kalibrierte Linienpositionen

J	P-Zweig	Q-Zweig	R-Zweig
1	7076.9640 (-430)*	7077.0532 (-297)*	7077.2055 (-294)*
2	7076.8646 (-456)*	7077.0532 (-87)*	7077.2683 (-216)*
3	7076.8023 (-6)*	7076.9640 (-666)*	7077.3158 (-187)*
4	7076.7147 (296)*	7076.9640 (-247)*	7077.3505 (-181)*
5	7076.5159 (-410)*	7076.9399 (35)*	7077.3990 (67)*
6	7076.4025 (-158)*	7076.8646 (-90)*	7077.3990 (-65)*
7	7076.2757 (66)*	7076.8023 (20)*	7077.3990 (-93)*
8	7076.1402 (306)*	7076.7147 (-18)*	7077.3990 (-16)*
9	7075.9397 (2)	7076.6241 (18)*	7077.3990 (166)*
10	7075.7616 (26)*	7076.5159 (-17)*	7077.3505 (-32)*
11	7075.5664 (-16)	7076.4025 (0)	7077.3158 (11)
12	7075.3716 (50)*	7076.2757 (-11)	7077.2683 (31)*
13	7075.1549 (1)	7076.1402 (-6)	7077.2055 (3)
14	7074.9231 (-94)*	7075.9934 (-8)	7077.1353 (5)
15	7074.6755 (-243)*	7075.8401 (30)*	7077.0532 (-6)
16	7074.4462 (-103)*	7075.6695 (-1)	7076.9640 (15)
17	7074.2028 (-1)	7075.4871 (-45)*	7076.8646 (39)*
18	7073.9132 (-256)*	7075.3035 (4)	7076.7492 (8)
19	7073.6611 (-31)	7075.1044 (1)	7076.6241 (-16)
20	7073.3789 (-4)	7074.8961 (12)	7076.4931 (6)
21	7073.0841 (3)	7074.6755 (5)	7076.3485 (-3)
22	7072.7802 (23)	7074.4762 (316)*	7076.1951 (3)
23	7072.4614 (-1)	7074.2028 (-10)	7076.0303 (2)
24	7072.1332 (-15)	7073.9523 (-3)	7075.8401 (-150)*
25	7071.7975 (1)	7073.6909 (0)	7075.6695 (-2)
26	7071.4505 (8)	7073.4188 (2)	7075.4871 (133)*

Fortsetzung Tab. 17

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>Q-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
27	7071.0929 (14)	7073.1362 (2)	7075.2675 (1)
28	7070.7232 (3)	7072.8434 (6)	7075.0507 (2)
29	7070.3446 (8)	7072.5394 (2)	7074.8231 (-1)
30	7069.9317 (-227)*	7072.2255 (4)	7074.5854 (0)
31	7069.5536 (-8)	7071.9005 (0)	7074.3367 (-4)
32	7069.1448 (9)	7071.5663 (7)	7074.0782 (-3)
33	7068.7229 (-1)	7071.2204 (3)	7073.8090 (-3)
34	7068.2911 (-7)	7070.8640 (-1)	7073.5301 (5)
35	7067.8507 (7)	7070.4979 (3)	7073.2397 (1)
36	7067.3966 (-12)	7070.1202 (-6)	7072.9393 (3)
37	7066.9374 (23)*	7069.7378 (45)*	7072.6287 (7)
38	7066.4534 (-87)*	7069.3371 (16)	7072.3061 (-5)
39	7065.9772 (-13)	7068.9301 (28)*	7071.9751 (4)
40	7065.4841 (-3)	7068.5110 (26)*	7071.6334 (11)
41	7064.9759 (-41)*	7068.0797 (5)	7071.2805 (11)
42	7064.4649 (-1)	7067.6365 (-30)*	7070.9161 (0)
43	7063.9495 (97)*	7067.1831 (-62)*	7070.5422 (-2)
44	7063.4227 (188)*	7066.7177 (-109)*	7070.1571 (-11)
45	7062.8575 (-2)	7066.2554 (-21)*	7069.7633 (-2)
46	7062.3010 (0)	7065.7828 (69)*	7069.3623 (40)*
47	7061.7266 (-73)*	7065.2842 (3)	7068.9301 (-126)*
48	7061.1349 (-213)*	7064.7805 (-8)	7068.5110 (-56)*
49	7060.5677 (-5)	7064.2711 (28)*	7068.0797 (-3)
50	7059.9655 (-42)*	7063.7436 (-12)	7067.6365 (35)*
51	7059.3600 (-8)	7063.2188 (79)*	7067.1831 (76)*
52	7058.7643 (228)*	7062.6655 (-9)	7066.7177 (102)*
53	7058.0953 (-163)*	7062.1107 (-9)	7066.2274 (-18)
54	7057.4710 (-3)	7061.5513 (51)*	7065.7406 (3)
55	7056.8073 (-134)*	7060.9723 (19)	7065.2341 (-69)*
56	7056.1417 (-178)*	7060.3848 (7)	7064.7423 (111)*
57	7055.5123 (244)*	7059.7861 (-13)	7064.2081 (-28)*
58	7054.8065 (7)	7059.1832 (31)*	7063.6708 (-94)*
59	7054.1111 (-23)*	7058.5484 (-140)*	7063.1299 (-91)*
60	7053.4226 (122)*	7057.9345 (2)	7062.5895 (22)

Tab. D18:  $^{130}\text{TeF}$  Übergang  $A_2^{3/2}-X_1^{3/2}$ , Bande 5-14, gemittelte Linienpositionen

<b>J</b>	<b>P-Zweig</b>	<b>R-Zweig</b>
1.5		8183.2715 (-9)
2.5	8180.8783 (106)*	8183.6004 (7)
3.5	8180.2341 (10)*	8183.8758 (0)
4.5	8179.5474 (-1)	8184.1015 (7)
5.5	8178.8070 (-38)*	8184.2749 (4)
6.5	8178.0227 (-1)	8184.4005 (36)*
7.5	8177.1833 (-3)	8184.4615 (-67)*
8.5	8176.2937 (3)	8184.4615 (-266)*
9.5	8175.3513 (-6)	8184.4615 (47)*
10.5	8174.3594 (1)	8184.3752 (10)
11.5	8173.3155 (-1)	8184.2396 (-6)
12.5	8172.2249 (43)*	8184.0548 (-2)
13.5	8171.0746 (1)	8183.8181 (-4)
14.5	8169.8775 (2)	8183.5302 (-3)
15.5	8168.6287 (-2)	8183.1912 (-1)
16.5	8167.3297 (4)	8182.8007 (1)
17.5	8165.9800 (15)*	8182.3585 (-1)
18.5	8164.5770 (4)	8181.8656 (5)
19.5	8163.1239 (4)	8181.3198 (-4)
20.5	8161.6197 (6)	8180.7236 (-2)
21.5	8160.0646 (11)*	8180.0760 (0)
22.5	8158.4569 (1)	8179.3765 (-1)
23.5	8156.7991 (3)	8178.6252 (-5)
24.5	8155.0893 (-2)	8177.8240 (6)
25.5	8153.3295 (4)	8176.9644 (-50)*
26.5	8151.5179 (5)	8176.0636 (-3)

## Fortsetzung Tab. D18

J	P-Zweig	R-Zweig
27.5	8149.6488 (-57)*	8175.1068 (1)
28.5	8147.7383 (-19)	8174.0974 (-5)
29.5	8145.7675 (-71)*	8173.0375 (1)
30.5	8143.7580 (2)	8171.9247 (-5)
31.5	8141.6891 (-5)	8170.7631 (18)*
32.5	8139.5694 (-7)	8169.5443 (-14)*
33.5	8137.3982 (-11)	8168.2787 (5)
34.5	8135.1772 (2)	8166.9592 (2)
35.5	8132.9041 (7)	8165.5879 (0)
36.5	8130.5784 (0)	8164.1619 (-31)*
37.5	8128.2029 (9)	8162.6907 (6)
38.5	8125.7742 (1)	8161.1634 (1)
39.5	8123.2953 (5)	8159.5841 (-5)
40.5	8120.7635 (-4)	8157.9538 (0)
41.5	8118.1813 (-3)	8156.2766 (56)*
42.5	8115.5476 (-1)	8154.5396 (35)*
43.5	8112.8619 (-4)	8152.7495 (3)
44.5	8110.1256 (3)	8150.9080 (-20)*
45.5	8107.3415 (48)*	8149.0192 (4)*
46.5	8104.4964 (-1)	8147.0760 (8)
47.5	8101.6049 (2)	8145.0792 (-2)
48.5	8098.6616 (5)	8143.0314 (1)
49.5	8095.6664 (5)	8140.9310 (1)
50.5	8092.6191 (2)	8138.7782 (1)
51.5	8089.5197 (-4)	8136.5712 (-17)
52.5	8086.3695 (-1)	8134.3155 (4)
53.5	8083.1672 (0)	8131.9980 (-70)*
54.5	8079.9132 (1)	8129.6420 (-2)
55.5	8076.6062 (-9)	8127.2275 (6)
56.5	8073.2495 (5)	8124.7584 (-6)
57.5		8122.2391 (8)
58.5		8119.6675 (26)*
59.5		8117.0587 (200)*
60.5		8114.3595 (-2)
61.5		8111.6364 (85)*
62.5		8108.8457 (27)*

Tab. D19:  $^{128}\text{TeF}$  Übergang  $A_2^{3/2}-X_1^{3/2}$ , Bande 5-14, gemittelte Linienpositionen

J	P-Zweig	R-Zweig
1.5		8177.8712 (6)
2.5		8178.2002 (15)*
3.5	8174.8251 (-7)	8178.4749 (-5)
4.5	8174.1403 (14)*	8178.7010 (0)
5.5	8173.4090 (81)*	8178.8757 (5)
6.5	8172.6122 (6)	8179.0007 (25)*
7.5	8171.7707 (-5)	8179.0637 (-61)*
8.5	8170.8799 (5)	8179.0637 (-264)*
9.5	8169.9371 (6)	8179.0637 (47)*
10.5	8168.9421 (-3)	8178.9776 (10)*
11.5	8167.8969 (-1)	8178.8422 (-6)
12.5	8166.8002 (-2)	8178.6581 (4)
13.5	8165.6531 (6)	8178.4210 (-2)
14.5	8164.4535 (-1)	8178.1332 (0)
15.5	8163.2035 (2)	8177.7946 (8)
16.5	8161.9016 (-1)	8177.4031 (0)
17.5	8160.5490 (0)	8176.9644 (37)*
18.5	8159.1450 (0)	8176.4672 (1)
19.5	8157.6896 (-1)	8175.9213 (-4)
20.5	8156.1832 (0)	8175.3252 (2)
21.5	8154.6240 (-15)*	8174.6762 (-5)
22.5	8153.0165 (1)	8173.9767 (-1)
23.5	8151.3563 (3)	8173.2256 (2)
24.5	8149.6488 (44)*	8172.4221 (-2)

Fortsetzung Tab. D19

J	P-Zweig	R-Zweig
25.5	8147.8813 (-2)	8171.5675 (-1)
26.5	8146.0668 (-4)	8170.6614 (1)
27.5	8144.2013 (-2)	8169.7032 (-1)
28.5	8142.2780 (-66)*	8168.6936 (0)
29.5	8140.3159 (-4)	8167.6459 (138)*
30.5	8138.2967 (0)	8166.5145 (-44)*
31.5	8136.2250 (-6)	8165.3524 (-16)
32.5	8134.0998 (-33)*	8164.1412 (41)*
33.5	8131.9331 (38)*	8162.8695 (10)
34.5	8129.7066 (26)*	8161.5483 (3)
35.5	8127.4280 (7)	8160.1766 (11)
36.5	8125.0995 (4)	8158.7504 (-9)
37.5	8122.7200 (6)	8157.2754 (5)
38.5	8120.2883 (1)	8155.7472 (6)*
39.5	8117.8056 (1)	8154.1662 (-2)
40.5	8115.2712 (0)	8152.5344 (5)
41.5	8112.6851 (-3)	8150.8507 (12)*
42.5	8110.0480 (0)	8149.1133 (5)
43.5	8107.3546 (-44)*	8147.3227 (-14)*
44.5	8104.6184 (1)	8145.4830 (-1)
45.5	8101.8255 (-5)	8143.5896 (-3)
46.5	8098.9857 (37)*	8141.6496 (52)*
47.5	8096.0863 (0)	8139.6479 (14)*
48.5	8093.1388 (0)	8137.5956 (-8)
49.5	8090.1392 (-4)	8135.4948 (11)
50.5	8087.0875 (-10)	8133.3391 (4)
51.5	8083.9856 (-2)	8131.1305 (-8)
52.5	8080.8322 (12)	8128.8706 (-7)
53.5	8077.6241 (-3)	8126.5589 (2)
54.5	8074.3665 (5)	8124.1954 (19)*
55.5	8071.0578 (22)*	8121.7765 (8)
56.5		8119.3049 (-3)
57.5		8116.7817 (-2)
58.5		8114.2260 (201)*
59.5		8111.5824 (54)*

Tab. D20:  $^{130}\text{TeF}$  Übergang  $A_2^{3/2}-X_1^{3/2}$ , Bande 5-14,  $\Lambda$ -Aufspaltung

J	P <sub>ee</sub> -Zweig	P <sub>fr</sub> -Zweig	R <sub>ee</sub> -Zweig	R <sub>fr</sub> -Zweig
31.5			8170.7734	8170.7529
32.5			8169.5554	8169.5331
33.5			8168.2913	8168.2660
34.5	8135.1857	8135.1687	8166.9737	8166.9447
35.5	8132.9166	8132.8916	8165.6037	8165.5722
36.5	8130.5937	8130.5630	8164.1825	8164.1412
37.5	8128.2183	8128.1874	8162.7082	8162.6733
38.5	8125.7910	8125.7574	8161.1827	8161.1441
39.5	8123.3137	8123.2769	8159.6058	8159.5624
40.5	8120.7826	8120.7444	8157.9759	8157.9317
41.5	8118.2022	8118.1604	8156.3062	8156.2470
42.5	8115.5699	8155.5253	8154.5119	8154.4635
43.5	8112.8859	8112.8379	8152.7767	8152.7223
44.5	8110.1498	8110.1014	8150.9386	8150.8774
45.5	8107.3747	8107.3084	8149.0536	8148.9847
46.5	8104.5254	8104.4674	8147.1093	8147.0426
47.5	8101.6366	8101.5731	8145.1146	8145.0438
48.5	8098.6948	8098.6285	8143.0696	8142.9932
49.5	8095.7025	8095.6302	8140.9708	8140.8912
50.5	8092.6567	8092.5814	8138.8213	8138.7350
51.5	8089.5607	8089.4788	8136.6179	8136.5244
52.5	8086.4130	8086.3260	8134.3637	8134.2674
53.5	8083.2140	8083.1205	8132.0510	8131.9450
54.5	8079.9612	8079.8652	8129.6946	8129.5894
55.5	8076.6571	8076.5552	8127.2340	8127.1706

## Fortsetzung Tab. D20

J	P <sub>ec</sub> -Zweig	P <sub>fr</sub> -Zweig	R <sub>ec</sub> -Zweig	R <sub>fr</sub> -Zweig
56.5	8073.3045	8073.1945	8124.8187	8124.6981
57.5			8122.3054	8122.1727
58.5			8119.7339	8119.6012
59.5			8117.1480	8116.9699
60.5			8114.4368	8114.2822
61.5			8111.7210	8111.5517
62.5			8108.9260	8108.7655

Tab. D21: <sup>130</sup>TeF Übergang A<sub>1</sub> 1/2-X<sub>2</sub> 1/2, Bande 0-4

J	P <sub>ec</sub> -Zweig	P <sub>fr</sub> -Zweig	R <sub>ec</sub> -Zweig	R <sub>fr</sub> -Zweig
0.5			6542.2319 (1)	6540.3546 (-16)*
1.5	6540.2875 (101)*	6539.2768 (36)*	6543.0586 (6)	6540.2219 (-6)
2.5	6540.0899 (-13)	6538.1272 (1)	6543.8049 (8)	6540.0025 (-64)*
3.5	6539.8197 (-53)*	6536.8918 (-93)*	6544.4615 (-88)*	6539.7164 (11)*
4.5	6539.4782 (-6)	6535.5960 (9)	6545.0568 (4)	6539.3382 (-34)*
5.5	6539.0516 (-11)	6534.2099 (8)	6545.5628 (4)	6538.8887 (6)
6.5	6538.5397 (-68)*	6532.7553 (120)*	6545.9887 (4)	6538.3552 (7)
7.5	6537.9611 (8)	6531.2029 (54)*	6546.3344 (3)	6537.7503 (93)*
8.5	6537.2940 (0)	6529.5726 (7)	6546.6000 (3)	6537.0481 (6)
9.5	6536.5483 (5)	6527.8671 (7)	6546.7856 (3)	6536.2733 (-7)
10.5	6535.7221 (5)	6526.0816 (7)	6546.9046 (141)*	6535.4211 (7)
11.5	6534.8167 (14)*	6524.2172 (16)*	6546.9046 (-111)*	6534.4854 (-15)
12.5	6533.8231 (-58)*	6522.2701 (-3)	6546.8632 (26)	6533.4734 (0)
13.5	6532.7553 (-71)*	6520.2414 (-40)*	6546.7260 (8)	6532.3800 (1)
14.5	6531.6155 (-3)	6518.1407 (3)	6546.5098 (4)	6531.2029 (-34)*
15.5	6530.3899 (7)	6515.9559 (3)	6546.2140 (5)	6529.9529 (2)
16.5	6529.0820 (-4)	6513.6986 (76)*	6545.8370 (-1)	6528.6168 (-21)*
17.5	6527.6982 (28)*	6511.3464 (0)	6545.3804 (1)	6527.2055 (3)
18.5	6526.2280 (-4)	6508.9224 (4)	6544.8436 (4)	6525.7120 (7)
19.5	6524.6830 (19)*	6506.4080 (-97)*	6544.2256 (1)	6524.1359 (-13)*
20.5	6523.0534 (-2)	6503.8334 (-1)	6543.5289 (14)*	6522.4839 (8)
21.5	6521.3460 (1)	6501.1697 (3)	6542.7488 (-1)	6520.7491 (2)
22.5	6519.5569 (-11)	6498.4258 (3)	6541.8889 (-9)	6518.9349 (5)
23.5	6517.6899 (1)	6495.6022 (6)	6540.9499 (-2)	6517.0458 (60)*
24.5	6515.7404 (-8)	6492.6981 (3)	6539.9294 (-3)	6515.0645 (-6)
25.5	6513.6986 (-138)*	6489.7144 (2)	6538.8275 (-12)	6513.0106 (5)
26.5	6511.6021 (-10)	6486.6490 (-15)*	6537.6460 (-10)	6510.8686 (-62)*
27.5	6509.4130 (-7)	6483.5108 (38)*	6536.3744 (-102)*	6508.6598 (5)
28.5	6507.1437 (0)	6480.2837 (1)	6535.0410 (-3)	6506.3605 (-30)*
29.5	6504.7926 (-6)	6476.9796 (-6)	6533.6178 (6)	6503.9876 (2)
30.5	6502.3617 (-7)	6473.6001 (33)*	6532.1120 (-4)	6501.5308 (0)
31.5	6499.8417 (-94)*	6470.1333 (0)	6530.5265 (0)	6498.9934 (-6)
32.5	6497.2616 (24)*	6466.5931 (32)*	6528.8605 (7)	6496.3770 (2)
33.5	6494.5865 (-3)	6462.9663 (-3)	6527.1147 (28)	6493.6794 (3)
34.5	6491.8352 (13)	6459.2632 (0)	6525.2830 (-1)	6490.9008 (-1)
35.5	6489.0000 (-2)	6455.4789 (-8)	6523.3729 (-3)	6488.0421 (-3)
36.5	6486.0858 (-1)	6451.6165 (3)	6521.3820 (-2)	6485.1033 (0)
37.5	6483.0912 (3)	6447.6725 (-1)	6519.3085 (-14)	6482.0838 (2)
38.5	6480.0159 (6)	6443.6487 (-1)	6517.1568 (4)	6478.9827 (-6)
39.5	6476.8585 (-3)	6439.5467 (16)*	6514.9214 (-3)	6475.8007 (-18)
40.5	6473.6001 (-215)*	6435.3611 (0)	6512.6002 (-54)*	6472.5409 (-1)
41.5	6470.3036 (2)	6431.0968 (-1)	6510.2078 (-3)	6469.1991 (3)
42.5	6466.9055 (11)	6426.7521 (-4)	6507.7288 (-3)	6465.7758 (-1)
43.5	6463.4256 (12)	6422.3277 (-3)	6505.1683 (-4)	6462.2727 (4)
44.5	6459.8647 (11)	6417.8229 (-4)	6502.5248 (-18)	6458.6877 (-1)
45.5	6456.2235 (19)	6413.2378 (-4)	6499.8417 (386)*	6455.0225 (0)
46.5	6452.4998 (11)	6408.5724 (-4)	6496.9974 (-4)	6451.2758 (-5)
47.5	6448.6948 (2)	6403.8272 (1)	6494.1106 (-1)	6447.4492 (0)
48.5	6444.8115 (21)*	6399.0007 (-4)	6491.1319 (-100)*	6443.5413 (1)
49.5	6440.8431 (1)	6394.0945 (-2)	6488.0925 (12)	6439.5467 (-55)*
50.5	6436.7954 (0)	6389.1057 (-21)*	6484.9586 (-2)	6435.4719 (-103)*
51.5	6432.6585 (-80)*	6384.0404 (-2)	6481.7444 (1)	6431.3311 (1)
52.5	6428.4242 (-320)*	6378.8912 (-17)*	6478.4485 (7)	6427.1014 (27)

Fortsetzung Tab. D21

<b>J</b>	<b>P<sub>ee</sub>-Zweig</b>	<b>P<sub>rr</sub>-Zweig</b>	<b>R<sub>ee</sub>-Zweig</b>	<b>R<sub>rr</sub>-Zweig</b>
53.5	6424.1637 (-9)	6373.6640 (-7)	6475.0460 (-232)*	6422.7854 (1)
54.5	6419.7908 (-7)	6368.3556 (-3)	6471.6108 (24)*	6418.3903 (-4)
55.5	6415.3371 (1)	6362.9667 (1)	6468.0657 (1)	6413.9150 (3)
56.5	6410.8008 (-1)	6357.4969 (3)	6464.4406 (3)	6409.3574 (-1)
57.5	6406.1833 (1)	6351.9480 (19)*	6460.7267 (-61)*	6404.7191 (2)
58.5	6401.4835 (-4)	6346.3145 (-3)	6456.9404 (-24)*	6399.9994 (5)
59.5	6396.7027 (-2)	6340.6037 (8)	6453.0702 (-2)	6395.1968 (-6)
60.5	6391.8397 (-5)	6334.8123 (21)*	6449.1157 (3)	6390.3143 (-2)
61.5	6386.8953 (-4)	6328.9386 (19)*	6445.0776 (-2)	6385.3561 (61)*
62.5	6381.8684 (-8)	6322.9838 (14)*	6440.9547 (-29)*	6380.3123 (85)*
63.5	6376.7605 (-4)	6316.9481 (9)	6436.7522 (-24)*	6375.1743 (-18)
64.5	6371.5736 (30)*	6310.8334 (22)*	6432.4690 (2)	6369.9679 (13)*
65.5	6366.2989 (6)	6304.6372 (30)*	6428.1016 (15)*	6364.6758 (5)
66.5	6360.9469 (30)*	6298.3566 (4)	6423.6485 (1)	

Aufspaltung des Zustands  $A_2^{3/2}$  von  $^{130}\text{TeF}$ 

Tab. D22: Bande 0-5

<b>Jc- ½</b>	<b>(J<sup>2</sup> - ¼) (J + 1½)</b>	<b>F<sub>f</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) P-Zweig</b>	<b>F<sub>r</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) R-Zweig</b>	<b>Jc- ½</b>	<b>(J<sup>2</sup> - ¼) (J + 1½)</b>	<b>F<sub>f</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) P-Zweig</b>	<b>F<sub>r</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) R-Zweig</b>
48	117600	0.0245	0.0250	54	166320	0.0312	0.0272
49	124950		0.0261	55	175560	0.0364	0.0382
50	132600		0.0232	56	185136	0.0374	0.0312
51	140556	0.0286	0.0293	57	195054		0.0333
52	148824	0.0203	0.0271	58	205320		0.0352
53	157410	0.0300	0.0316	59	215940		0.0311

Tab. D23: Bande 1-7

<b>Jc- ½</b>	<b>(J<sup>2</sup> - ¼) (J + 1½)</b>	<b>F<sub>f</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) P-Zweig</b>	<b>F<sub>r</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) R-Zweig</b>	<b>Jc- ½</b>	<b>(J<sup>2</sup> - ¼) (J + 1½)</b>	<b>F<sub>f</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) P-Zweig</b>	<b>F<sub>r</sub>(J) - F<sub>e</sub>(J) R-Zweig</b>
47	110544	0.0276	0.0215	54	166320	0.0371	0.0442
48	117600		0.0240	55	175560	0.0375	0.0367
49	124950	0.0349	0.0245	56	185136		0.0481
50	132600		0.0296	57	195054		0.0379
51	140556	0.0298	0.0315	58	205320		0.0387
52	148824	0.0278	0.0328	59	215940		0.0468
53	157410	0.0380	0.0336	60	226920		0.0443

Tab. D24: Bande 2-9

$J_c - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + \frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig	$J_c - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + \frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig
44	91080	0.0237		54	166320	0.0399	0.0392
45	97290	0.0229		55	175560	0.0416	0.0410
46	103776	0.0251		56	185136		0.0427
47	110544	0.0268	0.0269	57	195054		
48	117600	0.0298	0.0289	58	205320		0.0503
49	124950	0.0322	0.0315	59	215940		
50	132600	0.0332	0.0326	60	226920		
51	140556	0.0347	0.0348	61	238266		
52	148824	0.0376	0.0372	62	249984		
53	157410	0.0446	0.0387	63	262080		0.0591

Tab. D25: Bande 3-10

$J_c - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + \frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig	$J_c - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + \frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig
42	79464	0.0257		53	157410	0.0463	0.0474
43	85140	0.0255	0.0265	54	166320	0.0458	0.0457
44	91080	0.0277	0.0254	55	175560	0.0472	0.0550
45	97290	0.0286	0.0328	56	185136		0.0486
46	103776	0.0318	0.0314	57	195054		0.0564
47	110544	0.0303	0.0319	58	205320		0.0564
48	117600	0.0319	0.0343	59	215940		0.0607
49	124950	0.0369		60	226920		0.0609
50	132600	0.0340	0.0380	61	238266		0.0627
51	140556	0.0488	0.0400	62	249984		0.0673
52	148824	0.0432	0.0433	63	262080		0.0697

Tab. D26: Bande 4-12

$Jc - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + 1\frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig	$Jc - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + 1\frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig
40	68880	0.0230		51	140556	0.0497	0.0498
41	74046	0.0274		52	148824	0.0527	0.0524
42	79464	0.0308	0.0295	53	157410	0.0562	0.0548
43	85140	0.0332		54	166320	0.0597	0.0612
44	91080	0.0342		55	175560	0.0627	
45	97290	0.0374	0.0364	56	185136		0.0649
46	103776	0.0397	0.0387	57	195054		0.0699
47	110544	0.0432	0.0400	58	205320		0.0795
48	117600	0.0422	0.0433	59	215940		
49	124950	0.0464		60	226920		
50	132600	0.0482	0.0476	61	238266		0.0836

Tab. D27: Bande 5-14

$Jc - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + 1\frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig	$Jc - \frac{1}{2}$	$(J^2 - \frac{1}{4})$ $(J + 1\frac{1}{2})$	$F_f(J) - F_c(J)$ P-Zweig	$F_f(J) - F_c(J)$ R-Zweig
32	35904		0.020560	45	97290	0.057960	0.061222
33	39270	0.016999	0.022341	46	103776	0.063469	
34	42840	0.025003	0.025307	47	110544	0.066314	0.066671
35	46620	0.030671	0.029082	48	117600	0.072266	0.070834
36	50616	0.030981	0.031470	49	124950	0.075316	0.076470
37	54834	0.033541		50	132600	0.081945	0.079614
38	59280	0.036855	0.034815	51	140556	0.087055	0.086234
39	63960	0.038151	0.038607	52	148824	0.093422	0.093473
40	68880	0.041781		53	157410	0.096014	0.096247
41	74046	0.044570	0.044199	54	166320	0.101949	
42	79464	0.048018		55	175560		
43	85140	0.048376		56	185136		0.104919
44	91080		0.054377				