

Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal

Fachbereich 9 - Chemie

Untersuchung tiefliegender Elektronenzustände zwei- und dreiatomiger Radikale
mittels Laser-Induzierter Fluoreszenz (LIF)
und Fourier-Transformations-Emissions-Spektroskopie (FT)

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ralf Gielen

März 2000

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum Juni 1995 bis Januar 2000 an der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal im Fachbereich *Chemie* in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *E. H. Fink* erstellt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *E. H. Fink* für die Themenstellung und das Interesse am Fortschreiten dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. *O. Shestakov* für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen sowie seine stete Diskussionsbereitschaft beim Auftreten verschiedenster Fragestellungen in Theorie und Praxis.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen aus diesem Arbeitskreis, die mir in einem aufgeschlossenen Arbeitsklima ihre Hilfe zukommen ließen.

Abstract

Laser-induced fluorescence measurements with a pulsed dye laser and measurements of near-infrared chemiluminescence spectra with a high-resolution Fourier-transform spectrometer have been used to study electronic states and transitions of diatomic and triatomic radicals in the gas phase. The aim of the LIF studies of the diatomic molecules NI, SbH (SbD), and BiH (BiD) was to supplement the spectroscopic information on the $X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ ground states and the low-lying $b^1\Sigma^+(b0^+)$ states of the hydrides and halides of group Va atoms which were the subject of parallel detailed FT emission studies of M. Beutel. The LIF technique allowed first observation of the $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ electronic spectra of NI, SbH, and SbD which hitherto have not been found in emission studies. Analyses of high-resolution LIF excitation spectra yielded first accurate vibrational and rotational constants of the $b^1\Sigma^+(b0^+)$ states of these species. For the first time ever in a $b \leftrightarrow X$ transition of a group V hydride, due to the high sensitivity of the LIF technique, in the $b0^+ \leftrightarrow X_21$ subsystem of SbH and SbD weak magnetic dipole lines were observed in addition to the much stronger electric dipole lines. Time-resolved measurements of the fluorescence decays allowed determination of the radiative lifetimes of rovibronic levels of the $b^1\Sigma^+$ states of NI, SbH (SbD), and BiH (BiD) and of rate constants for collisional quenching of the states by rare gas atoms and some simple molecules.

The main topic of the present work was the first study of the low-lying electronic states of the hitherto unknown triatomic radicals BiOH (BiOD) using LIF in the near-infrared (NIR) and visible region and Fourier-transform emission spectroscopy (FT) in the NIR region. In good agreement with calculated theoretical data of Buenker and co-workers, parallel transitions between four stable electronic states \tilde{X}_1A' , \tilde{X}_3A' , \tilde{a}_1A' , and \tilde{A}_1A' have been observed. Spectra of the transitions $\tilde{a}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_1A'$ and $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_1A'$ contain bands with $\Delta K_a = 0$ subbands, whereas spectra of the transition $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_3A'$ and of the fine structure transition $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ contain bands with both $\Delta K_a = 0$ and $\Delta K_a = \pm 1$ subbands. The latter are attributed to hybrid bands of a nearly symmetric top molecule.

Rotational analysis of the 000–000 band of a high-resolution FT-emission spectrum of the fine structure transition $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ near 6200 cm^{-1} including 431 line positions of five subbands with $\Delta K_a = \pm 1$ allowed determination of the rotational constants A, B and C of the asymmetric rotor molecule. Using these constants, a computer simulation of the central region of the band involving the P-branch heads of the $\Delta K_a = 0$ subbands allowed vibrational assignment of these overlapping subbands.

The 000–000 band of the next higher transition $\tilde{a}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_1A'$ near 11300 cm^{-1} , measured in LIF and FT spectra, shows $\Delta K_a = 0$ subbands with heads in the P-branches. The subband wavenumbers cannot be fitted with the symmetric rotor formula. It is concluded that the K_a structure of the \tilde{a}_1A' state is severely perturbed by Renner-Teller interaction with the not yet observed \tilde{a}_2A'' state. Assuming an interaction matrix element of $-2A\Delta K_a$, a good fit of the subband structure is obtained.

In LIF studies of the \tilde{A}_1A' state near 22800 cm^{-1} , excitation spectra of the $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ and $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ transitions have been measured. Whereas the bands of the first transition show parallel type structure with $\Delta K_a = 0$ subbands only, those of the $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ transition are hybrid bands with $\Delta K_a = 0$ and $\Delta K_a = \pm 1$ subbands of similar intensity. As the \tilde{A}_1A' state mixes

with the \tilde{X}_1A' ground state, this explains the appearance of weak $\Delta K_a = \pm 1$ subbands in the $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ transition. Furthermore, when pumping the \tilde{A}_1A' state, dispersed fluorescence spectra of transitions to all three lower-lying states \tilde{X}_1A' , \tilde{X}_3A' , and \tilde{a}_1A' could be observed confirming the identification and assignment of the states and transitions. Time-resolved measurements of the decay of the fluorescence from the \tilde{A}_1A' state allowed determination of the radiative lifetime and of rate constants for quenching by some added gases.

In addition to BiOH(D), the heavier species BiSH(D), BiSeH(D), and BiTeH(D) have also been studied by means of FT and LIF measurements. The $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ transitions have been observed for BiSH(D) and BiSeH(D), and the $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ transitions have been found for all eight species. Because of a strong increase of superpositions in the subband structures with increase of the mass of the molecules, analyses of the band structures were impossible for the heavier molecules.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangspunkt	1
1.2	Motivation zu dieser Arbeit	4
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Zweiatomige Moleküle	6
2.1.1	Spektroskopische Grundlagen	6
2.1.1.1	Elektronenzustände der V-VII-Dimeren und der V-Hydride	6
2.1.1.2	Hundsche Kopplungsfälle	8
2.1.1.3	Elektronenspektren und ihre Feinstruktur	10
2.1.1.4	Relative und absolute Emissionsintensitäten von Linien und Banden ..	13
2.1.1.5	Nicht streng verbotene elektronische Übergänge	14
2.1.1.6	Der Übergang $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$	16
2.1.2	Kinetische Grundlagen	19
2.2	Dreiatomige Moleküle	21
2.2.1	Elektronische Zustände des BiOH	21
2.2.2	Schwingungszustände des BiOH	22
2.2.3	Rotationszustände des BiOH	22
2.2.4	Der Renner-Teller-Effekt	26
3	Experimentelle Methoden	28
3.1	LIF-Messungen	28
3.1.1	Versuchsaufbau	30
3.1.1.1	Anregungssystem	32
3.1.1.2	Strömungssystem	33
3.1.1.3	Nachweissystem	33
3.1.2	Kalibrierung	34
3.1.3	Erzeugung der Radikale	36
3.2.	FT-Emissions-Messungen	38
3.2.1	Versuchsaufbau	38
3.2.1.1	Strömungssystem	39
3.2.1.2	Nachweissystem	39
3.2.2	Kalibrierung	40
3.2.3	Erzeugung und Anregung der Radikale	40

4	Analysen und Ergebnisse	42
4.1	Zweiatomige Moleküle	42
4.1.1	Literaturübersicht	42
4.1.2	Der Übergang $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ von SbH/SbD	46
4.1.2.1	Kinetische Messungen zum Zustand $b0^+$ von SbH/SbD	53
4.1.3	Der Übergang $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ von BiH/BiD	55
4.1.3.1	Kinetische Messungen zum Zustand $b0^+$ von BiH/BiD	61
4.1.4	Vergleich der Hydride der fünften Hauptgruppe	64
4.1.5	Der Übergang $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ von NI	66
4.1.5.1	Kinetische Messungen zum Zustand $b^1\Sigma^+$ von NI	71
4.1.5.2	Diskussion	72
4.2	Dreiatomige Moleküle	74
4.2.1	Literaturübersicht	76
4.2.2	Der elektronische Grundzustand und der Übergang $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A' ..$	77
4.2.2.1	Das BiOH/BiOD	78
4.2.2.2	Das BiSH/BiSD	86
4.2.3	Der erste angeregte Elektronenzustand \tilde{a}_1A'	87
4.2.3.1	Das BiOH/BiOD	87
4.2.3.1.1	LIF-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiOH/BiOD	87
4.2.3.1.2	Kinetsche Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A'	91
4.2.3.1.3	FT-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiOH/BiOD	92
4.2.3.2	Das BiSH/BiSD	95
4.2.3.2.1	LIF-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiSH/BiSD	95
4.2.3.2.2	FT-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiSH/BiSD	97
4.2.3.3	FT-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiSeH/BiSeD	100
4.2.3.4	FT-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' von BiTeH/BiTeD	101
4.2.4	Der elektronische Zustand \tilde{A}_1A' von BiOH/BiOD	104
4.2.4.1	Kinetische Messungen zum Zustand \tilde{A}_1A'	113
4.2.5	Diskussion	114
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	117
6	Ausblick auf weitere Untersuchungen	119
7	Literaturverzeichnis	120
8	Anhang: Rotationslinientabellen	132

1 Einleitung

Die Spektroskopie ist eine wissenschaftliche Meßmethode, welche die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie untersucht. Hierdurch wird die Möglichkeit eröffnet, einen Einblick in den Aufbau von Atomen und Molekülen zu erhalten und damit Theorien und Modelle für ein tiefgreifenderes Verständnis der Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsstruktur der Teilchen zu entwickeln. So hat die Spektroskopie die Informationen geliefert, die *Rutherford* [1] 1911 zur Entwicklung des ersten detaillierten, noch ausschließlich auf den Gesetzen der klassischen Physik basierenden Atommodells nutzte. Mit dem Gesetz zur Beschreibung der Strahlungsdichte im Spektrum von schwarzen Hohlraumstrahlern hatte *Max Planck* [1] bereits elf Jahre zuvor das naturwissenschaftliche Weltbild revolutioniert, indem er die nach ihm benannte Naturkonstante h einführte und damit die Quantelung der Energie im Mikrokosmos erstmals erkannte. Das erste Modell, welches diese Erkenntnis zur Interpretation von beobachteten Atomspektren berücksichtigt, ist das Atommodell von *Bohr* [1, 2] aus dem Jahre 1913, wodurch ein besseres Verständnis der Serien im Elektronenspektrum des Wasserstoffatoms ermöglicht wurde. Nach zahlreichen Verfeinerungen dieses Modells sowie einer Ausweitung auf größere Atome und Moleküle mündet die Modellbetrachtung in einer von *Heisenberg* und *Schrödinger* in den Jahren 1925-27 [1, 2] entwickelten wellen- und quantenmechanischen Theorie. Diese erlaubt die Betrachtung immer komplexerer Systeme durch die heutzutage zur Verfügung stehende Rechenleistung moderner Großrechenanlagen. Da das Lösen der Schrödinger-Gleichung auf approximativen Methoden basiert, liefert die moderne hochauflösende Molekülspektroskopie auch heute noch die Informationen und Daten, an denen Theoretiker ihre Modelle überprüfen und durch Verbesserungen zu vervollkommen versuchen. Auf der anderen Seite sind die theoretischen Berechnungen heute in der Regel bereits im Vorfeld einer Messung von einer solchen Genauigkeit, daß sie dem experimentell arbeitenden Spektroskopiker wertvolle Hilfestellungen bei dem Aufspüren von bisher unbeobachteten Elektronenzuständen und -übergängen bieten können.

1.1 Ausgangspunkt

Die spektroskopische Untersuchung energetisch tieflyingender Elektronenzustände von zweiatomigen und einigen dreiatomigen Molekülen in der Gasphase gehören seit über zwanzig Jahren zum Forschungsgebiet in der Arbeitsgruppe von Prof. *Fink*. Die dabei untersuchten Moleküle sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sogenannte metastabile Elektronenzustände aufweisen. Diese treten immer dann auf, wenn ein angeregter Zustand seine Energie nur durch einen verbotenen Strahlungsübergang in einen energieärmeren Zustand abgeben kann. Die Ursache für einen verbotenen Übergang besteht in einer unterschiedlichen Symmetrie der beiden involvierten Elektronenzustände, z.B. verschiedenen Spinmultiplizitäten, was seine Formulierung in den sogenannten Auswahlregeln wiederfindet. Charakteristisch für solche metastabilen Zustände ist neben einer größeren Strahlungslebensdauer und

der damit zusammenhängenden geringen Intensität der verbotenen Übergänge auch eine meist geringe Effektivität von stoßinduzierten Löschprozessen. Dies wird durch die Spin-Erhaltungsregel bei chemischen Reaktionen, nach der der Gesamtspin bei Edukten und Produkten konstant bleiben muß, ausgedrückt. Dennoch sind metastabile Zustände auch chemisch von besonderem Interesse, da sie an verschiedenen Arten von Energieübertragungsprozessen beteiligt sein können. Praktische Anwendung hat dies bisher bei der Entwicklung von chemischen Lasern gefunden, wo metastabile Zustände zur Anregung anderer Moleküle, die die eigentliche Wellenlänge des Laserstrahls emittieren, genutzt werden. Im allgemeinen sind solche Energieübertragungsprozesse bei chemischen Reaktionen jedoch nur dann von praktischer Bedeutung, wenn die bei einer exothermen Reaktion freiwerdende Energie (Wärmetönung) in der Größenordnung der Energie der metastabilen Elektronenzustände liegt, weswegen gerade die tiefliegenden metastabilen Elektronenzustände so bedeutsam sind.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Untersuchung dieser metastabilen Elektronenzustände in unserer Arbeitsgruppe ist der Einfluß der Massenzunahme innerhalb homologer Molekülreihen auf die Stärke von Übergangsverboten. Einerseits kommt es bei schweren Molekülen aufgrund einer verstärkten Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zu den leichteren Homologen zu einer Aufweichung der Auswahlregeln, so daß die metastabilen Zustände der leichten Moleküle bei den schwereren Analoga ihre metastabilen Eigenschaften verlieren können. Andererseits kann die mit zunehmender Masse im Molekül ebenfalls ansteigende Spin-Bahn-Wechselwirkung bei den schwersten Molekülen zu einer Aufspaltung eines Zustandes in mehrere neue Zustände mit anderen Symmetrieeigenschaften führen, so daß sich hier völlig neue metastabile Zustände ausbilden können. Dies ist bei den elektronischen Grundzuständen der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle beispielsweise der Fall.

Während über leichte Radikale ein zum Teil sehr umfangreicher Wissensstand festzustellen ist, so wird dieser mit der Zunahme der Masse in den schwereren Homologen meist sehr gering. Verständlich wird dies bei Berücksichtigung der Tatsache, daß aus der Zunahme der Masse im Molekül wesentlich kleinere spektroskopische Konstanten resultieren, was für die Spektren ein dichteres Beisammenliegen verschiedener Schwingungs- und Rotationsniveaus bedeutet. Somit werden an die Experimente hinsichtlich der optischen Auflösung ungleich höhere Ansprüche gestellt, um die gemessene Spektren für eine Auswertung gebrauchen zu können. Einen großen Fortschritt brachte deshalb die Anschaffung eines modernen *Fourier-Transform-Spektrometers* der Firma *Bruker* Anfang der neunziger Jahre, welches die Aufnahme von hochaufgelösten Emissionsspektren mit einer spektralen Auflösung von 0.01 cm^{-1} ermöglichte. Zahlreiche metastabile Zustände von Molekülen konnten so genauer durch Chemilumineszenzmessungen oder durch Messungen mit einer Anregung der Radikale durch Hochspannungsentladungen untersucht werden, wobei meist spinverbotene (z.B. $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$) und zum Teil zusätzlich noch bahndrehimpulsverbotene (z.B. $a^1\Delta - X^3\Sigma^-$) und damit recht intensitätsschwache Übergänge zwischen tiefliegenden Elektronenzuständen von Interesse waren. In einigen Fällen führte jedoch keine der beiden unselektiven Anregungsmethoden zu einer Beobachtung von gesuchten und zum Teil beispielsweise in Tieftemperaturmatrit-

zen bereits bekannten, aber in der Gasphase noch nicht gefundenen Übergängen. In solchen Fällen erwies sich die Laserspektroskopie in Form von LIF-Messungen häufig als die Meßmethode der Wahl, wo bei selektiver Anregung einzelner Niveaus vorher nicht meßbare Übergänge zugänglich werden können. Aber selbst bei erfolgreich verlaufenen FT-Emissionsmessungen eines zuvor unbekanntem Elektronenübergangs lassen die erhaltenen Ergebnisse nicht selten wichtige Fragen unbeantwortet. So war bei der Untersuchung vorher unbekannter Moleküle häufig unklar, ob die beobachteten Emissionen die Folge von Elektronenübergängen zwischen zwei angeregten Zuständen oder zwischen einem angeregten Zustand und dem elektronischen Grundzustand des Moleküls darstellen. Zudem fehlt in FT-Emissionsspektren wegen ungünstiger Franck-Condon-Faktoren häufig die (0,0)-Bande, was bei der Analyse schnell zu falschen Bandenzuordnungen und damit zu falschen spektroskopischen Konstanten führen kann. In beiden Fällen erwiesen sich häufig wiederum LIF-Messungen als sehr hilfreich. Da bei dieser Meßmethode die meisten Radikale aus dem elektronischen Grundzustand heraus angeregt werden, bestätigt eine Übereinstimmung von LIF-Anregungsspektrum mit dem Spektrum aus einer FT-Emissionsmessung, daß die Emissionen von einem Übergang in den elektronischen Grundzustand stammen müssen. Zudem ermöglicht die LIF-Methode aufgrund einer gegenüber FT-Messungen selektiveren Anregung verbunden mit einer höheren Nachweisempfindlichkeit meistens die direkte Beobachtung von (0,0)-Banden auch bei sehr kleinen Franck-Condon-Faktoren, was eine erhöhte Sicherheit in der Zuordnung von Schwingungsbänden angeregter Elektronenzustände zur Folge hat. Diese kann noch durch die Messung von LIF-Fluoreszenzspektren erhöht werden, da eine Anregung eines Schwingungsniveaus $v' = 0$ bzw. $v' = 1$ zu einer $(0, v')$ -Progression bzw. zu einer $(1, v')$ -Progression führt, welche sich in ihrem Erscheinungsbild deutlich voneinander unterscheiden. Zusätzliche wichtige spektroskopische Informationen können LIF-Experimente außerdem noch durch die Durchführung kinetischer Messungen liefern, wodurch Strahlungslebensdauern von Zuständen, Übergangswahrscheinlichkeiten in Form von Einstein-Koeffizienten und Franck-Condon-Faktoren sowie Löschgeschwindigkeitskonstanten mit anderen Gasen zugänglich werden, was ein detaillierteres Verständnis von Energieübertragungsprozessen auf molekularer Ebene erlaubt.

Der größte Nachteil der LIF-Methode gegenüber der FT-Methode besteht darin, daß die optische Auflösung in LIF-Anregungsspektren und die damit verbundene Genauigkeit der ermittelten spektroskopischen Konstanten nicht ganz an die der FT-Messungen heranreicht, so daß man normalerweise von einer um den Faktor 10 geringeren Auflösung ausgehen muß. Hinzu kommt ein teilweise erheblich höherer experimenteller Aufwand, der sich schon allein durch den Betrieb eines Lasersystems ergibt. Im Fall der Messung hochaufgelöster Spektren wird durch eine notwendige, sehr präzise optische Justierung des durchstimmbaren Farbstofflasers in Verbindung mit einer möglichst genauen relativen und absoluten Wellenlängeneichung der experimentelle Aufwand zusätzlich beträchtlich erhöht.

Dennoch ergänzen sich beide Methoden und erst die gebündelten Ergebnisse beider Experimente ergeben ein wirklich umfassendes Bild und optimales Verständnis der vorliegenden Molekülstruktur.

1.2 Motivation zu dieser Arbeit

Die durchgeführten Forschungsarbeiten lassen sich in zwei Kapitel unterteilen, die auch hinsichtlich der Motivation und Zielsetzung erheblich differieren. In dem ersten Teil ging es mit der Untersuchung von zweiatomigen Molekülen darum, den für diese Moleküle bereits vorhandenen umfangreichen Wissensstand über tiefliegende Elektronenzustände, der sich in der letzten Zeit auch für schwerere Moleküle erheblich verbessert hat, zu erweitern und noch vorhandene Lücken zu schließen. So ist für die Hydride und Deuteride mit den Elementen der V. Hauptgruppe, dem NH (ND), PH (PD), AsH (AsD), SbH (SbD) und BiH (BiD), der erste angeregte Elektronenzustand $a^1\Delta$ bekannt und, auch durch einige Arbeiten aus unserem Arbeitskreis, bestens spektroskopisch charakterisiert. Ebenso liegen für den nächsthöheren Zustand $b^1\Sigma^+$ bis auf die Ausnahme SbH (SbD) entsprechende Informationen vor. Da der Versuch, diesen Zustand des SbH (SbD) durch FT-Emissionsmessungen zu untersuchen, in unserem Arbeitskreis scheiterte, war es von besonderem Interesse, diese Lücke mit Hilfe der LIF-Methode schließen zu können, um ein vollständigeres Bild über die Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften und den Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Strahlungseigenschaften der Moleküle innerhalb dieser Gruppe zu erhalten.

Das Interesse für LIF-Messungen an dem Zustand $b^1\Sigma^+$ vom BiH (BiD) ergab sich aus dem Umstand, daß dieses Molekül mit den beiden untersten angeregten Zuständen mittels FTIR-Messungen in unserer Arbeitsgruppe Gegenstand von Untersuchungen war, so daß zusätzliche kinetische Informationen über den Zustand $b^1\Sigma^+$ wünschenswert waren. Letzteres war auch deshalb interessant, weil von den Theoretikern in unserem Hause zu diesem Molekül umfangreiche Berechnungen auch über Strahlungslebensdauern und Übergangswahrscheinlichkeiten vorlagen, die es zu überprüfen galt.

Als letztes Molekül in das Kapitel über zweiatomige Moleküle wurde das NI aufgenommen, welches wie die Hydride und Deuteride der V. Hauptgruppe analoge tiefliegende Elektronenzustände aufweist. Vergleichbar war auch hier die Situation, daß für alle anderen leichteren Homologen NF, NCl und NBr die Zustände $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ bekannt waren, für das NI hingegen nicht. Zwar wurden diese Zustände in Tieftemperaturmatritzen bereits beobachtet, sind in der Gasphase jedoch noch nicht untersucht worden. Somit stand auch hier der Aspekt der Vervollständigung des Wissensstandes für das schwerste Homologe und die Stärke der Auswirkung der Massenzunahme beim schwersten Molekül dieser Reihe auf die Eigenschaften tieflyingender Elektronenzustände im Vordergrund.

In dem zweiten großen Kapitel dieser Arbeit, der Untersuchung der dreiatomigen Moleküle BiOH (BiOD), BiSH (BiSD), BiSeH (BiSeD) und BiTeH (BiTeD), ergab sich die Motivation zur Untersuchung nicht aus der Absicht einer Vervollständigung von spektroskopischen Informationen einzelner Moleküle, sondern es wurde mit dieser Molekülgruppe quasi Neuland betreten, wie ein Blick in die Literatur schnell verdeutlichte. So sind alle Moleküle inklusive dem leichtesten, dem BiOH, in der Literatur vollkommen unbekannt und selbst über vergleichbare dreiatomige Hydroxide sind nur wenige spektroskopische Arbeiten (Kap. 4.2.1) zu finden. Nachdem bei FTIR-Messungen am Feinstrukturübergang $X_2^2\Pi_{3/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{1/2}$ von BiO [3, 4] erstmals Bandensysteme entdeckt wurden, die die Vermutung einer Her-

kunft vom BiOH nahelegten und darauf durchgeführte theoretische Berechnungen die Stabilität eines solchen Moleküls bestätigten, war somit ein neues Betätigungsfeld für LIF-Messungen erschlossen. Besonders interessant war dabei die Aussicht, ein polyatomiges Molekül vorliegen zu haben, welches nach den theoretischen Berechnungen mehrere stabile Elektronenzustände aufweisen sollte und bei entsprechender Anregung nicht, wie sonst meist der Fall, wieder direkt zerfällt. Auch die Verwandtschaft vom dreiatomigen BiOH zum durch Messungen in unserem Arbeitskreis bestens bekannten zweiatomigen BiF, mit welchem es isoelektronisch ist, macht einen Vergleich dieser Moleküle interessant. In beiden Fällen liegt eine aus einem Triplet-Grundzustand resultierende Aufspaltung in die Multiplettkomponenten vor und der für BiF darauf folgende Zustand $a^1\Delta(a_2)$ findet sich beim BiOH in den Zuständen \tilde{a}_1A' und \tilde{a}_2A'' wieder. Da von den zweiatomigen Molekülen die gesamte Reihe der BiX-Radikale mit $X = F, Cl, Br, I$ bekannt ist und die tiefliegenden Elektronenzustände gut untersucht sind, ist für einen Vergleich auch die komplette Reihe isoelektronischer dreiatomiger Moleküle BiXH bzw. BiXD mit $X = O, S, Se, Te$ von Interesse. Aus diesem Grund sollten mit an die LIF-Messungen am BiOH und BiOD anschließenden Emissionsmessungen nach der FT-Methode möglichst viele der beim BiOH bereits beobachteten Zustände auch bei den schwereren Homologen aufgespürt werden. In der Tat ließ sich die komplette Reihe der ersten angeregten Elektronenzustände durch Übergänge in den Grundzustand beobachten und auch Übergänge zwischen den Multiplettkomponenten des Grundzustandes ließen sich bis auf die Ausnahme beim BiTeH bzw. BiTeD messen. Von diesen Messungen inspiriert wurde zum Abschluß wiederum mit der LIF-Methode versucht, auch für das BiSH und BiSD möglichst viele spektroskopische und kinetische Daten zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zweiatomige Moleküle

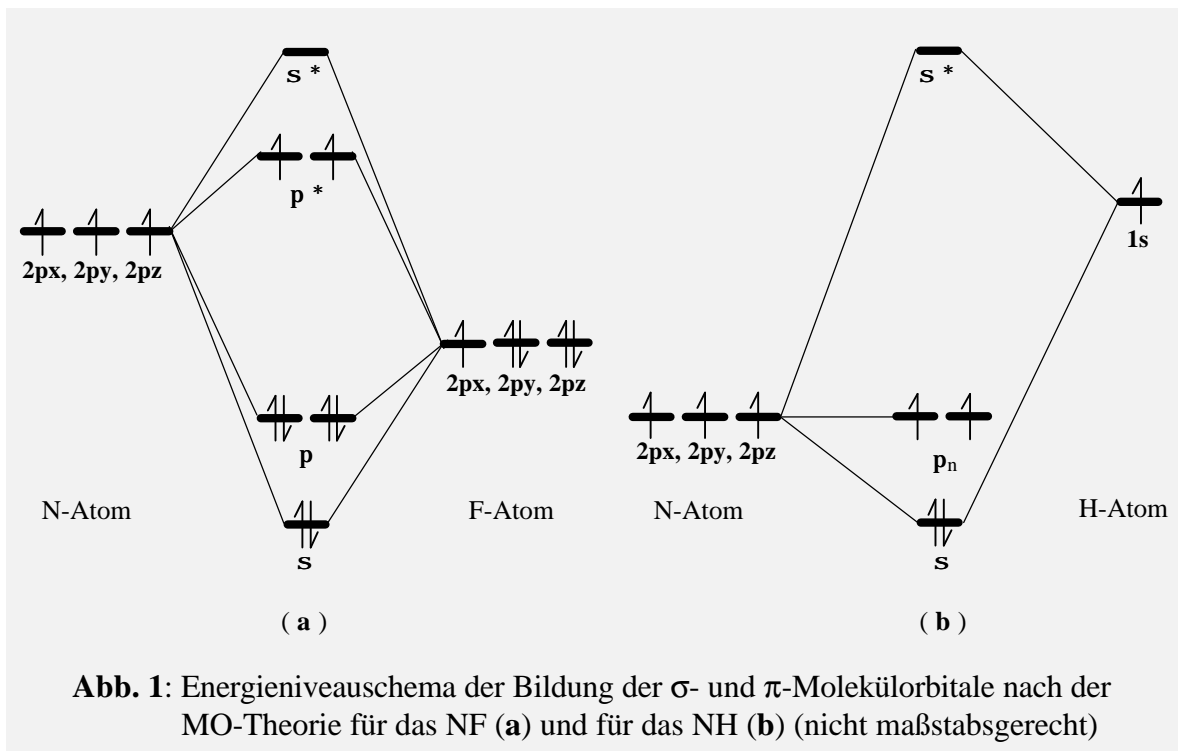
Die spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen beziehen sich bei allen in dieser Arbeit behandelten zweiatomigen Molekülen, dem Gruppe V - Gruppe VII-Dimer NI sowie den Gruppe V-Hydriden bzw. -Deuteriden SbH (SbD) und BiH (BiD), auf den elektronischen Übergang $b^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^3\Sigma^-$ (X_10^+ , X_21). Deshalb werden hier die spektroskopischen Eigenschaften der beiden involvierten Elektronenzustände erläutert und die für die Auswertung der Spektren verwendeten Formalismen zur Bestimmung spektroskopischer Konstanten zusammengefaßt.

In einem eigenen Unterkapitel werden dann die zur Bestimmung von Lebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten verwendeten Gleichungen und Zusammenhänge dargestellt.

2.1.1 Spektroskopische Grundlagen

2.1.1.1 Elektronenzustände der V-VII-Dimeren und der V-Hydride/-Deuteride

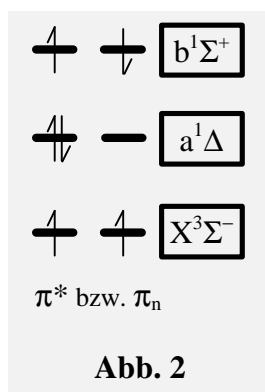
Die in dieser Arbeit untersuchten zweiatomigen Moleküle lassen sich formal in zwei verschiedene Klassen einteilen. Das NI ist ein V-VII-Dimer, also ein Radikal, welches sich aus einem Atom der V. Hauptgruppe und einem Atom der VII. Hauptgruppe zusammensetzt. Es stellt somit das schwerste Molekül in der Reihe der Stickstoffhalogenide NF, NCl, NBr und NI dar. Die zweite Klasse läßt sich als V-Hydride bzw. -Deuteride bezeichnen und meint die Hydride (Deuteride), welche bei der Kombination eines Wasserstoffatoms (Deuteriumatoms) mit einem Element der Stickstoffgruppe entstehen. Hierbei ergibt sich die Reihe NH (ND), PH (PD), AsH (AsD), SbH (SbD), BiH (BiD). Obwohl ein V-Atom mit der Elektronenkonfiguration $ns^2 np^3$ in dem einen Fall mit einem Wasserstoffatom mit nur einem s-Elektron und im anderen Fall mit einem Halogenatom mit sieben Valenzelektronen der Konfiguration $ns^2 np^5$ kombiniert wird, so resultieren daraus in den sich bildenden Molekülen dennoch vergleichbare Verhältnisse bei der Elektronenbesetzung der Molekülorbitale. Die Konsequenz dessen sind für beide Molekülklassen tiefliegende Elektronenzustände von identischen Symmetrietypen. Dies wird verständlich, wenn man sich des Modells der Molekülorbital-Theorie bedient, welche als ein Näherungsverfahren die Bildung von Molekülorbitalen durch Linearkombination von Atomorbitalen erklärt. Das MO-Schema von NF (Abb. 1a) als einfachsten Vertreter der V-VII-Radikale verdeutlicht, daß im elektronischen Grundzustand $\sigma^2 \pi^4 \pi^{*2}$ entsprechend der Hundschen Regel zwei ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin existieren. Dies gilt ebenfalls für NH (Abb. 1b), welches als einfachster Vertreter der V-Hydride einen Grundzustand $\sigma^2 \pi_n^2$ aufweist. Da s-Atomorbitale aufgrund unterschiedlicher Symmetrie bezüglich der Bindungsachse nicht mit p_x - und p_y -Atomorbitalen kombinieren, befinden sich die beiden übrigen Elektronen des N-Atoms in nichtbindenden π -Molekülorbitalen. Zwei nicht gepaarte Elektronen mit gleichem Spin ergeben bei einer Spinquantenzahl $S = 1$ eine Multiplizität von $2S +$



$1 = 3$ und wegen der symmetrischen Elektronenbesetzung der π -Orbitale einen elektronischen Gesamtdrehimpuls Λ in Richtung Kernverbindungsachse von null. Somit liegt entsprechend der Regel von *Hund* als elektronischer Grundzustand ein $^3\Sigma$ -Zustand vor. Die bei Σ -Zuständen nötige Berücksichtigung des Verhaltens der elektronischen Wellenfunktion bezüglich Spiegelung an einer in der Kernverbindungsachse liegenden Ebene weist diesen Zustand nach der vollständigen Nomenklatur als einen $X^3\Sigma^-$ -Zustand aus (Tab. 1).

$M \Lambda_{\Omega}^{+/-}$ g/u	M	Multiplicität $M = 2S + 1$; S = Gesamtelektronenspin
	Λ	Gesamtdrehimpuls in Richtung Kernverbindungsachse
	Ω	$= \Lambda + \Sigma$ (Summe aus Gesamtdrehimpuls und Gesamtspin in Richtung der Kernverbindungsachse)
	g/u	Parität (Symmetrieverhalten nach Anwendung der Symmetrieeoperation Inversion) g (gerade) oder u (ungerade) der elektronischen Wellenfunktion bei homonuklearen Molekülen
	+/-	Symmetrieverhalten bei Σ -Zuständen bezüglich einer Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse
X		elektronischer Grundzustand
A, B, C, ...		die energetisch jeweils nächsthöheren Elektronenzustände mit gleicher Multiplicität wie der Grundzustand
a, b, c, ...		die energetisch jeweils nächsthöheren Elektronenzustände mit vom Grundzustand verschiedener Multiplicität

Tab. 1: Termsymbolik der Elektronenzustände zweiatomiger Moleküle bzw. Radikale



Die beiden nächsthöheren elektronischen Zustände entstehen durch Umkehr des Spins einer der beiden ungepaarten Elektronen in den antibindenden π -Orbitalen des NF bzw. in den nichtbindenden π -Orbitalen des NH (Abb. 2). Erfolgt eine Spinumkehr ohne eine Veränderung der Besetzungsverteilung in den beiden π -Orbitalen im Vergleich zum Grundzustand, so entsteht wiederum ein Σ -Zustand. Da sich in diesem Fall die Einzelspins gegenseitig aufheben, folgt ein Gesamtspin $S = 0$, so daß die Multiplizität einen $^1\Sigma$ -Zustand ergibt. Die gleiche Multiplizität ergibt sich auch bei einer Spinumkehr, bei der eine gleichzeitige Umbesetzung in den π -Orbitalen zu einer Spinpaarung in einem Orbital führt. Aufgrund des hieraus resultierenden elektronischen Gesamtdrehimpulses $\Lambda = 2$ handelt es sich dabei um einen $^1\Delta$ -Zustand. Dieser liegt energetisch niedriger als der $^1\Sigma$ -Zustand, weswegen die Nomenklatur für Elektronenzustände die Termsymbole $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ ergibt. Die kleinen Buchstaben zur Durchnummerierung der Elektronenzustände verweisen dabei auf die zum Grundzustand verschiedene Multiplizität hin, so daß Übergänge zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand spinverboten (Kap. 2.1.1.4) sind.

Diese Termsymbolik findet eine uneingeschränkt sinnvolle Anwendung nur bei $^1\Sigma$ -Zuständen, bei denen S und Λ gleich null sind, so daß der Gesamtdrehimpuls J identisch mit dem Drehimpuls der Molekülrotation ist. In allen anderen Fällen müssen die Auswirkungen der gegenseitigen Beeinflussung von Elektronen- und Kernbewegungen berücksichtigt werden. Das Ergebnis dieser Betrachtungen, nach dem Entwickler dieses Modells als *Hundsche Kopplungsfälle* bezeichnet, führt die Termsymbolik für schwerere Moleküle schnell an ihre Grenzen, weswegen in diesen Fällen eine abgewandelte Nomenklatur der Elektronenzustände zum Einsatz kommt.

2.1.1.2 Hundsche Kopplungsfälle

Der grundlegende Gedanke hierbei ist, daß jede bewegte Ladung, bei einem Molekül die Bahnbewegungen und Spins der Elektronen, der Spin der Kerne sowie die Molekülrotation, ein Moment induzieren. Die hieraus resultierenden Felder treten in Wechselwirkung, sie koppeln miteinander, wodurch sich Energiezustände aufspalten können. Mit zunehmender Stärke der Kopplung entsteht eine immer größere energetische Separierung der aufgespaltenen Zustände, was im Fall einer sehr starken Spin-Bahn-Wechselwirkung dazu führen kann, daß sich diese besser durch eigenständige Elektronenzustände beschreiben lassen. Dieser Effekt ist jedoch nur dann zu beobachten, wenn es sich um schwere Moleküle handelt, die wie die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wenigstens ein Atom mit sehr großer Atommasse beinhalten.

Alle induzierten Momente stehen miteinander gleichzeitig, jedoch unterschiedlich stark, in Wechselwirkung. Hieraus resultiert letztlich als charakteristische Größe das Gesamtmoment des Moleküls, welches für die spektroskopischen Eigenschaften verantwortlich ist. Um die Einflüsse der Einzelmomente auf das Zustandekommen dieses Gesamtmomentes nachvollziehbarer zu machen, hat *Hund* aus quantenmechanischen Überlegungen heraus fünf Grenzfälle, die Kopplungsfälle a-e, aufge-

stellt. In diesen durch Vektordiagramme zu veranschaulichenden Modellen wird aufgrund der Stärke der einzelnen Momente von Bahndrehimpuls, Elektronenspin und Molekülrotation von jeweils einer bestimmten Reihenfolge ausgegangen, in der sie miteinander koppeln.

Von den in der Literatur [2] beschriebenen fünf Kopplungsfällen a-e sind die Fälle a-c für den in dieser Arbeit untersuchten Übergang $b^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^3\Sigma^-$ (X_10^+ , X_21) bei zweiatomigen Molekülen, die auch schwere Atome wie Iod, Antimon und Bismut enthalten, von wesentlicher Bedeutung. Deshalb sollen diese drei Fälle hier kurz gegenüber gestellt werden:

Der *Hundsche Kopplungsfall a* geht von einer schwachen Kopplung von Kernrotation und Elektronenbewegung aus, weswegen sowohl der Bahndrehimpuls \vec{L} als auch der Elektronenspin \vec{S} direkt an die Kernverbindungsachse im Molekül koppeln. Die Projektionen beider Vektoren auf diese Achse, $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Sigma}$, bilden zusammen $\vec{\Omega}$, welches mit der Kernrotation \vec{R} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} koppelt. In diesem Fall ist Ω eine sogenannte „gute“ Quantenzahl, was sich durch das Auftreten von diskreten Energiezuständen für Ω äußert, in denen sich Rotations- und Schwingungsniveaus nicht mischen. Der Kopplungsfall a kann nicht bei Σ -Zuständen eintreten, da hier kein Bahndrehimpuls der Elektronen und damit kein zur Molekülachse paralleles Magnetfeld vorhanden ist, mit welchem der Spin koppeln könnte.

Beim *Hundschen Kopplungsfall b* ist im Vergleich zum Fall a die Kopplung des Elektronenspins mit der Molekülrotation sehr stark, so daß \vec{S} nicht mehr an die Kernverbindungsachse koppelt. Wie auch im Fall a koppelt der Bahndrehimpuls \vec{L} an die Molekülachse, das daraus entstehende $\vec{\Lambda}$ koppelt nun aber mit der Kernrotation \vec{R} zum Gesamtdrehimpuls ohne Spin \vec{N} , an welchen der Spin \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} koppelt. Diese Situation, die bei allen Σ -Zuständen und bei leichten Molekülen und Radikalen anzutreffen ist, hat zur Folge, daß Ω nicht mehr definiert ist, also keine „gute“ Quantenzahl mehr darstellt. Anzumerken ist noch eine zwangsläufige Folge dieser Regeln für Singulett-Zustände. Bei Zuständen mit dieser Multiplizität ist $S = 0$, weswegen die Betrachtung nach Fall a oder b zu identischen Ergebnissen führt.

Der *Hundsche Kopplungsfall c* geht davon aus, daß im Falle von schweren Molekülen aufgrund einer abschirmenden Wirkung der inneren abgeschlossenen Schalen weder Bahndrehimpuls noch Spin an die Kernverbindungsachse, sondern diese beiden zuerst direkt miteinander koppeln. Hieraus resultiert \vec{J}_a , dessen Projektion auf die Kernverbindungsachse $\vec{\Omega}$ ergibt. Dieser wiederum koppelt mit der Molekülrotation \vec{R} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Da \vec{L} und \vec{S} nicht an die Molekülachse koppeln, sind $\vec{\Lambda}$ und $\vec{\Sigma}$ auch nicht definiert, also Λ und Σ keine guten Quantenzahlen mehr. Dadurch wird die im vorangehenden Kapitel 2.1.1.1 beschriebene Nomenklatur hinfällig. Stattdessen gibt man für einen Elektronenzustand den Wert der Quantenzahl Ω und als hochgestellten Index die Parität des Zustandes an.

In der Realität ist eine Beschreibung nach Fall a bzw. b für leichte Moleküle und nach Fall c für schwere Moleküle nur als eine brauchbare Näherung anzusehen. Denn je weiter man sich von den beiden Extremen sehr leichte bzw. sehr schwere Moleküle entfernt, desto mehr werden auch die Grenzen zwischen den Kopplungsfällen fließend. Eine Entscheidung darüber, nach welchem Kopplungsfall die Beschreibung solcher Moleküle am sinnvollsten ist, erfordert dann eine wesentlich ver-

feinere Betrachtung weiterer, wesentlich schwächerer intermolekularer Wechselwirkungen wie z.B. magnetische Hyperfeinaufspaltung und elektrische Quadrupol-Hyperfeinaufspaltung. Auch die Intensitäten der Rotationslinien lassen teilweise Schlußfolgerungen über den vorliegenden Kopplungsfall zu. Da jedoch häufig solche wesentlich kleineren Effekte auch aufgrund ihrer wesentlich schwierigeren Meßbarkeit und Analysierbarkeit unberücksichtigt bleiben müssen, ist die Betrachtung mittelschwerer Moleküle hinsichtlich der Kopplungsfälle meistens auch in der Literatur von einer gewissen Willkür begleitet. Aus diesem Grund werden für den in dieser Arbeit untersuchten Übergang $b^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^3\Sigma^- (X_1 0^+, X_2 1)$ bei zweiatomigen Molekülen mit einem leichten und einem relativ schweren Atom häufig beide Beschreibungen simultan verwendet.

Eine weitere Folge der Kopplung von Elektronenbahnbewegung und Molekülrotation ist die Λ -Aufspaltung, die auch Λ -Verdoppelung bzw. bei schweren Molekülen Ω -Verdoppelung genannt wird. Für Elektronenzustände mit $\Lambda > 0$ ($\Omega > 0$) führt dies zu einer Aufspaltung der zweifachen Entartung von Λ in eine + - und eine - - Komponente. Die Stärke dieser Aufspaltung nimmt dabei mit steigendem Rotationsniveau zu. Relativ kleine Werte nehmen normalerweise auch die Spin-Spin-Wechselwirkungskonstante λ und die Spin-Rotationskonstante γ an.

2.1.1.3 Elektronenspektren und ihre Feinstruktur

Die in dieser Arbeit gemessenen Emissionsspektren von Elektronenübergängen zweiatomiger Moleküle zeigen bei sehr geringer Auflösung die für UV/VIS-Spektren typische Struktur von jeweils einer breiten elektronischen Bande pro Elektronenübergang. Eine höhere Auflösung zeigt, daß sich jede einzelne elektronische Bande aus einer untergeordneten Bandenstruktur, den Schwingungsbanden, zusammensetzt. Diese resultieren aus Übergängen von einem Schwingungszustand des oberen Elektronenniveaus in einen Schwingungszustand des unteren Elektronenzustands und werden als Feinstruktur eines Elektronenübergangs bezeichnet. Eine wiederum erhöhte Auflösung macht sichtbar, daß jede Schwingungsbande aus zahlreichen Rotationslinien besteht.

Das mathematische Erfassen dieser zum Teil sehr komplexen Strukturen mit größtmöglicher Genauigkeit anhand von Modellen aus der klassischen Physik, die unter Anwendung quantenmechanischer Lösungsansätze den Anforderungen angepaßt werden, ist das Ziel der hochauflösenden Elektronenspektroskopie. Die umfangreiche Theorie dazu ist in der Literatur [2] ausführlich beschrieben, so daß hier in zusammengefaßter Form nur die zur Auswertung und Interpretation der Ergebnisse (Kap.4) direkt benötigten Formalismen, soweit noch nicht geschehen, dargestellt werden.

Zur Schwingungsanalyse zweiatomiger Moleküle dient das Modell des anharmonischen Oszillators, welches die Beschreibung der Schwingungsterme $G(v)$ eines Elektronenzustands erlaubt:

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

Die Schwingungsfrequenz ω_e (10^2 - 10^3 cm^{-1}) ist wesentlich größer als die Anharmonizitätskonstanten $\omega_e x_e$ (10^{-1} - 10^2 cm^{-1}) und $\omega_e y_e$. Während die ersten beiden Konstanten stets positiv sind, kann $\omega_e y_e$ so klein werden, daß ihr Wert ein negatives Vorzeichen bekommt. Ist ω_e für ein Molekül bekannt, so läßt sich unter Berücksichtigung der reduzierten Masse μ die Kraftkonstante k der Bindung berechnen:

$$w_e = \frac{2p}{c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Rotationsanalyse einer Schwingungsbande innerhalb eines elektronischen Übergangs erfolgt nach dem Modell des nichtstarrten Rotators, wobei die Rotations-termwerte $F(J)$ eines Schwingungszustands v beschrieben werden nach:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Rotationskonstante B_v ist umgekehrt proportional zur reduzierten Masse μ und zum Quadrat des Kernabstandes r des Moleküls:

$$B_v = \frac{h}{8p^2 c m r^2} \quad (\text{Gl. 4})$$

Somit kann B_v Werte von bis zu 60 cm^{-1} für leichte Moleküle wie H_2 annehmen [5], während bei sehr schweren Molekülen diese hinab bis in die Größenordnung von 10^{-2} cm^{-1} gehen können. Um 3 bis 7 Potenzen kleinere Werte nimmt die Konstante D_v zur Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung normalerweise an. Die Konstante H_v hat häufig bereits so kleine Werte, daß ihr Beitrag zur Korrektur der Zentrifugaldehnung in den meisten Fällen vernachlässigbar ist. Erkennbar wird dies bei der Bestimmung der Rotationskonstanten aus rotationsaufgelösten Spektren in sogenannten Rotationsfits (Computerprogramme mit mathematischen Iterationsroutinen), bei denen durch Einführung des zusätzlichen Parameters H_v keine merkliche Verringerung der hauptsächlich durch die optische Auflösung nach unten begrenzten Standardabweichung des Fits mehr erzielt werden kann. Analoges gilt für $\omega_e y_e$ bei Schwingungsfits.

Die mit einer Schwingung verbundene, wenn auch meist geringe Änderung des Kernabstandes führt nach (Gl. 4) zu einer Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom betrachteten Schwingungsniveau v :

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) + \dots \quad (\text{Gl. 5})$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v + 1/2) + \dots \quad (\text{Gl. 6})$$

In erster Näherung läßt sich unter der Annahme, daß für niedrige Schwingungsniveaus die Anharmonizität ohne großen Fehler vernachlässigt werden kann, D_e abschätzen zu:

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{w_e^2} \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Darstellung der Potentialkurve eines Elektronenzustands kann durch die *Morse-Funktion* erfolgen:

$$U(r - r_e) = D_e (1 - e^{-b(r-r_e)})^2 \quad (\text{Gl. 8})$$

Sind die drei Konstanten r_e (Gleichgewichtsabstand), D_e (Dissoziationsenergie) und β innerhalb dieser Funktion durch ω_e , $\omega_e x_e$ und B_e bestimmt, so läßt sich α_e nach der Formel von *Pekeris* berechnen:

$$a_e = \frac{6 \sqrt{w_e x_e} B_e^3}{w_e} - \frac{6 B_e^2}{w_e} \quad (\text{Gl. 9})$$

Nach der Formel von *Dunham* erhält man β_e wie folgt:

$$b_e = D_e \left(\frac{8 w_e x_e}{w_e} - \frac{5 a_e}{B_e} - \frac{a_e^2 w_e}{24 B_e^3} \right) \quad (\text{Gl. 10})$$

Der Kernabstand r_e im Gleichgewichtszustand des Moleküls ergibt sich durch Umstellung von (Gl. 4) und Zusammenfassung der darin enthaltenen Konstanten zu:

$$r_e = \frac{4.105805}{\sqrt{m B_e}} \text{ \AA} \quad (\text{Gl. 11})$$

Liegen ein oder beide Elemente eines zweiatomigen Moleküls als Isotopengemisch vor, so kann es aufgrund der Isotopenverschiebung zu einer Aufspaltung der Schwingungs- und Rotationsterme kommen. Von den in den untersuchten Molekülen enthaltenen Elementen trifft dies auf das Antimon zu, so daß das Hydrid in den beiden isotopomeren Verbindungen ^{121}SbH und ^{123}SbH in einem Verhältnis von 57.3% zu 42.7% vorliegt. Die hier zu erwartende Isotopenverschiebung ist jedoch zu gering, um bei der spektralen Auflösung der LIF-Experimente gemessen werden zu können. In solchen Fällen, bzw. wenn die Elemente nicht in einem natürlichen

	$r = \sqrt{\frac{m}{m^i}}$		(Gl. 12)
$\omega_e^i = \rho \omega_e$	$\omega_e x_e^i = \rho^2 \omega_e x_e$	$\omega_e y_e^i = \rho^3 \omega_e y_e$	(Gl. 13 a-c)
$B_e^i = \rho^2 B_e$	$D_e^i = \rho^4 D_e$		(Gl. 14 a, b)
$\alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e$	$\beta_e^i = \rho^5 \beta_e$		(Gl. 15 a, b)

Tab. 2: Berechnung spektroskopischer Konstanten über die Isotopenbeziehung

Isotopengemisch vorliegen (z.B. Bismut im BiH) bietet sich hier die Möglichkeit an, durch Darstellung einer isotopomeren Verbindung mit einem zweiten reinen Isotop (Deuterium anstatt Wasserstoff) das entsprechende Spektrum aufzunehmen. Vorteilhaft ist dabei neben einer gesicherten Bandenzuordnung vor allem, daß bei geringer Anzahl an auswertbaren Banden eine erhöhte Datenmenge gewonnen werden kann, da spektroskopische Konstanten über die Isotopenbeziehungen ineinander umgerechnet werden können (Tab. 2).

2.1.1.4 Relative und absolute Emissionsintensitäten von Linien und Banden

Die relativen Intensitäten der Schwingungsbanden eines elektronischen Übergangs werden durch das *Franck-Condon-Prinzip* erklärt, welches auf der Näherung basiert, daß ein Elektronenübergang sehr viel schneller erfolgt als eine Schwingungsbewegung des Moleküls und damit ein Elektronenübergang bei quasi konstantem Kernabstand stattfindet. Als Ergebnis erhält man für die Intensitätsverteilung der Banden in Emissionsspektren die *Franck-Condon-Parabeln*. Die wellenmechanische Interpretation dieses Prinzips besagt, daß eine Bande umso intensiver ist, je größer das Überlappungsintegral zwischen den Eigenfunktionen des oberen und des unteren Schwingungszustands ist.

Das experimentelle Bestimmen von absoluten Intensitäten elektronischer Übergänge erweist sich als wesentlich schwieriger, da hierbei die Anzahl an Molekülen im angeregten Zustand eingeht und diese daher bestimmt werden muß. Allgemein ist die Intensität einer Emissionslinie I_{ul} (elektronischer Übergang **u**pper \rightarrow **l**ower in Emission) definiert als emittierte Energie pro Zeit (Sekunde):

$$I_{ul} = N_u h c \nu_{ul} A_{ul} \quad (\text{Gl. 16})$$

I_{ul} : Linienintensität; N_u : Teilchenzahl im angeregten Zustand u
 $h c \nu_{ul}$: Energie eines emittierten Photons; A_{ul} : Einsteinkoeffizient

Der Einsteinkoeffizient A_{ul} , der die Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission beschreibt, verhält sich umgekehrt proportional zur Lebensdauer τ des oberen Zustands (Vgl. Kap. 2.1.2) und ergibt sich nach:

$$A_{ul} = A_{v'v''} = \frac{64 \pi^4}{3 h} \nu_{v'v''}^3 \left[\int \phi'_v \mu(r) \phi''_v dr \right]^2 \quad (\text{Gl. 17})$$

ϕ'_v und ϕ''_v stellen die Schwingungseigenfunktionen für den oberen bzw. unteren Zustand dar, während μ das elektronische Übergangsmoment beschreibt. Über die Schwingungseigenfunktionen läßt sich der *Franck-Condon-Faktor* $q_{v'v''}$ eines Schwingungsüberganges definieren:

$$\left[\int \phi'_{vib} \phi''_{vib} dr \right]^2 = q_{v'v''} \quad (\text{Gl. 18})$$

Das elektronische Übergangsmoment μ ergibt sich für elektrische Dipolstrahlung aus den Eigenfunktion ψ_{el} des oberen und ψ_{el} des unteren Zustandes sowie dem elektrischen Dipoloperator \hat{R} :

$$\mu(r) = \int \psi'_{el} \hat{R} \psi''_{el} dr = \langle \psi'_{el} | \hat{R} | \psi''_{el} \rangle \quad (\text{Gl. 19})$$

Bei einem Wert von μ ungleich null ist eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit vorhanden und ein Übergang damit erlaubt, während bei $\mu = 0$ ein Übergang für elektrische Dipolstrahlung verboten ist. Die Anwendung von (Gl. 19) auf die zuvor beschriebenen Hundschen Kopplungsfälle liefert die aus den einzelnen Kopplungsfällen resultierenden Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung:

Kopplungsfall a	Kopplungsfall b	Kopplungsfall c
$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$	$\Delta\Omega = 0, \pm 1$
$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	
$\Delta\Sigma = 0$		
$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-$
$\Delta\Omega = 0, \pm 1$	$\Delta N = 0, \pm 1$	
$\Delta J = \pm 1$	$\Delta N = \pm 1$	$\Delta J = \pm 1$
für $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$	für $\Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0$	für $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$

Tab. 3: Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung bei den Hundschen Kopplungsfällen a-c

Zusätzlich zu diesen Auswahlregeln gelten noch unabhängig vom Kopplungsfall $\Delta J = 0, \pm 1, + \leftrightarrow -$ und für homonukleare Moleküle zusätzlich $g \leftrightarrow u$.

Neben der elektrischen Dipolstrahlung können noch andere Strahlungsarten wie magnetische Dipolstrahlung oder elektrische Quadrupolstrahlung auftreten, für die teilweise andere Auswahlregeln gelten. Dadurch kann ein Übergang für diese Strahlung erlaubt sein, obwohl er für elektrische Dipolstrahlung verboten ist. Aber selbst wenn diese Situation gegeben ist, beobachtet man diese beiden Strahlungsarten in elektronischen Übergängen aufgrund der sehr viel kleineren Übergangswahrscheinlichkeiten (Faktor 10^5 bzw. 10^{12} kleiner) nur recht selten. Die Auswahlregeln für magnetische Dipolstrahlung erhält man aus (Gl. 19), indem man anstelle des elektrischen den magnetischen Dipoloperator einsetzt:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \text{ (für } \Delta\Lambda = 0 \text{ ist } \Delta S \neq 0); \Delta J = 0, \pm 1; + \leftrightarrow +; - \leftrightarrow - \quad (\text{Gl. 20})$$

2.1.1.5 Nicht streng verbotene elektronische Übergänge

Im Gegensatz zu den für elektrische Dipolstrahlung beschriebenen Auswahlregeln können nicht selten Übergänge in dieser Strahlungsart beobachtet werden, die mindestens einer, manchmal sogar mehreren dieser Regeln widersprechen, wenngleich solche Übergänge auch eine im Vergleich zu erlaubten Übergängen um meist mehrere Potenzen geringere Intensität aufweisen. Die hierbei verletzten Auswahlregeln werden auch als „nicht strenge“ Auswahlregeln bezeichnet, wobei die Locke-

rung des Verbots und damit der Anstieg der Übergangswahrscheinlichkeit mit einem Anstieg der im Molekül vorhandenen Masse einhergeht. Besonders häufig sind spinverbotene Übergänge gemessen worden, wobei diese auch schon bei relativ leichten Molekülen eine beachtliche Intensität aufweisen können. Erinnerung sei hier nur als Beispiel an die *Vegard-Kaplan-Banden* [6-8] des Stickstoffs, welche von einem ${}^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ Übergang dieses Moleküls stammen. Für die hohe Intensität solcher Übergänge mit einer nur sehr geringen Übergangswahrscheinlichkeit bei leichten Molekülen wie N_2 , O_2 , CO etc. ist allerdings die Tatsache verantwortlich, daß von diesen recht stabilen Molekülen entsprechend hohe Konzentrationen im angeregten Zustand (Gl. 16) erzeugt werden können. Als Beispiel für einen trotz Verletzung zweier Auswahlregeln beobachteten Übergang sei der in unserem Arbeitskreis seit einigen Jahren an vielen Molekülen untersuchte Übergang ${}^1\Delta \rightarrow {}^3\Sigma$ [9-12] erwähnt. Die Ursache hierfür liegt in einer verstärkten Spin-Bahn-Kopplung (engl.: S (spin) O (orbit)-interaction), was sich für schwere Moleküle modellhaft durch den Hundschens Kopplungsfall c beschreiben läßt (Kap. 2.1.1.2).

Die wellenmechanische Betrachtung dieses Problems sagt aus, daß sich in solchen Fällen der durch die Nomenklatur bezeichnete Charakter eines Elektronenzustands nicht mehr ausschließlich durch die ursprüngliche „reine“ Eigenfunktion ψ_0 ohne SO-Wechselwirkung beschreiben läßt, sondern daß verschiedene Elektronenzustände ihren Charakter teilweise miteinander mischen können. Dies findet Berücksichtigung, indem neben der ursprünglichen Eigenfunktion des betrachteten Zustands alle Eigenfunktionen störender Zustände einbezogen werden. Da diese SO-Wechselwirkungen unterschiedlicher stark sind, werden die Eigenfunktionen störender Zustände durch einen Koeffizienten c, den Störfaktor, entsprechend stark gewichtet. Die Eigenfunktionen zweier an einem elektronischen Übergang beteiligten Zustände, die aufgrund von SO-Kopplung mit anderen Zuständen mischen, ergibt sich somit nach:

$$\psi = \psi_0 + c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots = \psi_0 + \sum c_i \psi_i \quad (\text{Gl. 21a})$$

$$\psi' = \psi_0' + c_1' \psi_1' + c_2' \psi_2' + \dots = \psi_0' + \sum c_k' \psi_k' \quad (\text{Gl. 21b})$$

Die Koeffizienten zur Beschreibung der Stärke der Störung infolge Spin-Bahn-Wechselwirkung werden beschrieben durch:

$$c_i = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle}{\Delta E} \quad \text{bzw.} \quad c_k' = \frac{\langle \psi_0' | \hat{H}_{SO} | \psi_k' \rangle}{\Delta E} \quad (\text{Gl. 22a-b})$$

Das Übergangsmoment für elektrische Dipolstrahlung lautet dann:

$$\mu = \langle \psi_0 | \hat{R} | \psi_0' \rangle + \sum c_i \langle \psi_i | \hat{R} | \psi_0' \rangle + \sum c_k' \langle \psi_0 | \hat{R} | \psi_k' \rangle + \sum \sum c_i c_k' \langle \psi_i | \hat{R} | \psi_k' \rangle \quad (\text{Gl. 23})$$

Verbotene Übergänge, bei denen der erste Summand in (Gl. 23) null ergibt, können also durch die folgenden Summanden, die ein Mischen mit anderen Zuständen beschreiben, zwischen denen ein erlaubter Übergang möglich ist, eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit erhalten. Da diese Summanden als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung jedoch aufgrund der geringen Größe der Störfaktoren in der Regel nur kleine Werte annehmen können, resultieren für das Gesamtübergangsmoment μ

Werte, die nur etwas größer als null und im Vergleich zu voll erlaubten Übergängen immer noch sehr klein sind. Dies steht im Einklang mit den beobachtbaren geringen Intensitäten und großen Lebensdauern solcher Übergänge.

2.1.1.6 Der Übergang $b^1\Sigma^+ \ll X^3\Sigma^- (X_1^0^+, X_2^1)$

Die wellenmechanische Beschreibung eines verbotenen Übergangs $^1\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ mit $\Delta S = 1$ und $\Delta \Lambda = 0$ ergibt sich durch Anwendung von (Gl. 19):

$$\langle \Psi_{(^1\Sigma^+)} | \hat{R} | \Psi_{(^3\Sigma^-)} \rangle = 0 \quad (\text{Gl. 24})$$

Der Einfluß einer Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die beiden Eigenfunktionen in (Gl. 24) führt zu drei neuen Eigenfunktionen, so daß als Folge hiervon der Singulett-Zustand durch Mischen mit einem im Molekül vorhandenen $^3\Pi$ -Zustand partiellen Triplett-Charakter und der Triplett-Zustand partiellen Singulett-Charakter durch Mischen mit einem $^1\Pi$ -Zustand erhalten kann, weswegen dieser Übergang ein μ von ungleich null erhält und damit eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit aufweist:

$$\Psi_{(b^1\Sigma^+)}^N = \Psi_{(^1\Sigma^+)} + c_1 \Psi_{(^3\Pi_{0+})} + c_2 \Psi_{(^3\Sigma_{0+}^-)} \quad (\text{Gl. 25})$$

$$\text{mit } c_i = \frac{\langle \Psi_{(^1\Sigma^+)} | \hat{H}_{SO} | \Psi_{(\Omega=0^+)} \rangle}{|E(^1\Sigma^+) - E(\Omega=0^+)|} \quad (\text{Gl. 26})$$

$$\Psi_{(X_2^3\Sigma_1^-)}^N = \Psi_{(^3\Sigma_1^-)} + c_3 \Psi_{(^1\Pi_1)} \quad (\text{Gl. 27})$$

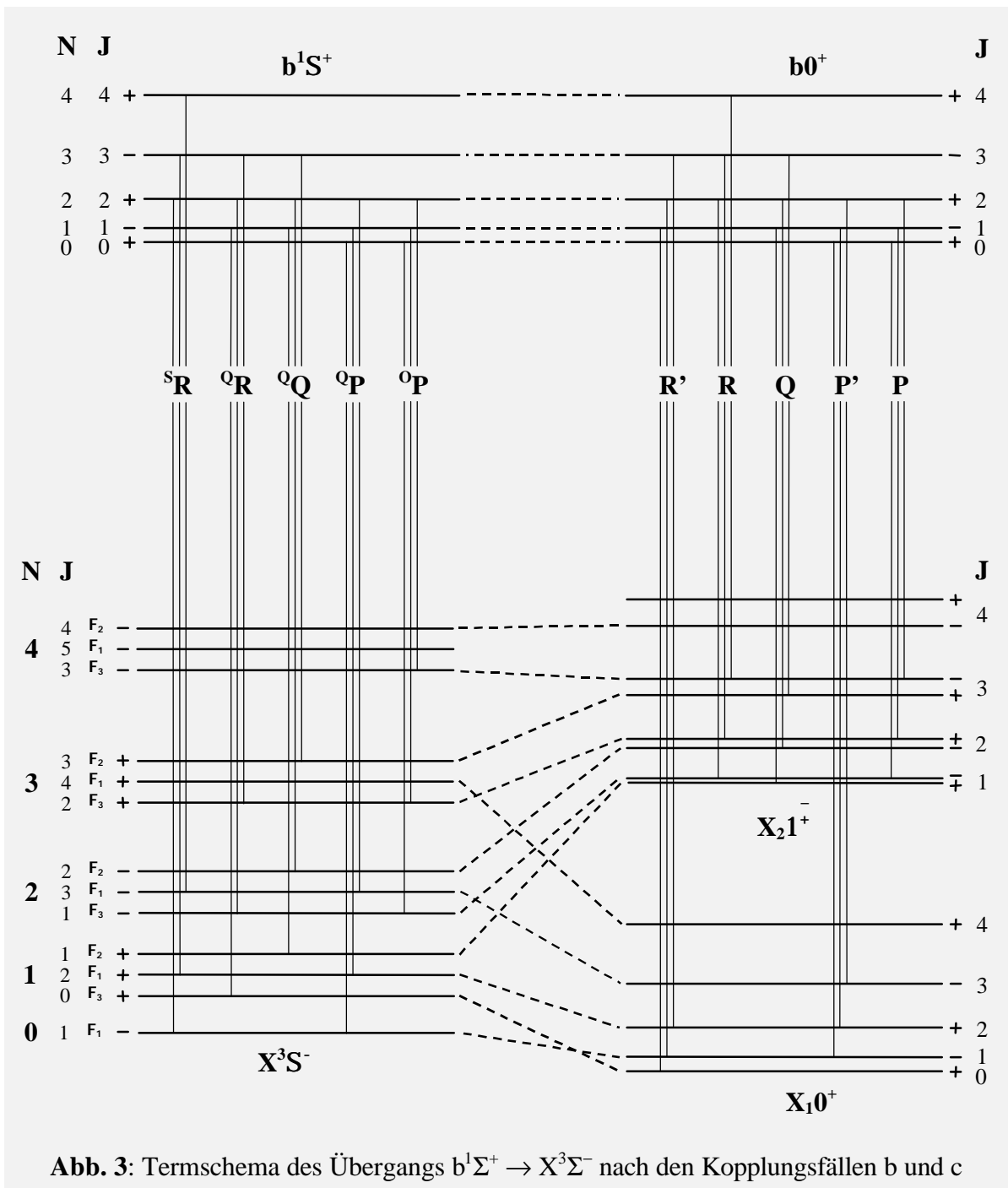
$$\Psi_{(X_1^3\Sigma_{0+}^-)}^N = \Psi_{(^3\Sigma_{0+}^-)} + c_4 \Psi_{(^1\Sigma^+)} + c_5 \Psi_{(^3\Pi_{0+})} \quad \text{mit } c_4 = -c_2 \quad (\text{Gl. 28})$$

Aufgrund der Auswahlregeln für eine Spin-Bahn-Wechselwirkung, $\Delta S = 0, \pm 1$, $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ und $\Delta \Omega = 0$, ergeben sich somit folgende Möglichkeiten eines Mischens der Zustände $b^1\Sigma^+$ und $X^3\Sigma^-$, die einen elektronischen Übergang zwischen beiden Zuständen teilweise erlaubt machen:

$$b^1\Sigma^+(^3\Sigma_{0+}^-, ^3\Pi_{0+}) \rightarrow X_1^3\Sigma_{0+}^-(^1\Sigma_{0+}^+) \quad (\text{Gl. 29})$$

$$b^1\Sigma^+(^3\Sigma_{0+}^-, ^3\Pi_{0+}) \rightarrow X_2^3\Sigma_{1\pm}^-(^1\Pi_1) \quad (\text{Gl. 30})$$

Der Übergang kann je nach Schwere des betrachteten Moleküls und der damit korrelierten Stärke der Spin-Bahn-Kopplung entweder nach dem *Hundschen* Kopplungsfall b oder c am besten beschrieben werden. Während dies auf die Energieniveaus im Termschema (Abb. 3) des angeregten Zustands $^1\Sigma$ keine direkten Auswirkungen hat, so erfährt der Grundzustand eine Aufspaltung in zwei separate elektronische Zustände X_1 und X_2 beim Übergang zum Kopplungsfall c für schwere Mole-



küle. Dies resultiert aus einer Aufspaltung des Grundzustandes in seine drei Multipllett-Komponenten, wobei zwei davon sich in der Aufspaltung einzelner Rotationsniveaus in jeweils zwei Zustände mit unterschiedlicher Parität im Zustand $X_2 1^\mp$ wiederfinden. Diese Aufspaltung ist für kleine J-Werte sehr gering und steigt mit Zunahme von J schnell an.

Für den Kopplungsfall b ergeben sich fünf dicht beieinander liegende, teilweise überlagernde Zweige pro Bande, die sich im Fall c soweit separieren, daß man für den Übergang $b \rightarrow X_1$ Banden mit zwei Zweigen (im Termsschema R' und P') und für den Übergang $b \rightarrow X_2$ Banden mit einem P-, Q- und R-Zweig findet. Während für leichte Moleküle die Intensität der Zweige sR und oP aufgrund des Verstoßes

gegen die Auswahlregel $\Delta N = 0, \pm 1$ sehr viel geringer ist als die der anderen Zweige, so verliert dies für schwere Moleküle an Bedeutung und die Intensitätsunterschiede verändern sich stark. Die relativen Intensitäten der Zweige werden durch die *Hoehl-London-Faktoren* [2] beschrieben, in die das parallele (Übergang $b \rightarrow X_1$) und das senkrechte Übergangsmoment (Übergang $b \rightarrow X_2$) eingehen.

Im Grundzustand nach Fall b ist jedes N-Niveau für $N > 0$ aufgespalten in drei F-Niveaus: $F_1 (J = N + S)$, $F_2 (J = N)$, $F_3 (J = N - S)$. Diese Aufspaltung ist im allgemeinen recht klein und resultiert aus einer Kopplung von Spin und Rotation sowie Spin und Spin, was durch die Parameter λ_0 und γ_0 sowie λ_D und γ_D bei zusätzlicher Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung ausgedrückt wird. Zur Beschreibung der Rotationsterme unter Verwendung dieser Kopplungsparameter wurde der von *Brown et al.* [13] 1979 beschriebene und mittlerweile auf die Konstanten γ_D und H erweiterte Formalismus einer 2×2 -Matrix eingesetzt:

$$\begin{pmatrix} AA & BB \\ BB & CC \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 31})$$

Die Bestimmung der Rotationsterme F_1 und F_3 erfolgt dabei durch Diagonalisieren der Matrix, in die folgende Matrixelemente eingesetzt werden (mit $x = J(J+1)$):

$$AA = \langle 1^+ | H | 1^+ \rangle = \frac{2}{3} I_0 - g_0 - g_D 3x + \left(B + \frac{2}{3} I_D \right) x - D (x^2 + 4) + H (x^3 + 12x^2 + 8x) \quad (\text{Gl. 32})$$

$$BB = \langle 1^+ | H | 0^+ \rangle = -2 \left[\left(B - \frac{1}{2} g_0 \right) - \frac{1}{2} g_D (x + 4) - \frac{1}{3} I_D \right] \sqrt{x} - 2D (x + 1) + H (3x^2 + 10x + 4) \quad (\text{Gl. 33})$$

$$CC = \langle 0^+ | H | 0^+ \rangle = -\frac{4}{3} I_0 - 2g_0 - g_D (4x + 4) + \left(B - \frac{4}{3} I_D \right) (x + 2) - D [(x + 2)^2 + 4x] + H [(x + 2)^3 + 12x^2 + 16x] \quad (\text{Gl. 34})$$

BB beschreibt das Störelement, welches sich auf die ungestörten Rotationsterme des oberen Zustands (AA) bzw. auf die ungestörten Rotationsterme des unteren Zustands (BB) auswirkt. Als Lösungen der Matrix erhält man die gestörten Rotationsterme F_1 und F_3 :

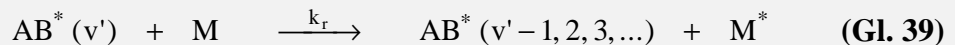
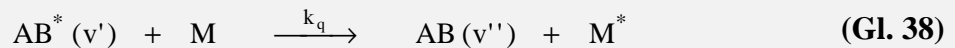
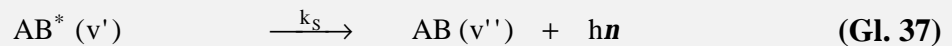
$$F_{1,3} = \frac{1}{2}(AA + CC) \pm \sqrt{\frac{(AA + CC)^2}{4} - AA \cdot CC + BB^2} \quad (\text{Gl. 35})$$

Der Rotationsterm F_2 ist direkt gegeben durch folgendes Matrixelement:

$$F_2 = \langle 1^- | H | 1^- \rangle = \frac{2}{3} I_0 - g_0 + \left(B + \frac{2}{3} I_D \right) x - D x^2 + H x^3 - g_D x \quad (\text{Gl. 36})$$

2.1.2 Kinetische Grundlagen

Die bei einer elektronischen Anregung von einem Molekül aufgenommene Energie führt zu einem energetisch angeregten Zustand, der das Bestreben hat, in einen energetisch tieferliegenden Zustand, meist den Grundzustand, unter Abgabe dieser Energie zurückzukehren. Dadurch ist der angeregte Zustand instabil, oder bei verbotenen Übergängen auch metastabil, was soviel bedeutet, daß er unter den gegebenen Bedingungen eine nur begrenzte, sogenannte effektive Lebensdauer τ_{eff} aufweist. Hierbei sind prinzipiell drei Möglichkeiten gegeben, nach denen die Entvölkerung eines elektronisch angeregten Zustands ablaufen kann. Entweder erfolgt dies durch Strahlungsemission, wobei dieser Zustand eine bestimmte Strahlungslebensdauer τ_{rad} aufweist, die sich reziprok aus der Geschwindigkeitskonstanten k_s dieses Prozesses (Gl. 37) ergibt. Oder aber der angeregte Zustand eines Moleküls wird über zwei mögliche strahlungslose Deaktivierungskanäle entvölkert, wobei dies entweder durch einen Löschprozess (auch Quenchprozess genannt) geschehen kann, bei dem die gesamte Energie auf ein Löschgasmolekül übertragen wird (Gl. 38), oder aber es erfolgt eine teilweise Energieübertragung durch Stöße auf ein anderes Molekül, wobei ein schwingungsangeregter Elektronenzustand meistens in mehreren Schritten seine Schwingungsenergie abgibt, bis der Schwingungsgrundzustand erreicht ist. Dieser Prozess wird als Schwingungsrelaxation bezeichnet (Gl. 39).



Für die zeitliche Abnahme der Konzentration angeregter Teilchen ergibt sich bei einer Reaktion erster Ordnung oder pseudo erster Ordnung, Voraussetzung ist hier die Annahme einer konstanten Konzentration an Löschmolekülen bzw. einer sehr viel größeren Konzentration an Löschmolekülen als an Konzentration angeregter Moleküle AB^* , ein monoexponentielles Abklingverhalten:

$$[AB^*, v'] = [AB^*, v']_0 e^{-\left(k_s + \sum_i k_q^i [M_i] + \sum_i k_r^i [M_i]\right)t} \quad (\text{Gl. 40})$$

Die Konzentration der angeregten Teilchen, die nicht so leicht zu messen ist, verhält sich aber proportional zur Fluoreszenzintensität I:

$$I = I_0 e^{-\left(k_s + \sum_i k_q^i [M_i] + \sum_i k_r^i [M_i]\right)t} \quad (\text{Gl. 41})$$

Weiter vereinfachen läßt sich diese Beziehung für die Fälle, bei denen eine Anregung in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt. In diesen Fällen ist eine Schwingungsrelaxation nicht möglich und bei Verwendung nur einer Teilchenart als Löschgas innerhalb des Meßsystems ergibt sich:

$$I = I_0 e^{-(k_s + k_q[M])t} \quad (\text{Gl. 42})$$

Durch Logarithmieren von (Gl. 42) erhält man eine Geradengleichung, so daß bei Auftragung von $\ln I/I_0$ gegen t aus der Steigung der Geraden der Wert für $k_s + k_q[M]$ gewonnen werden kann. Da die Strahlungslebensdauer τ_{rad} eines angeregten Zustands dem reziproken Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_s entspricht, ergibt sich für die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Zusammenhang:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + k_q[M] \quad (\text{Gl. 43})$$

Zur Bestimmung der Strahlungslebensdauer wird die effektive Lebensdauer bei verschiedenen Drücken des zu untersuchenden Gases ohne Zugabe eines Löschgases gemessen. Bei Auftragung von $1/\tau_{\text{eff}}$ gegen die verschiedenen Drücke ergibt sich aus dem Achsenabschnitt der auf den Druck $p = 0$ extrapolierte Wert für die natürliche Strahlungslebensdauer des angeregten Zustands. Da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (Kap. 3.1) ausreichende Fluoreszenzintensitäten als Folge einer genügend hohen Anzahl an Molekülen im angeregten Zustand nur unter Verwendung von Trägergasströmen aus Argon realisiert werden konnten, müssen die Löscheigenschaften dieses Gases entsprechend Berücksichtigung finden. Aus (Gl. 43) ergibt sich dann:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + k_q^{\text{Ar}} [\text{Ar}] + k_q^{\text{M}} [\text{M}] \quad (\text{Gl. 44})$$

Jetzt beinhaltet der Achsenabschnitt nicht nur die reziproke Strahlungslebensdauer, sondern auch die Löschgeschwindigkeitskonstante des Trägergases geht mit ein, weswegen diese Größe entsprechend bestimmt werden muß.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}^{\text{korr}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + k_q^{\text{Ar}} [\text{Ar}] \quad (\text{Gl. 45})$$

$$\text{mit } \frac{1}{\tau_{\text{eff}}^{\text{korr}}} = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - k_q^{\text{M}} [\text{M}] \quad (\text{Gl. 46})$$

Die Löschgeschwindigkeitskonstante des Trägergases ergibt sich somit wiederum aus der Steigung der durch (Gl. 45) beschriebenen Gerade.

2.2 Dreiatomige Moleküle

Die Spektroskopie polyatomiger Moleküle unterscheidet sich erheblich von der Spektroskopie zweiatomiger Moleküle. Ein wesentlicher Grund hierfür liegt in der Feststellung, daß zweiatomige Moleküle immer den gleichen räumlichen Aufbau besitzen, während dieser bereits bei dreiatomigen Molekülen mit linear und gewinkelt zwei verschiedene räumliche Anordnungen und bei größeren polyatomigen Molekülen umso zahlreichere Konfigurationen annehmen kann. Damit einher geht eine rapide Zunahme an möglichen Symmetrieelementen wie zum Beispiel Spiegelebenen, mehrzahlige Drehachsen und Drehspiegelachsen, die die beobachtbaren Spektren in ihrer Struktur mannigfaltig beeinflussen und verändern - häufig auch verkomplizieren - können. Desweiteren sind bei gleicher Summenformel verschiedene Atomanordnungen innerhalb eines Moleküls denkbar, was bei einem Molekül, welches aus drei verschiedenen Atomen besteht, in theoretisch drei verschiedene Isomere resultieren kann. Aus diesen Gründen ist neben der allgemeinen Theorie zur Spektroskopie die Kenntniss von Aufbau und räumlicher Struktur des Moleküls, dem Symmetrieverhalten des Moleküls bezüglich Rotationen, Schwingungen und Elektronenzuständen zum Verständnis und zur Interpretation der Spektren von elementarer Bedeutung [14].

Durch die Addition eines H-Atoms an BiO lassen sich die Isomeren BiOH und HBiO erhalten. Theoretische *ab initio*-Berechnungen zu diesen beiden Molekülen [15] hatten als Ergebnis, daß BiOH das stabilere der beiden Isomeren ist und eine gewinkelte Struktur besitzt. Jedes dreiatomige Molekül der Art XYZ mit gewinkeltm Aufbau gehört der Punktgruppe C_s an. Charakteristisch für diese Punktgruppe ist ein einziges Symmetrieelement, eine Spiegelebene, die der Molekülebene entspricht, in der alle drei Atome liegen.

2.2.1 Elektronische Zustände des BiOH

Für ein Molekül der Punktgruppe C_s sind zwei Arten von elektronischen Rassen möglich, die als A' und A'' bezeichnet werden. Der Unterschied besteht darin, ob sich die elektronische Eigenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene verhält. Aus den Kombinationen dieser beiden Rassen sind drei verschiedene elektronische Übergänge möglich: $A'-A'$, $A''-A''$ und $A'-A''$. Während die ersten beiden Übergänge aufgrund der Orientierung der elektronischen Übergangsmomente M_x und M_y innerhalb der Molekülebene als parallele Übergänge bezeichnet werden, resultiert aus einem elektronischen Übergang zwischen zwei verschiedenen elektronischen Rassen ein senkrechter Übergang. Das dazugehörige elektronische Übergangsmoment M_z ist entlang der Raumachse z orientiert, welche bei der Raumgruppe C_s definitionsgemäß senkrecht zur Spiegelebene steht.

Alle drei möglichen elektronischen Übergänge sind erlaubt, es können lediglich Auswahlregeln durch die Multiplizität des Zustandes zu verbotenen Übergängen führen.

2.2.2 Schwingungszustände des BiOH

Ein dreiatomiges Molekül XYZ der Punktgruppe C_s kann drei Grundschnwingungen ausführen: eine Deformations- und zwei Valenzschwingungen. Durch das Ordnen nach der Größe der Schwingungsfrequenzen ergibt sich dabei folgende Reihenfolge:

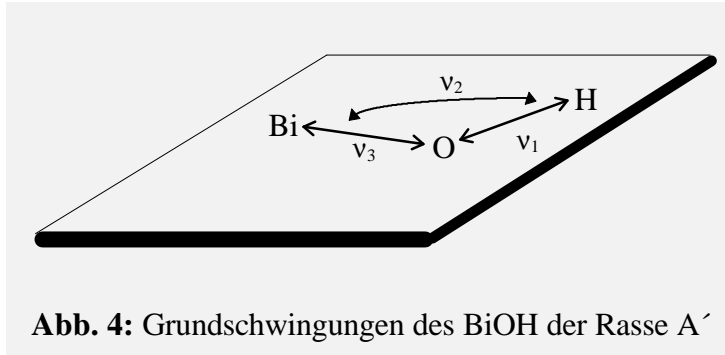


Abb. 4: Grundschnwingungen des BiOH der Rasse A'

- v_1 : O–H Valenzschwingung
- v_2 : Deformationsschwingung
- v_3 : Bi–O Valenzschwingung

Alle drei Grundschnwingungen gehören zur Schwingungsrasse A' , die Schwingungen liegen somit innerhalb der Molekülebene. Schwingungen der Rasse A'' , also senkrecht zur Spiegelebene, sind nicht möglich, da jede Bewegung aus dieser Ebene heraus einer Rotation oder Translation entspricht. Hierin besteht der entscheidende Unterschied zu den elektronischen Zuständen, die im Gegensatz zu den Schwingungsniveaus in beiden Rassenarten vorliegen können.

Schwingungen der Rasse A'' , also senkrecht zur Spiegelebene, sind nicht möglich, da jede Bewegung aus dieser Ebene heraus einer Rotation oder Translation entspricht. Hierin besteht der entscheidende Unterschied zu den elektronischen Zuständen, die im Gegensatz zu den Schwingungsniveaus in beiden Rassenarten vorliegen können.

2.2.3 Rotationszustände des BiOH

Aufgrund seiner zuvor beschriebenen Symmetrie entspricht das Molekül BiOH in seinen Rotationsbewegungen einem asymmetrischen Kreisel, da alle drei Trägheitsmomente entlang den Rotationsachsen verschieden groß sind. Das Trägheitsmoment des Wasserstoffatoms ist jedoch im Vergleich zu den Trägheitsmomenten

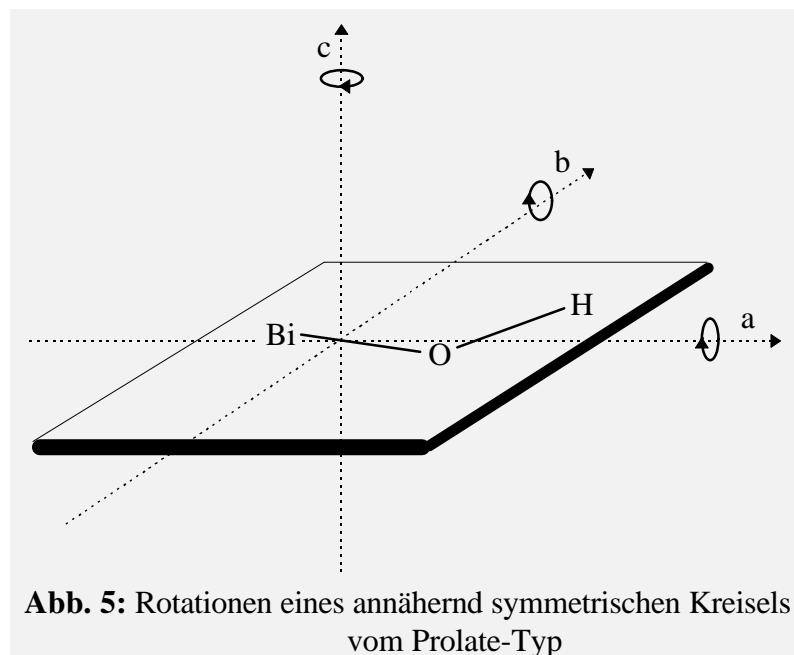


Abb. 5: Rotationen eines annähernd symmetrischen Kreisels vom Prolate-Typ

der beiden wesentlich schwereren Atome Bi und O recht gering, so daß die Kernverbindungsachse Bi–O nur wenig von der Rotationsachse a verschoben ist. Lägen beide Achsen exakt übereinander, so würde sich das Molekül wie ein symmetrischer Kreisel verhalten, welcher aufgrund der Größenverhältnisse der Trägheitsmomente vom Prolate-Typ wäre. In solchen Fällen, bei denen die Abweichung

von der Kreiselsymmetrie gering ist, spricht man von einem annähernd symmetrischen oder auch geringfügig asymmetrischen Kreisel vom Prolate-Typ. Trotz ihrer `Geringfügigkeit` hat diese Asymmetrie vielfältige Auswirkungen auf die Struktur der Schwingungsbanden von elektronischen Übergängen. So ist sie die Ursache für das Auftreten von Hybridbanden, da jedes bei einem symmetrischen Kreisel auftretende parallele Übergangs- bzw. Dipolmoment (parallel zu den Rotationsachsen a und b bzw. parallel zu der Molekülebene) bei einem nur annähernd symmetrischen Kreisel gleichzeitig eine senkrechte Komponente (Übergangs- bzw. Dipolmoment in z-Richtung entlang der Rotationsachse c und damit senkrecht zur Molekülebene) enthält. Dadurch ändert sich die Auswahlregel für die Quantenzahl K_a , die die Pro-

Elektronische bzw. vibronische Übergänge	Symmetrischer Kreisel	Annähernd symmetrischer Kreisel
	$I_a \neq I_b = I_c$	$I_a \neq I_b \approx I_c$
	Prolate-Typ : $I_a < I_b = I_c$	Prolate-Typ: $I_a < I_b \approx I_c$
	$I_{ } < I_{\perp}$	$I_{ } < I_{\perp}$
$A' - A', A'' - A''$	Parallelbande $\Delta K_a = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1$ für $K \neq 0$ $\Delta J = \pm 1$ für $K = 0$	Hybridbande $\Delta K_a = 0, \pm 1$
$A' - A''$	Senkrechtbande $\Delta K_a = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$	Senkrechtbande $\Delta K_a = \pm 1$ $\Delta J = 0, \pm 1$

Tab. 4: Trägheitsmomente, Bandentypen und Auswahlregeln für ein symmetrisches und ein annähernd symmetrisches Kreiselmolekül vom Prolate-Typ

jektion des Gesamtdrehimpulses J auf die Rotationsachse a darstellt, zu $\Delta K_a = 0, \pm 1$ (Tab. 4). Die relativen Intensitäten der parallelen und senkrechten Komponenten einer Hybridbande hängen davon ab, wie die Übergangsmomente bezüglich der Rotationsachse orientiert sind und ergeben sich somit aus dem Verhältnis der Quadrate der Übergangsmomente beider Komponenten.

Die Quantenzahl K kann allgemein die Werte 0, 1, 2, ... annehmen, wobei sich für jedes K die dazugehörigen Rotationsquantenzahlen J ergeben zu

$$J = K, K + 1, K + 2, \dots \quad (\text{Gl. 47})$$

Beim BiOH handelt es sich aufgrund der Größenverhältnisse der Trägheitsmomente um einen Kreisel vom Prolate-Typ (Tab. 4). In diesem Fall ist das Trägheitsmoment des Moleküls entlang der a-Achse sehr klein im Vergleich zu den Trägheitsmomenten entlang den Achsen b und c, so daß entsprechend (Gl. 48) die Rotationskonstante A wesentlich größer ist als die Rotationskonstanten B und C.

$$A, B, C = \frac{h}{8p^2 c I_{a,b,c}} \quad (\text{Gl. 48})$$

Dies hat zur Folge, daß die sich für die verschiedenen K_a -Werte (Gl. 52) ergebenden Energieniveaus erheblich weiter auseinander liegen als die zu den jeweiligen J -Werten gehörigen Energieniveaus bei gleichem K_a -Wert. Das führt bei elektronischen (und vibronischen) Übergängen zur Ausbildung von Unter- oder Subbanden der Form $K_a' - K_a''$, wobei jede dieser Subbanden eine Rotationsstruktur, bestehend aus den Übergängen $J' - J''$, besitzt.

Die energetische Lage der einzelnen Ursprünge der Subbanden innerhalb eines Schwingungsüberganges aus der Schwingungsfeinstruktur eines elektronischen Überganges ergibt sich für die Parallelbande eines annähernd symmetrischen Kreisels in erster Näherung nach der Gleichung

$$v_0^{\text{sub}} = v_0 + \left[\left[A'_{[v]} - \frac{1}{2}(B'_{[v]} + C'_{[v]}) \right] - \left[A''_{[v]} - \frac{1}{2}(B''_{[v]} + C''_{[v]}) \right] \right] K^2 \quad (\text{Gl. 49})$$

In zweiter Näherung, also unter Berücksichtigung der Zentrifugaldehnungskonstante D_K , lautet die Gleichung

$$n_0^{\text{sub}} = n_0 + \bar{A}' K'^2 - D'_K K'^4 - \bar{A}'' K''^2 + D''_K K''^4 \quad (\text{Gl. 50})$$

mit $\bar{A} = A - \frac{1}{2}(B + C)$

Die Bandenursprünge der Subbanden eines senkrechten Überganges mit der Auswahlregel $\Delta K = \pm 1$ werden in erster Näherung erhalten nach

$$n_0^{\text{sub}} = n_0 + \left[A' - \frac{1}{2}(B' + C') \right] \pm 2 \left[A' - \frac{1}{2}(B' + C') \right] K + \left[\left[A' - \frac{1}{2}(B' + C') \right] - \left[A'' - \frac{1}{2}(B'' + C'') \right] \right] K^2 \quad (\text{Gl. 51})$$

Die Rotationsterme für ein annähernd symmetrisches Kreiselmolekül vom Prolate-Typ werden beschrieben durch die Formel

$$F_{[v]}(J_K, K_a) = \left[A_v - \frac{1}{2}(B_{[v]} + C_{[v]}) \right] K^2 + \frac{1}{2}(B_{[v]} + C_{[v]}) J(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \quad (\text{Gl. 52})$$

Neben dem Auftreten von Hybridbanden als Folge einer geringen Asymmetrie im Molekül unterscheidet sich die Struktur der Parallelbanden eines annähernd symmetrischen Kreisels von der eines symmetrischen Kreiselmoleküls durch eine Verdoppelung aller Linien in allen drei Zweigen der Subbanden für $K > 0$, was als Asymmetrieaufspaltung oder K -Verdoppelung bezeichnet wird (Abb. 6). Eine Beschreibung der Energien der einzelnen Rotationslevel ist in diesen Fällen nach folgender Formel möglich:

$$\begin{aligned}
 F_{[v]}(J_K, K_a) &= \left[A_v - \frac{1}{2}(B_{[v]} + C_{[v]}) \right] K^2 + \frac{1}{2}(B_{[v]} + C_{[v]}) J(J+1) \\
 &\pm \frac{1}{4}(B_{[v]} - C_{[v]}) J(J+1) - D_J J^2 (J+1)^2 \\
 &- D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 53}$$

Die aufgespaltenen Niveaus unterscheiden sich in ihrem Symmetrieverhalten bezüglich einer Rotation um 180° entlang den Rotationsachsen, was einem Symmetrieelement C₂ entlang jeder Rotationsachse entspricht. Hieraus entstehen vier verschiedene Typen von Rotationsleveln ++, +-, -+ und --, welche bei einem asymmetrischen Rotor ohne zusätzliches Symmetrieelement auftreten können.

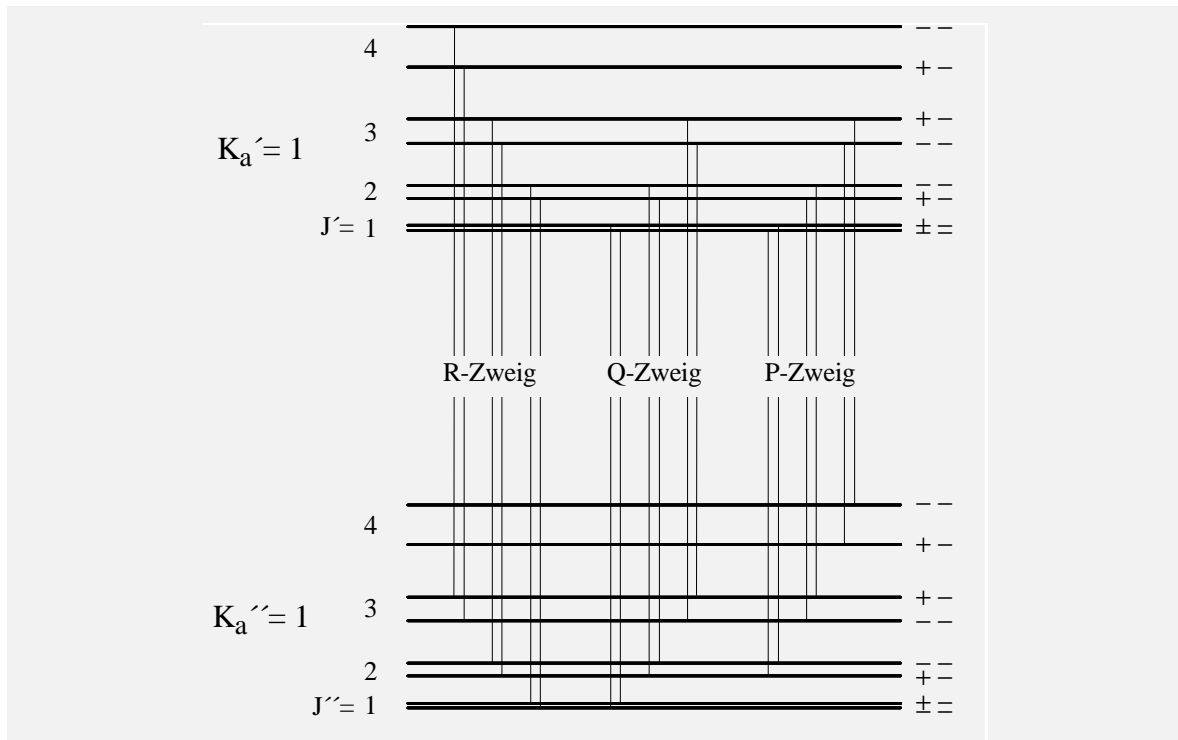


Abb. 6: Termschema mit den Ursprüngen der sechs Zweige in der 1–1 Subbande infolge der Asymmetrieverdoppelung in einer Parallelbande eines annähernd symmetrischen Kreiselmoleküls vom Prolate-Typ

Bei der Punktgruppe C_s bezieht sich das erste Symbol auf das Symmetrieverhalten der Rotationseigenfunktion zu C₂^c, also zur c-Achse, die senkrecht zur Spiegelebene steht, während das zweite Symbol das Symmetrieverhalten bezüglich C₂^a beschreibt. Das Symmetrieelement der Punktgruppe C_s hat zur Konsequenz, daß eine weitere Auswahlregel beachtet werden muß. So können bei einem Übergangsmoment, welches in die Richtung der a-Achse fällt und beim Prolate-Typ definitionsgemäß am kleinsten ist, nur die folgenden Übergänge auftreten:

$$++ \leftrightarrow -+ \quad \text{und} \quad +- \leftrightarrow --$$

Die Berücksichtigung dieser Auswahlregel erklärt, daß die Aufspaltung in nur jeweils zwei anstatt vier Linien erfolgt.

Die Intensitätsverteilung der Rotationslinien in den P-, Q- und R-Zweigen der einzelnen K_a -Subbanden ist gegeben durch die Beziehung

$$I_{KJ} = C \tilde{n} A_{KJ} g_{KJ} e^{-F(K,J)/kT} \quad (\text{Gl. 54})$$

wobei A_{KJ} die Linienstärke und g_{KJ} das statistische Gewicht des unteren Zustandes ist. Die Linienstärken wiederum werden durch die *Hönl-London-Formeln* [2] beschrieben, die in der folgenden Tabelle für Parallel- und Senkrechtbanden zusammengestellt sind.

	Parallelbande ($\Delta K = 0$)	Senkrechtbande ($\Delta K = \pm 1$)
P-Zweig ($\Delta J = -1$)	$A_{KJ} = \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} \quad (\text{Gl. 55})$	$A_{KJ} = \frac{(J-1 \mp K)(J \mp K)}{J(2J+1)} \quad (\text{Gl. 56})$
Q-Zweig ($\Delta J = 0$)	$A_{KJ} = \frac{K^2}{J(J+1)} \quad (\text{Gl. 57})$	$A_{KJ} = \frac{(J+1 \pm K)(J \mp K)}{J(J+1)} \quad (\text{Gl. 58})$
R-Zweig ($\Delta J = +1$)	$A_{KJ} = \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} \quad (\text{Gl. 59})$	$A_{KJ} = \frac{(J+2 \pm K)(J+1 \pm K)}{(J+1)(2J+1)} \quad (\text{Gl. 60})$

Tab. 5: Hönl-London-Formeln zur Berechnung der Linienstärken der Rotationslinien in den P-, Q- und R-Zweigen der Subbanden von Parallel- und Senkrechtbanden

Für die Q-Zweige in den Subbanden einer Parallelbande ist anzumerken, daß die Intensität für $K = 0$ entsprechend (Gl. 57) null ist und mit größer werdendem K zunimmt. Innerhalb eines Q-Zweiges nimmt hingegen die Intensität der einzelnen Rotationslinien mit steigendem J sehr schnell ab.

Bei den Formeln zur Intensitätsverteilung in der Rotationsfeinstruktur in den Subbanden eines senkrechten Überganges bezieht sich das obere Verknüpfungszeichen auf Subbanden mit $\Delta K = +1$, das untere Verknüpfungszeichen entsprechend auf Subbanden mit $\Delta K = -1$. Weiterhin gilt für die Linienstärken in den R-Zweigen, daß bei $K = 0$ und $\Delta K = +1$ das Ergebnis von (Gl. 60) mit zwei multipliziert werden muß.

2.2.4 Der Renner-Teller-Effekt

Der *Renner-Teller-Effekt* beschreibt die Wechselwirkung zwischen Kernbewegung und Elektronenbahnbewegung um die Achse eines linearen oder eines gewinkelten und als Folge einer Schwingung eine lineare Konfiguration annehmenden, sogenannten „quasi-linearen“ dreiatomigen Moleküls. Die separate Betrachtung von Elektronen- und Schwingungsbewegung nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* wird hier also aufgegeben zugunsten sogenannter rovibronischer Energiezustände, wobei die Ursache für die vibronische Kopplung durch den *Renner-Teller-Effekt* erklärt wird. Während bei einer streng linearen Kernanordnung die Kreisbewegung

der Elektronen um die Molekülachse keinerlei Störung durch die Kernladung erfährt, so ändert sich dies im Fall einer nichtlinearen Kernkonfiguration. Das hierdurch entstehende Dipolfeld zwischen den Kernladungen beeinflusst die Elektronenbewegung, wobei letztere mit der augenblicklichen Kernkonfiguration koppeln kann. Bei einem streng linearen und damit zylindrischen Molekül sind zwei orthogonale Elektronenzustände möglich, die entartet sind. Ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist parallel oder senkrecht zur Molekülebene. Die Entartung dieser beiden Elektronenzustände wird für ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül aufgehoben, wobei das energetische Auseinanderlaufen mit Zunahme der Winkelung im Molekül ansteigt. Wenn zwei solche Elektronenzustände eines gewinkelten Moleküls korrelieren mit dem entarteten Elektronenzustand des Moleküls in linearer Konfiguration, so spricht man von einem *Renner-Teller-Paar*. Charakteristisch für solche Paare ist neben häufig starken vibronischen Wechselwirkungen, die sich als Störungen in den Schwingungszuständen bemerkbar machen, ein zum Teil beachtlicher Anstieg in der Intensität von durch Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung verbotenen Übergängen. Ist nämlich ein Übergang von einem dritten Elektronenzustand in einen der beiden Zustände eines *Renner-Teller-Paares* erlaubt, in den anderen hingegen verboten, so können diese elektronischen Wellenfunktionen miteinander mischen. Die Stärke des Mischens ist dabei proportional zur Stärke der *Renner-Teller-Kopplung*, wodurch die Intensität des verbotenen Übergangs mit dem Quadrat der Rotationsquantenzahl K ansteigen sollte [16].

Die Natur der Wechselwirkungen bei *Renner-Teller-Kopplungen* wird bei linearen Molekülen als eine elektrostatische Störung betrachtet, während bei gewinkelten Molekülen eine *Coriolis-Wechselwirkung* dominiert [16]:

$$-2 (h/8\pi^2 cI) J_z L_z = -2 A J_z L_z \quad (\text{Gl. 61})$$

J_z beschreibt den Gesamtdrehimpuls in Richtung z-Achse (entspricht der Rotationsachse a in (Abb. 5)), dessen Eigenwerte die Rotationsquantenzahl K_a ergeben. L_z beschreibt den Bahndrehimpuls entlang der z-Achse, die Eigenwerte von L_z werden durch die Quantenzahl Λ charakterisiert. Das Matrixelement zur Beschreibung der Wechselwirkung lautet:

$$-2 A \Lambda K_a \quad (\text{Gl. 62})$$

Entspringt ein *Renner-Teller-Paar* zum Beispiel einem ${}^1\Delta$ -Zustand in der linearen Konfiguration, so nimmt Λ den Wert zwei an.

3 Experimentelle Methoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit besteht zum überwiegenden Teil aus spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen von zwei- und dreiatomigen Molekülen mit der Methode der *Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF)*. Während bei den zweiatomigen Molekülen die experimentellen Untersuchungen ausschließlich auf dieser Methode basieren, wurden bei den dreiatomigen Molekülen hingegen noch zusätzlich Messungen nach der Methode der *Fourier-Transformations-Emissionsspektroskopie (FT)* durchgeführt.

3.1 LIF-Messungen

Unter spektroskopischen Messungen im klassischen Sinn versteht man das Aufzeichnen von Spektren, aus denen dann durch Bestimmung der Wellenlängen von Spektrallinien und deren Intensitäten Informationen über die Molekülstruktur gewonnen werden können. Die Menge an Informationen, die man diesen Spektren entnehmen kann, hängt dabei ganz entscheidend von der spektralen Auflösung der Meßmethode und der Nachweisempfindlichkeit ab. Hier hat die Spektroskopie durch den Einsatz von Lasern, die seit Anfang der siebziger Jahre zahlreich zur Verfügung stehen und herkömmliche Lichtquellen immer mehr verdrängen, einen neuen Aufschwung erlebt. Besonders wichtig für den vielseitigen Einsatz von Lasern als Lichtquelle in der Spektroskopie ist dabei die Möglichkeit, diese durch optische Hilfsmittel wie Interferometer oder Beugungsgitter im Resonator sowohl zur Selektion einzelner Wellenlängen als auch zur kontinuierlichen Durchstimbarkeit über einen größeren Wellenlängenbereich einsetzen zu können. Das Arbeiten mit wellenlängenselektierenden Elementen zur Durchstimbarkeit findet bei Farbstofflasern vielseitige Anwendungen. In der Fluoreszenzspektroskopie erfreuen sich Laser zudem einer hohen Beliebtheit, da sie aufgrund ihrer großen spektralen Leistungsdichte ideal als intensive Pumpquellen zur Bevölkung angeregter Molekülzustände geeignet sind. Dieser Vorteil wird noch verstärkt durch die Tatsache, daß die Anregungslinien eines Lasers sehr schmal sind, wodurch eine wesentlich selektivere Anregung im Vergleich zu Spektrallampen möglich ist.

Bei den in dieser Arbeit mit einem excimerlaser-gepumpten Farbstofflaser durchgeführten Untersuchungen nach der LIF-Methode wurden zwei experimentelle Varianten benutzt, deren Meßergebnisse man in Form von Anregungsspektren bzw. Fluoreszenzspektren erhält. Bei der Messung von Anregungsspektren (Abb. 7) wurde ein durch den verwendeten Farbstoff begrenzter Wellenlängenbereich mit Hilfe eines im optischen Resonator des Farbstofflasers vorhandenen beweglichen Gitters durchgestimmt. Die Bewegung des Gitters erfolgte dabei durch einen Schrittmotor, dessen Schrittgröße in Abhängigkeit von der Gitterordnung minimal 9×10^{-4} nm betrug. Besteht nun Resonanz zwischen der Wellenlänge des Lasers und einem Energiezustand im Molekül, so absorbiert das Molekül bei der entsprechenden Wellenlänge und wird in diesen Zustand angeregt. Gemessen werden alle daraufhin auftre-

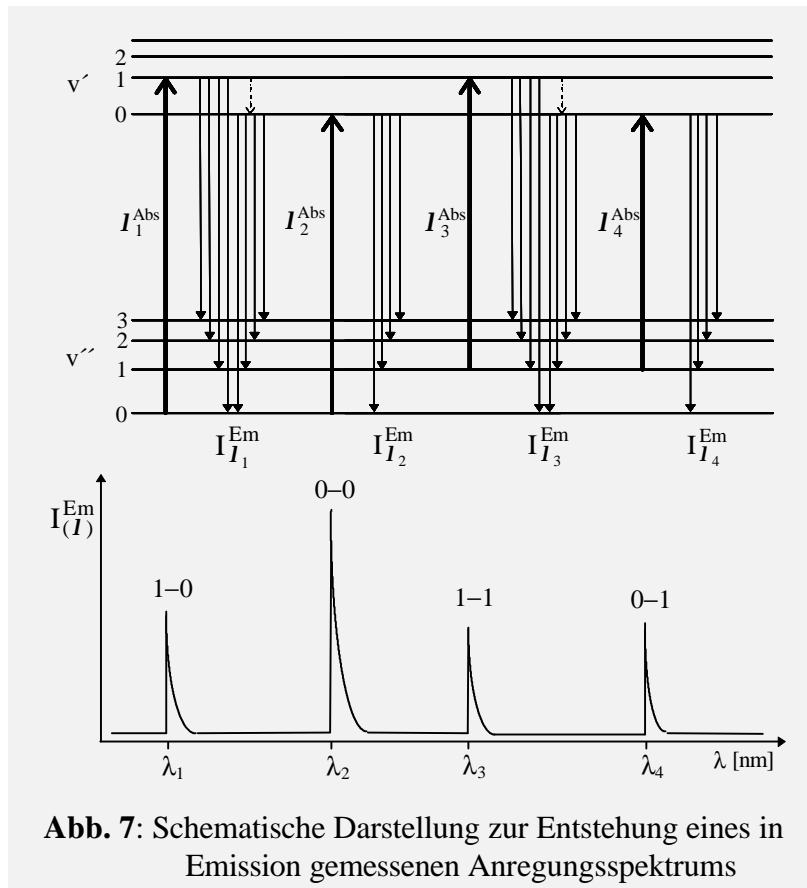


Abb. 7: Schematische Darstellung zur Entstehung eines in Emission gemessenen Anregungsspektrums

tenden Emissionen aus diesem angeregten Zustand in verschiedene Schwingungszustände von tieferliegenden Elektronenzuständen. Erfolgt eine Anregung in einen Elektronenzustand mit einem Schwingungsniveau $v > 0$, dann ist theoretisch eine strahlungslose Schwingungsrelaxation möglich (in Abb. 7 durch gestrichelte Pfeile dargestellt), so daß Emissionen auch aus tieferen Schwingungsniveaus dieses Elektronenzustands auftreten können. Bei den in den Messungen vorhandenen experi-

mentellen Bedingungen, wo bei geringen Gesamtdrücken von einigen mTorr gearbeitet wurde, dürfte dieser Prozess der strahlungslosen Deaktivierung jedoch nicht sehr effektiv sein. Das Verhältnis von spontaner Strahlungsübergangswahrscheinlichkeit A_u des oberen Zustands zu totaler Übergangswahrscheinlichkeit einschließlich strahlungsloser Deaktivierungsprozesse S_u wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute η_u beschrieben [17]:

$$\eta_u = A_u / (A_u + S_u) \quad (\text{Gl. 63})$$

Die Intensität einer bei der Anregungswellenlänge beobachteten Bande in einer nicht-dispersiven Emissionsmessung resultiert bei einem Anregungsspektrum somit aus der Summe aller bei verschiedenen Wellenlängen auftretenden Einzelemissionsintensitäten bzw. aus der Summe aller spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten. Ein Anregungsspektrum entspricht somit dem Spiegelbild eines Absorptionsspektrums, wobei die relativen Intensitäten der einzelnen Linien in beiden Spektren allerdings nur dann gleich sind, wenn die Nachweisempfindlichkeit des Detektors im Spektralbereich der emittierten Fluoreszenz konstant ist und die Fluoreszenzquantenausbeute aller angeregten Zustände die gleiche ist.

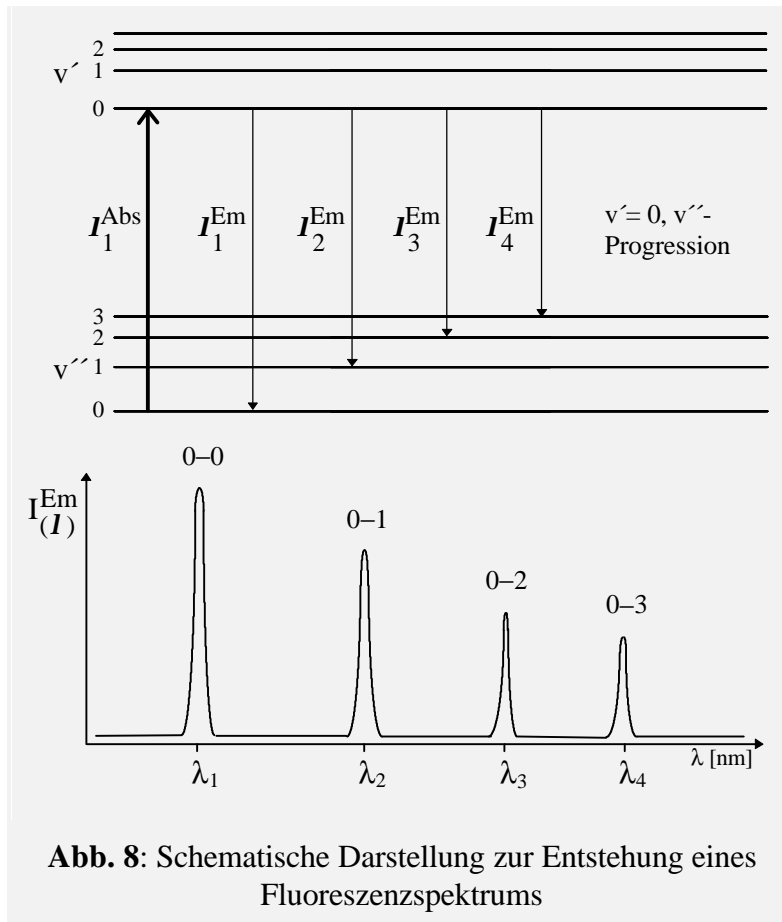


Abb. 8: Schematische Darstellung zur Entstehung eines Fluoreszenzspektrums

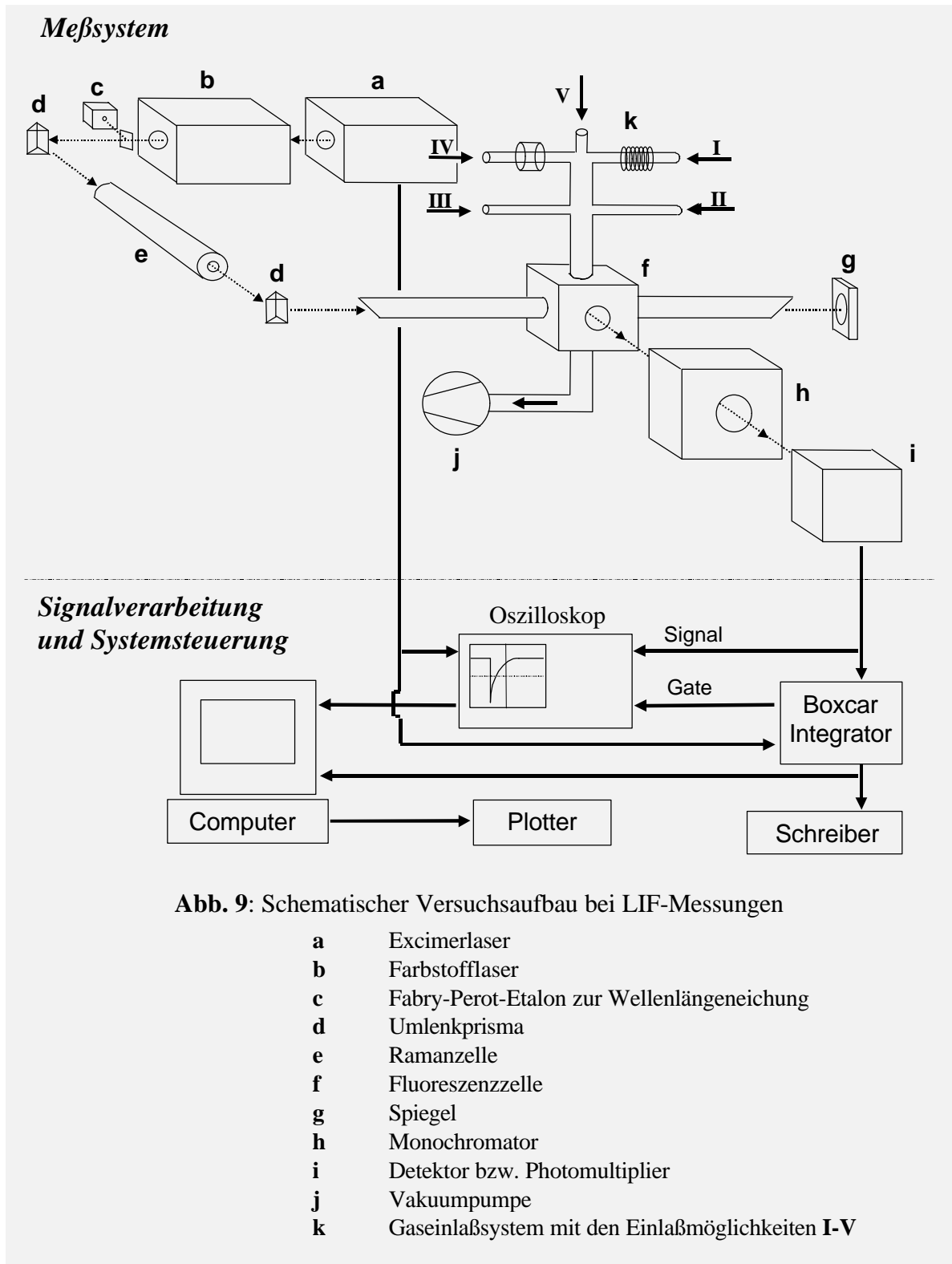
Bei Fluoreszenzspektralen (Abb. 8) wird hingegen durch Pumpen bei der entsprechenden, konstant gehaltenen Wellenlänge ein Molekülzustand bevölkert und die nach dieser Anregung auftretenden Emissionen werden durch ein dispersives Element spektral zerlegt gemessen. Im verwendeten Versuchsaufbau wurde hierzu ein Monochromator zwischen Fluoreszenzzelle und Detektor eingebaut. Als Ergebnis dieser dispersiven Emissionsmessung erhält man bei Anregung des Schwingungsniveaus $v' = X$ die entsprechende $v' = X, v''$ -Progression. Ein großer Vorteil der

Meßmethode besteht darin, daß neben dieser einfachen Struktur in den Fluoreszenzspektralen die relativen Intensitäten der Fluoreszenzbanden proportional zu den Strahlungsübergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Schwingungsbanden ($A_{v'v''}$, (Gl. 17)) sind, so daß sich hierüber die *Franck-Condon-Faktoren* bestimmen lassen.

Desweiteren wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt, wobei sowohl die Möglichkeit der Messung von Strahlungslebensdauern angeregter Zustände als auch die Möglichkeit der Bestimmung von Löschgeschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen Löschgasen genutzt wurde.

3.1.1 Versuchsaufbau

Der seit mehreren Jahren in diesem Arbeitskreis erfolgreich verwendete Versuchsaufbau (Abb. 9) blieb für alle durchgeführten experimentellen Varianten vom Prinzip her gleich und läßt sich in drei Einheiten unterteilen. Das Anregungssystem bestand dabei aus einem gepulsten Lasersystem mit relativer und absoluter Wellenlängeneichung. Das Strömungssystem beinhaltet Gaseinlaßvorrichtungen mit Reaktionsbereich zur Erzeugung der Radikale sowie anschließender Fluoreszenzzelle zur Beobachtung der auftretenden Strahlungsemissionen. Das Nachweissystem umfaßt die Detektion des Signals, die Signalverarbeitung sowie die elektronische Steuerung bzw. zeitliche Kopplung von Signalverarbeitung und Anregungspuls.



3.1.1.1 Anregungssystem

Die Möglichkeit der Beobachtung von Fluoreszenz bei LIF-Experimenten erfordert eine vorherige Anregung der zu untersuchenden Moleküle, wobei die Moleküle sowohl aus ihrem elektronischen Grundzustand als auch aus einem höher liegendem elektronischen Energieniveau heraus angeregt werden können. Als zentrales Instrument diente hierzu eine gepulste Lasereinheit (*Radiant Dyes Laser Acc., Modell DL-MIDI E*), welche aus einem Farbstofflaser (b, Abb. 9) bestand, der von einem mit XeCl arbeitenden Excimerlaser (a, Abb. 9) bei 308 nm gepumpt wurde. Bei einer neuen Füllung des Excimerlasers betrug dessen Pumpenergie etwa 150 mJ, was in Abhängigkeit vom eingesetzten Farbstoff für eine Pulsenergie des Farbstofflasers von etwa 10 mJ bei ungefähr 0.15 cm^{-1} Linienbreite (Halbwertsbreite des Pulses $\approx 10 \text{ ns}$, maximale Pulsfrequenz 25 Hz) ausreichte. Für hochauflösende Messungen konnte durch die Verwendung eines Etalons, welches innerhalb des Resonators des Farbstofflasers eingesetzt wurde, die Linienbreite auf 0.04 cm^{-1} reduziert werden. Bei diesen Messungen wurde der Farbstofflaser mit verminderter Pulsenergie ($\leq 0.5 \text{ mJ}$) betrieben, um eine „Energieverbreiterung“ der Linien durch Übersättigungseffekte zu vermeiden.

Als Farbstoffe wurden handelsübliche Fertiglösungen von *Lambda Physik* oder selbst hergestellte methanolische Lösungen aus Farbstoffen in Pulverform von *Lambda Physik* bzw. *Radiant Dyes* verwendet. Mit ihnen ließ sich ein Wellenlängenbereich von 335 nm (p-Terphenyl) bis 985 nm (Styryl 14) abdecken.

Da eine gute Justierung der Optik des Farbstofflasers im NIR-Bereich aufgrund der Unsichtbarkeit des Strahlenganges schwierig ist und sowohl Effizienz als auch Stabilität der Farbstoffe in diesem Wellenlängenbereich teilweise recht gering sind, wurde ein Teil der Messungen mit einer zusätzlich eingebauten Ramanzelle (e, Abb. 9) durchgeführt. Dies hatte den Vorteil, daß man mit Farbstoffen (z.B. Rhodamin 101, Fluoreszenzmaximum bei 623 nm) arbeiten konnte, die solche Nachteile nicht aufwiesen. Als Ramanzelle wurde eine in diesem Arbeitskreis bereits erprobte Eigenanfertigung (Edelstahlzelle, Länge 80 cm, Durchmesser 12 mm) evakuiert und mit max. 80 bar Wasserstoff gefüllt. Durch die stimulierte Ramanstreuung entstand ein um -4155.14 cm^{-1} verschobener Laserstrahl (*Stokes-Linie*), der durch einen nach der Ramanzelle angebrachten Rotlichtfilter (*Schott RG 780*) ging. Durch diesen Kantenfilter wurde der ursprüngliche Laserstrahl sowie die *Anti-Stokes-Linie* herausgefiltert. Die passierende *Stokes-Linie* hatte bei 80 bar Wasserstoff eine Energie (vor Eintritt in den Streulichtarm der Fluoreszenzzelle (f, Abb. 9)) von etwa 15 bis 20 % der ursprünglichen Energie der Laserpulse.

An die kubische Fluoreszenzzelle aus Edelstahl mit einem Volumen von ≈ 3 Liter waren in Richtung des Strahlenganges zwei 60 cm lange Seitenarme angebracht. Diese Seitenarme stellten von innen geschwärmte Edelstahlrohre dar, in denen ein Blendensystem sowie im *Brewsterwinkel* angeordnete Ein- bzw. Austrittsfenster für eine Reduktion von Streulicht sorgen sollten. Nach deren Passieren fiel der Lichtstrahl auf einen justierbaren Spiegel (g, Abb. 9), der durch Reflexion des Anregungspulses zurück in die Fluoreszenzzelle zu einem Anstieg der Emissionsintensität führte.

3.1.1.2 Strömungssystem

Eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen der LIF-Experimente bestand darin, daß möglichst hohe Konzentrationen vom interessierenden Molekül im gewünschten elektronischen Zustand erzeugt werden mußten. Dazu diente ein Strömungs- oder Flußsystem, welches aus einem gläsernen Gaseinlaßsystem (k, Abb. 9) mit fünf verschiedenen Einlaßmöglichkeiten (I-V), der bereits erwähnten Fluoreszenzzelle und einem Pumpensystem bestand. Das Strömungssystem konnte einschließlich der sich seitlich an der Fluoreszenzzelle befindlichen Streulicharme mit einer Rootspumpe (Pumpleistung $250 \text{ m}^3\text{hr}^{-1}$) in Kombination mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe (Pumpleistung $30 \text{ m}^3\text{hr}^{-1}$) auf Drücke von bis zu 10^{-3} mbar evakuiert werden. Bei geöffneten Gaseinlässen garantierte das Pumpensystem eine ausreichend hohe lineare Flußgeschwindigkeit im Strömungssystem, die bei etwa 5 m/s lag. Der dabei in der Fluoreszenzzelle auftretende Druck wurde mit einem Kapazitätsvakuummeter (*Baratron*) gemessen und lag im Bereich von 0.5-5 Torr. Die Flußrate jedes zugegebenen Gases konnte mit Massenflußmetern (*Tylan*) gemessen und daraus die entsprechenden Partialdrücke berechnet werden.

Das Gaseinlaßsystem bot die Möglichkeit, durch den Einbau eines mit Heizdraht umwickelten Quarzrohres (in Abb. 9 schematisch für Einlaß I dargestellt) ein in Porzellanschiffchen eingebrachtes Metall (Sb oder Bi) in einem Trägergasstrom (Argon) in die Gasphase zu bringen. Außerdem konnte durch das Befestigen von Mikrowellenantennen an die Gaseinlässe II-V (in Abb. 9 für Einlaß IV schematisch dargestellt) eine oder bei Bedarf auch mehrere Mikrowellenentladungen (je 50-100 Watt) eingesetzt werden. Diese wurden genutzt, um entweder direkt Moleküle anzuregen, die zur Radikalerzeugung gebraucht wurden (z.B. N_2 bei der Erzeugung von NI) oder um eine Anregung indirekt durch Energietransfer über ein Trägermolekül (Trägergas Ar oder He, Erzeugung von $\text{O}_2(^1\Delta)$) vorzunehmen.

3.1.1.3 Nachweissystem

Das Nachweissystem zur Aufnahme des Fluoreszenzsignals bestand prinzipiell immer aus einem im rechten Winkel zum Laserstrahl an der Fluoreszenzzelle angebrachten Detektor bzw. Photomultiplier (i, Abb. 9) und nachgeschalteter Signalverarbeitung (Abb. 9). Das zur Aufzeichnung von Spektren notwendige dispersive Element bestand bei Anregungsspektren in einem beweglichen Gitter innerhalb des optischen Resonators des Farbstofflasers, so daß ein bestimmter Wellenlängenbereich mit diesem abgefahren werden konnte. Bei der Aufzeichnung von Fluoreszenzspektren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß mit einer konstanten Wellenlänge des Laserstrahls angeregt wird, befand sich hingegen zusätzlich ein Monochromator (h, Abb. 9) zwischen Fluoreszenzzelle und Detektor eingebaut. Vor den Monochromator (*Spex Minimate*, Fokusabstand 22 cm, Gitter mit 1200 (600) Linien/mm bei 500 (1000) nm Meßbereich) ließen sich verschieden breite Spalte sowie verschiedene Filter zur Abtrennung von unerwünschten Signalen und zur Reduktion von Streulicht einsetzen.

Zur Messung der Fluoreszenzstrahlung im Wellenlängenbereich von 400-900 nm wurden zwei verschiedene Photomultiplier (Multalkali-Photokathode: *Hamamatsu*

R 1104; GaAs-Kathode: RCA C31034A) benutzt. Für den infraroten Wellenlängenbereich von 700-1700 nm fand ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor (*Applied Detector Corp., Modell 403 S*) Verwendung. Bei der Aufnahme von Anregungs- und Fluoreszenzspektren wurde das detektierte Signal mit einem Boxcar-Integrator innerhalb eines einstellbaren Zeitfensters (Gate) integriert und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Außerdem wurden die integrierten Signale mit einem AD-Wandler digitalisiert und mit einem Computer aufgezeichnet.

Zur Messung der Fluoreszenz von angeregten Elektronenzuständen in Form von zeitaufgelösten Abklingkurven wurden die Detektorsignale von 200-2000 Einzelpulsen mit einem digitalen Oszilloskop (*LeCroy Modell 9400*) gemittelt. Die gemittelte Abklingkurve wurde in einen Rechner gegeben und mittels eines Fitprogramms ausgewertet. Die graphische Darstellung der Abklingkurve erlaubte ein angeschlossener Plotter.

3.1.2 Kalibrierung

Die Messung von hochaufgelösten LIF-Spektren setzt neben einer möglichst geringen Linienbreite des zur Anregung verwendeten Laserstrahls ($0.04\text{-}0.08\text{ cm}^{-1}$), erreichbar durch eine gute optische Justierung des Farbstofflasers, auch eine möglichst genaue Eichung der Wellenlänge des Laserstrahls voraus. Zum Erreichen dieses Ziels wurde die Wellenlängeneichung des Farbstofflasers in zwei Schritten vorgenommen. Einer groben absoluten Eichung mit einer Neon-Hohlkathodenlampe (d, Abb. 10) folgte eine präzise absolute und relative Eichung mit einem externen *Fabry-Perot-Etalon* (c, Abb. 10). Die grobe absolute Eichung mit der verwendeten Neon-Hohlkathodenlampe (*Hamamatsu TV CO., Modell L233-13NB*, Kathodenele-

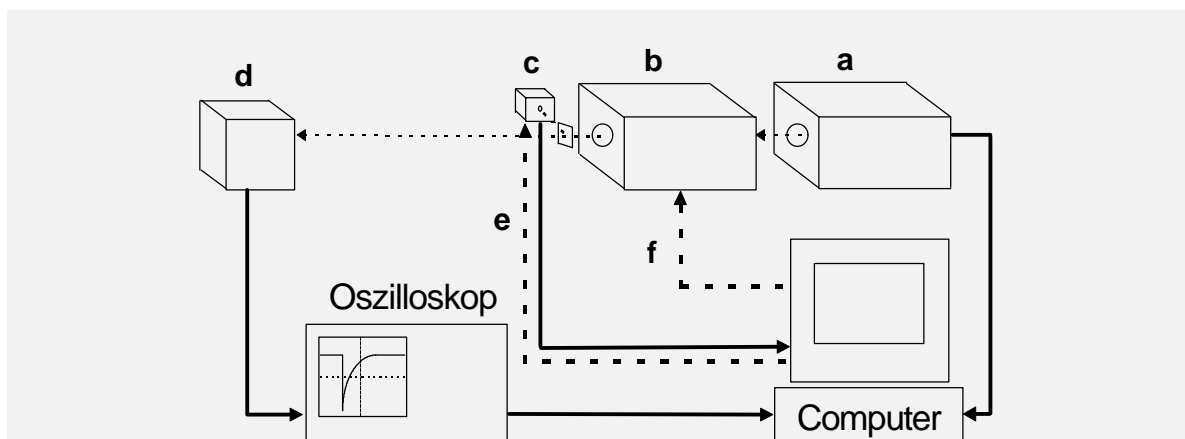


Abb. 10: Schematischer Aufbau zur Kalibrierung bei LIF-Messungen

- | | |
|----------|--|
| a | Excimerlaser |
| b | Farbstofflaser |
| c | Fabry-Perot Etalon |
| d | Neon-Hohlkathodenlampe |
| e | Steuerung der Position des Etalons |
| f | Steuerung des Schrittmotors vom Gitter |

ment Aluminium, Füllgas Neon) basiert dabei auf dem optogalvanischen Effekt [18-20]. Die Lampe mit einem normalen Arbeitsstrom von 10 mA wurde mit nur 2 mA Stromfluß bei 150 Volt Spannung unter Verwendung eines Spannungsstabilisators (*Heinzinger 3500-2*) betrieben. Durch den geringen Stromfluß wurde erreicht, daß nur Neonlinien zu sehen waren, während Linien von Übergängen des Kathodenelements noch nicht beobachtet wurden.

Neben dieser allgemein anwendbaren Methode zur Wellenlängeneichung bot sich insbesondere bei Messungen mit Bi im System an, die absoluten Positionen der in diesen Fällen leicht beobachtbaren angeregten BiO-Banden mit den entsprechenden Daten aus kalibrierten FT-Emissionsspektren [4] zu vergleichen, wodurch die Genauigkeit der absoluten Wellenlängeneichung überprüfbar war. Die dabei festgestellte Übereinstimmung der Linienpositionen ließ eine Festlegung der Fehlergrenzen auf $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ zu.

Eine erhebliche Verbesserung der absoluten und relativen Wellenlängeneichung bei der Aufnahme von Anregungsspektren konnte dadurch erreicht werden, daß parallel zur Messung der Spektren das Interferenzmuster eines mit Luft gefüllten *Fabry-Perot-Etalons* (FSR=143.5 GHz) aufgezeichnet wurde. Dadurch wurde es auch möglich, den relativen Wellenlängenfehler von $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$, der hauptsächlich von der Mechanik des motorangetriebenen Diffraktionsgitters im Farbstofflaser verursacht wurde, zu korrigieren. Durch die mathematische Beziehung [17]

$$m \cdot \lambda = 2 n_L \cdot d \cdot \cos \alpha \quad (\text{Gl. 64})$$

m : Interferenzordnung (ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ einer Lichtquelle)

n_L : Brechungszahl von Luft, die sich zwischen den zwei innseitig verspiegelten Quarzplatten mit dem Abstand d im *Fabry-Perot-Etalon* befindet; $n_L = 1$

α : Winkel zwischen Richtung des Lichtstrahls und Etalonposition

werden die Positionen der beim Durchfahren bzw. Drehen des Etalons erhältlichen Transmissionslinien, bei konstanter Wellenlänge λ des Laserstrahls, im Interferenzspektrum beschrieben. Mittels eines Computerprogramms wurde aus der daraus erhaltenen Messung das Etalon so justiert, daß der Laserstrahl im rechten Winkel ($\alpha = 0^\circ$) auf das Etalon traf. Dadurch fällt aus obiger Formel der Winkelfaktor $\cos \alpha$ heraus. Bei der hierauf folgenden Aufnahme eines Anregungsspektrums, bei der ein bestimmter Wellenlängenbereich mit dem Laserstrahl abgefahren wurde, erhielt man somit im gleichzeitig aufgenommenen Eichspektrum des Etalons äquidistante Linien, deren Abstand direkt durch die Größe d (Abstand der beiden Fenster des Etalons; $\text{FSR} = 1/d$) gegeben war. Um aus den im Eichspektrum enthaltenen Wellenlängen λ_{gem} der Etalonlinien die absoluten Linienpositionen λ_{abs} zu bekommen, wurde die Interferenzordnung der Linie bestimmt nach $m' = 2 d/\lambda_{\text{gem}}$. Bei einer guten Justierung des Etalons durfte der Wert von m' nur wenig von einem ganzzahligen Wert abweichen. Dann wurde über m , erhalten aus m' durch mathematisches Runden, die absolute Wellenlänge der Etalonlinie berechnet nach $\lambda_{\text{abs}} = m/2d$. Die absolute Eichung einer Linie im Anregungsspektrum konnte schließlich nach dieser Prozedur durch lineare Interpolation des Bereiches zwischen zwei benachbarten Etalonlinien erfolgen nach der Gleichung $\lambda_{\text{abs}} = a + b\lambda_{\text{gem}}$. Überprüfungen dieser Wellenlängenkorrektur durch die Aufnahme optogalvanischer Spektren einer Neon-

Hohlkathodenlampe zeigten eine Übereinstimmung von gemessenen Neon-Linienpositionen zu Literaturwerten [19-21] innerhalb von 0.001 nm. In den Anregungsspektren führte die Wellenlängenkorrektur bei den gemessenen Linienpositionen zu einer Verringerung der Fehlergrenzen auf $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$, also um den Faktor 10 genauere Linienpositionen im Vergleich zu Spektren, die ohne diese Wellenlängenkorrektur aufgenommen wurden.

Die relative Empfindlichkeit der Monochromator/Photomultiplier-Detektionssysteme im Bereich von 300-900 nm ist bestimmt worden durch die Aufnahme eines kontinuierlichen Emissionsspektrums mit einer kalibrierten Wolfram-Glühlampe (*Osram Modell Wi 41/G*) als Lichtquelle. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind aber nicht in ihrer relativen Empfindlichkeit in Bezug auf das verwendete Detektorsystem und auf die auch vom Farbstoff abhängige Laserstrahlintensität korrigiert worden. Deshalb ist ein direkter Vergleich der Signalintensitäten von zwei Spektren bei verschiedenen Detektionssystemen oder unterschiedlichen Farbstoffen nicht möglich. Ebenso muß innerhalb eines Spektrums bei Signalen mit weiter auseinanderliegenden Wellenlängen zusätzlich die unterschiedliche Effizienz eines Farbstoffes über den aufgenommenen Wellenlängenbereich berücksichtigt werden.

3.1.3 Erzeugung der Radikale

Alle in der Gasphase untersuchten Radikale sind in dem in Kap. 3.1.1.2 beschriebenen Strömungssystem erzeugt worden. Die hierfür verwendeten festen Chemikalien I₂, Sb, Bi, und S wurden in handelsüblicher Reinheit eingesetzt. Das Gleiche gilt für die Flüssigkeit D₂O, während H₂O als Leitungswasser Verwendung fand. Alle für die Generierung der Radikale (N₂, H₂, D₂, O₂, H₂S), als Trägergas (Ar, He) oder zur Bestimmung von Löschgeschwindigkeitskonstanten (Ar, He, N₂, H₂, D₂, CO, CO₂, SO₂, N₂O) verwendeten Gase wurden handelsüblichen Gasflaschen entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Methoden zur Erzeugung der Radikale entsprachen mit Ausnahme beim BiOH/BiOD und BiSH/BiSD der direkten Generierung aus den entsprechenden Elementen (Tab. 6).

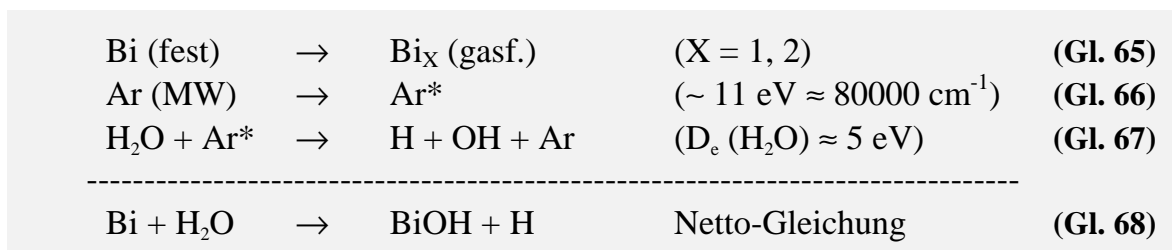
Molekül	Ausgangssubstanzen	Prinzip der Erzeugung (TG: Trägergas; MW: Mikrowellenentladung)
NI	N ₂ ; I ₂	I ₂ (TG Ar) + N ₂ (MW)
SbH/D	Sb; H ₂ /D ₂	Sb _x (TG Ar) + H ₂ /D ₂ (TG Ar; MW)
BiH/D	Bi; H ₂ /D ₂	Bi _x (TG Ar) + H ₂ /D ₂ (TG Ar; MW)
BiOH/D (X ₁)	Bi; H ₂ O/D ₂ O	Bi _x (TG Ar) + H ₂ O/D ₂ O + Ar (MW)
BiOH/D (X ₃)	Bi; H ₂ O/D ₂ O; O ₂	Bi _x (TG Ar) + H ₂ O/D ₂ O + O ₂ (MW)
BiSH	Bi; H ₂ S	Bi _x (TG Ar) + H ₂ S + Ar (MW)

Tab. 6: Experimentelle Einzelheiten zur Molekülerzeugung bei LIF-Messungen (Sb_x: x = 1, 2, 4; Bi_x: x = 1, 2 [22])

Bei der Herstellung von NI befand sich das Iod in einem Glaskolben mit verschließbarem Hahn. Hierüber konnte die Einlaßmenge nicht gering genug dosiert werden, so daß das Strömungssystem nach einiger Zeit mit Iod gesättigt war. Außerdem traten in den Anregungsspektren von NI störende Iodbanden auf. Diese Probleme konnten eliminiert oder zumindest vermindert werden, in dem zum einen das Iod-Reservoir mit Eiswasser gekühlt und zum anderen in das Strömungssystem zusätzlich CO_2 als Quenchgas zur Schwingungsrelaxation der angeregten Jodbanden zugegeben wurde. Zur Bildung von NI wurde Stickstoff durch eine Mikrowellenentladung angeregt, wodurch N_2 entweder in Stickstoffatome gespalten wurde oder die angeregten Stickstoffmoleküle direkt mit I_2 zu NI reagiert haben.

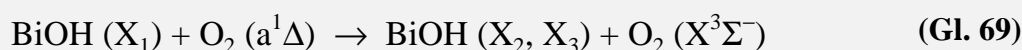
Die Metalle Antimon und Bismut wurden in einem eingebauten Quarzrohr durch einen Heizdraht geschmolzen und dabei auf etwa 900 K bzw. 1100 K erhitzt. Durch einen Trägergasstrom aus Argon gelangten die jeweiligen Metalle in ausreichender Menge in die Gasphase des Strömungssystems, in der die Metalle sowohl dimer als auch tetramer vorlagen. Bei der Erzeugung der entsprechenden Hydride/Deuteride sowie beim BiOH/D und BiSH wurde Argon durch eine Mikrowellenentladung angeregt und als Energieüberträger eingesetzt. Hierbei wurden die jeweiligen Reaktanden H_2/D_2 bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ sowie H_2S vermutlich homolytisch gespalten.

Das Prinzip der Bildung von BiOH bei den LIF-Experimenten ist exemplarisch beschrieben und kann durch folgende Reaktionsschritte wiedergegeben werden:



Im Gegensatz zu den FTIR-Messungen am BiOH/BiOD, bei denen die Erzeugungsmethode von den Experimenten am BiO [4, 23] abgeleitet wurde, wurde bei den LIF-Untersuchungen bei Anregung der dreiatomigen Moleküle aus dem elektronischen Grundzustand X_1 heraus Argon anstatt Sauerstoff durch eine Mikrowellenentladung angeregt. Dies erwies sich als besonders günstig, da in den gemessenen LIF-Spektren dadurch störende BiO-Banden erheblich reduziert wurden. Zusätzlich wurde bei einigen Messungen noch CO_2 in das Strömungssystem gegeben, um durch Quenchen eine weitere Reduktion der noch verbliebenen BiO-Banden zu erzielen. Dies erwies sich besonders bei der Aufnahme der Spektren des BiOD als notwendig, da D_2O offensichtlich weniger stark die BiO-Banden unterdrückte als das bei der Messung von BiOH zugegebene H_2O .

Eine Anregung mit durch eine Mikrowellenentladung erzeugtem $^1\Delta_g$ -Sauerstoff erfolgte lediglich bei BiOH und BiOD in LIF-Messungen für den Fall, daß ein Spektrum nicht aus dem elektronischen Grundzustand X_1 heraus, sondern aus dem Zustand X_3 erfolgen sollte:



3.2 FT-Emissionsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Chemilumineszenzmessungen nach der FT-Methode für die dreiatomigen Moleküle BiOH/D, BiSH/D, BiSeH/D und BiTeH/D durchgeführt. Die hierfür verwendete Meßanordnung hat sich in diesem Arbeitskreis bereits bei der Untersuchung zahlreicher Radikale in der Gasphase in den letzten Jahren bewährt. Von den dabei verwendeten Methoden zur Anregung der Radikale im Strömungsrohr, der Mikrowellenentladung und der Hochspannungsentladung, hatte sich nur die erste Methode für die hier untersuchten Moleküle als praktikabel herausgestellt. Der Versuch, Emissionsspektren durch Anregung mittels Hochspannungsentladung aufzunehmen, scheiterte, weil die Meßapparatur sehr schnell verschmutzte und die Entladung nur unzureichend ablief. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel nur die hier angewendete Methode der Mikrowellenentladung ausführlicher besprochen.

3.2.1 Versuchsaufbau

Der experimentelle Aufbau (Abb. 11) läßt sich in zwei Einheiten, Strömungssystem und Nachweissystem, unterteilen. Im Gegensatz zu den LIF-Experimenten

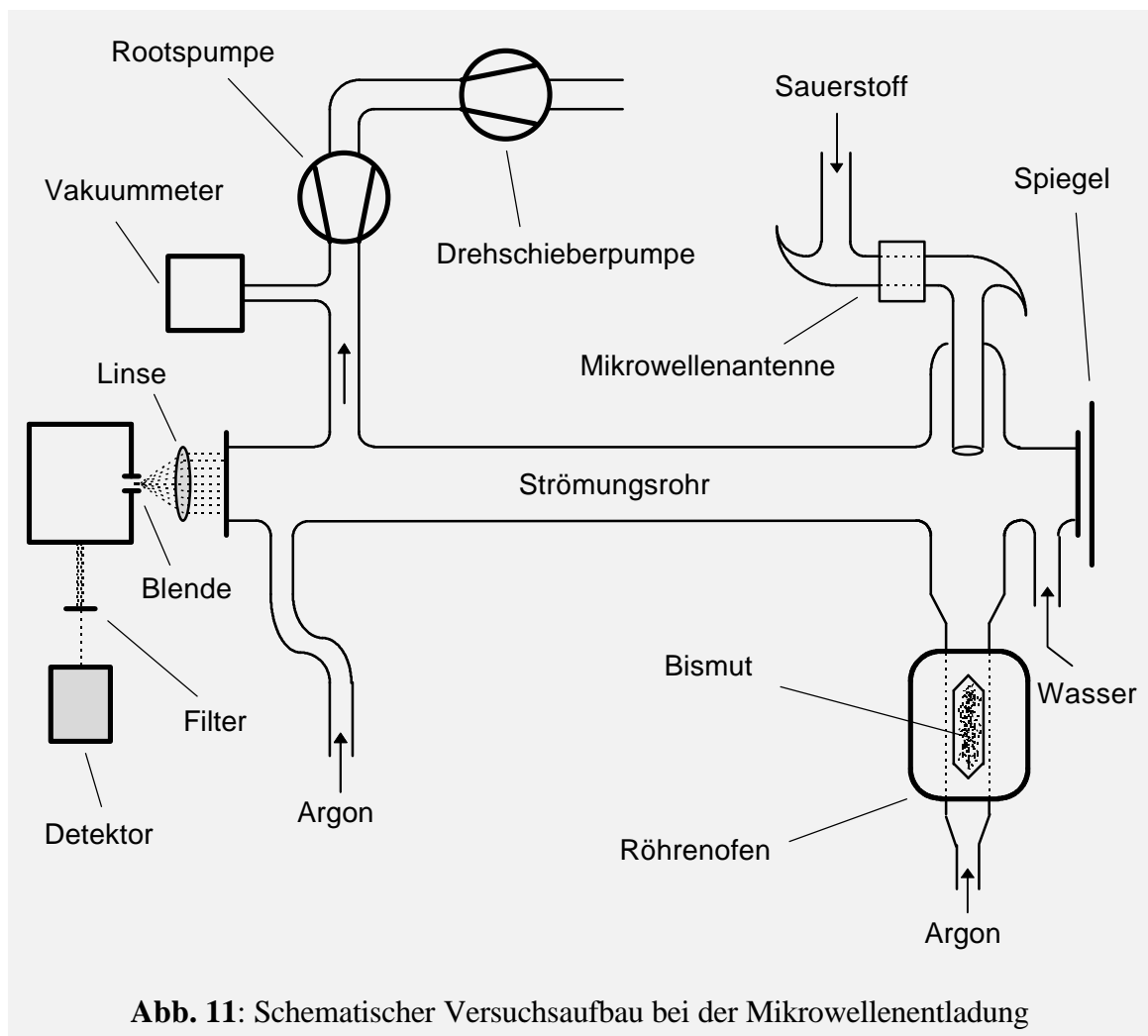


Abb. 11: Schematischer Versuchsaufbau bei der Mikrowellenentladung

fehlt die Einheit „Anregungssystem“ bei FT-Emissions-Experimenten, da hier eine selektive Anregung der Moleküle entfällt. Stattdessen erfolgt bei der Erzeugung der Radikale im Strömungssystem gleichzeitig deren nichtselektive elektronische Anregung, weswegen diese Punkte in einem eigenen Kapitel (3.2.3) zusammengefaßt sind. Zur Anregung wurden dabei Sauerstoffmoleküle durch eine Mikrowellenentladung in $O_2(a^1\Delta_g)$ überführt und diese Energie durch E–E-Energieaustauschprozesse auf das Radikal übertragen.

3.2.1.1 Strömungssystem

Bei der Messung der Chemilumineszenz bestand das Kernstück zur Erzeugung und Anregung der Radikale aus einem Glasrohr (Länge 70 cm) mit seitlichen Gas-einlässen und Fenstern aus Infrasil an den Enden. Es wurden Rohre mit einem Durchmesser von 3 bis 5 cm und unterschiedlichen Anordnungen der seitlichen Einlässe (z.B. nicht im rechten Winkel, sondern in Strömungsrichtung angewinkelt) im Laufe der Experimente ausprobiert. Dabei erwies sich obige Anordnung (Abb. 11) in Kombination mit dem größten Durchmesser für das Strömungsrohr bei entsprechend großen Fenstern als diejenige Wahl, die zum besten Signal/Rauschverhältnis führte. Ein Gegenstrom aus Argon, der dicht am Austrittsfenster in das Strömungsrohr gelangte, verhinderte dabei ein Beschlagen des Fensters mit Metall-dampf oder sonstigen Niederschlägen. Durch einen am Ende des Strömungsrohres angebrachten justierbaren Spiegel konnte die Lichtausbeute und damit die Signalintensität deutlich erhöht werden.

Das Strömungssystem ließ sich mit einem Pumpstand, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Typ *Duo 030 A*) und einer Rootspumpe (Typ *WKP 250 SP*), auf Drücke unter 10^{-3} mbar evakuieren. Die Druckmessung erfolgte dabei mit einem Kapazitätsvakuummeter (*Baratron*).

3.2.1.2 Nachweissystem

Die Aufzeichnung der Chemilumineszenz erfolgte mit einem FT-Interferometer der Firma *Bruker (Modell IFS 120 HR)*, von welcher auch die entsprechende Auswertungssoftware (*Opus*) stammte. Die im Strömungsrohr auftretenden Emissionen wurden dabei durch eine Linse fokussiert und gelangten über eine variable Blende (1-8 mm) in das FT-Gerät. Zur Messung der Emissionen im infraroten Bereich von $5800\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$ wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor (*Applied Detector Corp., Modell 403 S*) eingesetzt. Vor den jeweiligen Detektor konnten mehrere Filter unterschiedlichen Typs (Kantenfilter, Bandpaßfilter) gleichzeitig eingebaut werden, um störendes Licht vom interessierenden Signal zu separieren. Als Beamsplitter kam NIR-Quarz *A1 (Typ T 402)* oder Calciumfluorid *A11 (Typ 401)* zum Einsatz, je nachdem, mit welchem mehr Signalintensität erhalten wurde.

Die Auflösung der gemessenen Spektren lag zwischen 0.5 cm^{-1} und 0.005 cm^{-1} . Die theoretisch maximal mögliche Auflösung des Nachweissystems von 0.002 cm^{-1} fand aufgrund der Dopplerverbreiterung keine sinnvolle Verwendung. Berechnet man die Dopplerverbreiterung beispielsweise für das BiOH nach:

$$\Delta\tilde{n}_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{n} \cdot \sqrt{T/M} \quad (\text{Gl. 70})$$

so erhält man bei einer Temperatur von 300 K und bei der unteren Wellenzahlengrenze des Germaniumdetektors von 5800 cm^{-1} bereits einen Wert von 0.005 cm^{-1} .

3.2.2 Kalibrierung

Bei der Messung hochaufgelöster Spektren vom BiOH (Feinstrukturübergang X_3-X_1) wurde das Innere des FT-Gerätes mit einer Drehschieberpumpe evakuiert, um Laufzeitunterschiede des Lichts in der Luft und damit verbundene Kalibrierungsfehler zu unterbinden.

3.2.3 Erzeugung und Anregung der Radikale

Das Schema zur Darstellung der dreiatomigen Radikale bei den FT-Emissionsmessungen (Tab. 7) unterscheidet sich von der Darstellung bei den LIF-Messungen (Tab. 6). Bei den FT-Messungen wurden hierbei zwei unterschiedliche Wege angewendet. Gemeinsam ist beiden, daß zur Erzeugung der Radikale Bismutstücke in einem Quarzrohr entweder mit einem Heizdraht oder mit einem Röhrenofen (*Carbolite Furnaces MTF 10/25*) auf 1 030-1 070 K erhitzt wurden. Das geschmolzene Bismut gelangte durch einen Trägergasstrom aus Argon in das Strömungsrohr. Während nun BiOH/D generiert wurde, indem aus dem gegenüberlie-

Molekül	Prinzip der Molekülerzeugung (TG: Trägergas; MW: Mikrowellenentladung)
BiOH/D	$\text{Bi}_x \text{ (TG Ar) + H}_2\text{O/D}_2\text{O + O}_2 \text{ (MW)}$
BiSH	$\text{Bi}_x \text{ (TG Ar) + H}_2\text{S + O}_2 \text{ (MW)}$
BiSH/D	$\text{Bi}_x \text{ (TG Ar) + S + H}_2\text{/D}_2 \text{ (TG He; MW) + O}_2 \text{ (MW)}$
BiSeH/D	$\text{Bi}_x \text{ (TG Ar) + Se + H}_2\text{/D}_2 \text{ (TG He; MW) + O}_2 \text{ (MW)}$
BiTeH/D	$\text{Bi}_x \text{ (TG Ar) + Te + H}_2\text{/D}_2 \text{ (TG He; MW) + O}_2 \text{ (MW)}$

Tab. 7: Experimentelle Einzelheiten zur Molekülerzeugung bei FTIR-Messungen

genden Einlaß durch eine Mikrowellenentladung erzeugte $a^1\Delta_g$ -Sauerstoffmoleküle zugegeben wurden und durch einen weiter hinten liegenden Gaseinlaß ein Gasstrom von erwärmtem $\text{H}_2\text{O/D}_2\text{O}$ hinzu kam (exemplarisch in Abb. 11 dargestellt), so konnten BiSD, BiSeH/D und BiTeH/D quasi direkt aus den entsprechenden Elementen erhalten werden. Hierzu wurde Wasserstoff bzw. Deuterium in einem Trägergasstrom aus Helium durch eine Mikrowellenentladung in Atome gespalten und über in einem Vorratsgefäß geschmolzenen Schwefel bzw. erwärmtes Selen oder Tellur in das Strömungsrohr geleitet. Durch den hinteren Einlaß wurde zur Anregung der gebildeten Radikale zusätzlich durch eine zweite Mikrowellenentladung angeregter Sauerstoff hinzugegeben. Wie immer wurde bei der Anregung mit Sauer-

stoffmolekülen zur Vermeidung von Störungen durch die sich bei dieser Methode stets in geringem Umfang bildenden Sauerstoffatome der Sauerstoff zuvor über angewärmtes Quecksilber geleitet. Die Entladung führte hierbei zur Bildung von Quecksilberoxid, welches sich auf den Glaswänden kurz hinter der Entladung niederschlug. HgO katalysiert die Rekombination von Sauerstoffatomen zu $^1\Delta_g$ -Sauerstoffmolekülen. BiSH nahm insofern eine Sonderstellung ein, da es problemlos

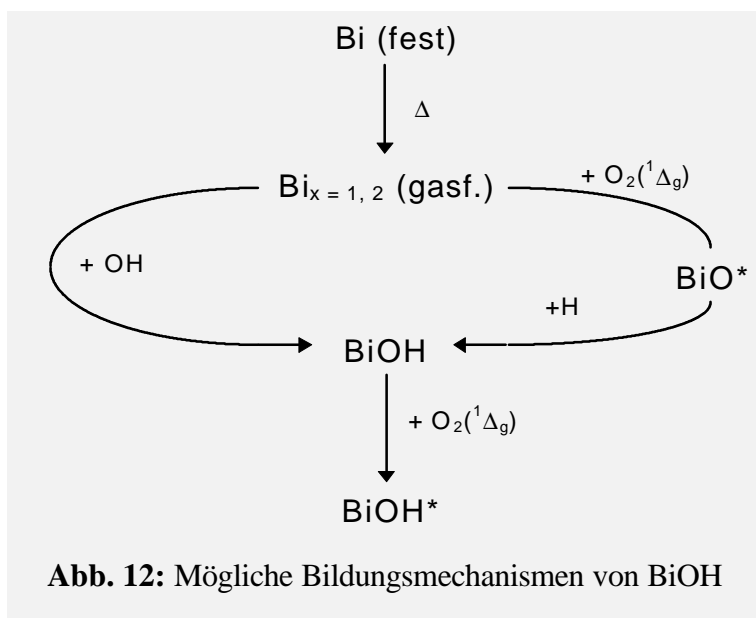


Abb. 12: Mögliche Bildungsmechanismen von BiOH

durch beide beschriebenen Darstellungsmethoden zugänglich war. Gleiches wäre natürlich auch für das BiSD zu erwarten gewesen, es wurde jedoch wegen des Fehlens von D_2S nur nach der letzteren Methode direkt aus den Elementen dargestellt.

Die Bildung von angeregtem BiOH ist nach zwei unterschiedlichen Wegen vorstellbar (Abb. 12). Bei dem einen würden OH-Radikale mit gasförmigem Bi_x reagieren, bei dem anderen müßte angeregtes BiO mit Wasserstoffatomen zu BiOH reagieren. In beiden Fällen, die eine exotherme Reaktionsenthalpie aufweisen, ist das Vorhandensein der Reaktanden nur dadurch zu erklären, daß das zugegebene Wasser homolytisch gespalten wurde. Im Gegensatz zu den LIF-Experimenten, bei denen dies durch in einer Mikrowellenentladung angeregtes Argon gemäß (Gl. 66) erfolgte, muß bei den FT-Experimenten eine andere Möglichkeit in Betracht kommen, da hier das Wasser direkt in das Strömungsrohr geleitet wurde. Aus umfangreichen Chemilumineszenzmessungen am BiO [4] in dem System Bi_x -Dampf mit durch Mikrowellenentladung erzeugtem $^1\Delta_g$ -Sauerstoff wurden bei FT-Messungen zwischen $5900\text{--}31000\text{ cm}^{-1}$ Emissionen aus zahlreichen angeregten Zuständen dieses Moleküls gemessen. Damit die endotherme Reaktion



unter thermodynamischen Gesichtspunkten als exothermer Bildungsweg möglich wird, muß BiO demnach in den Elektronenzuständen H ($T_e = 20470\text{ cm}^{-1} \hat{=} 245\text{ kJ/mol}$), I ($T_e = 21983\text{ cm}^{-1} \hat{=} 264\text{ kJ/mol}$), J ($T_e = 25599\text{ cm}^{-1} \hat{=} 307\text{ kJ/mol}$) oder noch höher angeregt vorliegen.

4 Analysen und Ergebnisse

4.1 Zweiatomige Moleküle

4.1.1 Literaturübersicht

Die Untersuchung der Hydride und Deuteride der Elemente der fünften Hauptgruppe im nahen Infrarotbereich hat sich in den letzten Jahren erheblich intensiviert, wobei auch etliche Veröffentlichungen aus der Arbeitsgruppe Fink zu einem wesentlich umfassenderen Wissenstand über die tiefliegenden elektronischen Zustände dieser Molekülgruppe beigetragen haben. Dabei wurde der spinverbotene Übergang $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_21)$ von PH (PD) [10], AsH (AsD) [11], SbH (SbD) [12] und erst kürzlich auch von BiH (BiD) [24] beobachtet und spektroskopische Konstanten des Grundzustands und des ersten elektronisch angeregten Zustands aus diesen Messungen erhalten. Da auch für das NH (ND) [25, 26] diese beiden Zustände bereits untersucht worden sind, liegen somit genaue spektroskopische Informationen zu allen Hydriden und Deuteriden der fünften Hauptgruppe bezüglich dieser beiden elektronischen Zustände vor.

Der nächsthöhere Zustand $b^1\Sigma^+$ (NH (ND) [27-29], PH (PD) [30-35], AsH [36], BiH (BiD) [37-39]) ist ebenfalls aus zahlreichen Untersuchungen des Übergangs $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ im NIR/VIS-Bereich für die Hydride und Deuteride der Elemente der fünften Hauptgruppe bekannt bis auf eine Ausnahme. Für das SbH (SbD) konnte dieser Zustand noch nicht gefunden werden. Deswegen wurde in unserer Arbeitsgruppe versucht, diese Informationslücke zu schließen. Der anfängliche Versuch, am FT-Gerät Chemilumineszenzspektren dieses Übergangs zu messen, indem Sb_x/Ar mit durch eine Gleichspannungsentladung angeregtes $H_2/He(Ar)$ in einem Strömungsrohr gemischt wurden, scheiterte jedoch. Stattdessen erwies sich die LIF-Methode zur Untersuchung von SbH und SbD als erfolgreich, wobei vom Übergang $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ Anregungs- und Fluoreszenzspektrum [40] gemessen werden konnten.

In der Literatur gehen die ersten Beobachtungen der Radikale SbH und SbD auf *Bollmark* und *Lindgren* [41] im Jahr 1967 zurück, bei denen UV-Absorptionsspektren des Überganges $A^3\Pi_i \leftarrow X^3\Sigma^-$ bei $30\,000\text{ cm}^{-1}$ nach einer Blitzlichtphotolyse von Stibin (SbH_3) bzw. Deuterostibin (SbD_3) gemessen worden sind. Dieser Arbeit mit Spektren von geringer Auflösung folgt sieben Jahre später nach erneuter Messung dieses Übergangs mit verbesserter Auflösung eine Rotationsanalyse der Spektren von SbH und SbD [42]. Von den gleichen Autoren erscheint 1981 eine Arbeit [43], in der mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse SbH und SbD durch erneute Aufnahme von Absorptionsspektren weiter in den UV-Bereich hinein untersucht und zahlreiche hochliegende Zustände zwischen $55\,000$ und $65\,000\text{ cm}^{-1}$ beschrieben werden. Sechs Jahre später erscheint von *Balasubramanian et al.* [42] die erste theoretische Arbeit über das SbH, in der die spektroskopischen Eigenschaften des

Moleküls durch relativistische Berechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen angegeben werden. Wesentlich genauere experimentelle Daten über den Grundzustand $X^3\Sigma^-$ beider isotopomeren Verbindungen werden 1993 durch die Laserspektroskopie erhalten, indem *Stackmann et al.* [45] von SbH mittels der Infrarot-LMR-Methode Spektren messen und *Urban et al.* [46] mit Diodenlasern das SbD und auch das SbH untersuchen. Die nächste Veröffentlichung zu den beiden Molekülen von *Beutel et al.* [12] stammt aus dem Jahr 1996 und beinhaltet die mittels der FTIR-Methode gemessenen Emissionsspektren der Chemilumineszenz des Übergangs $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X^3\Sigma^-(X_21)$, deren Analyse spektroskopische Konstanten von hoher Genauigkeit für den Zustand a_2 ergeben haben. Die beiden letzten Artikel, die 1998 fast gleichzeitig erscheinen, beschreiben die experimentellen Ergebnisse der LIF-Untersuchungen des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ für SbH und SbD [40], die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden sind, sowie eine theoretische Behandlung von SbH, in der *Alekseyev et al.* [47] *ab initio* Berechnungen unter Berücksichtigung relativistischer Effekte auf der Basis von sogenannten Kernpotentialen durchführen.

Das BiH und BiD ist im Gegensatz zu dem Hydrid und Deuterid des Antimon bereits wesentlich früher erstmals beobachtet und seitdem bis in die heutige Zeit hinein immer wieder in zahlreichen Veröffentlichungen Gegenstand spektroskopischer Interessen gewesen. Ein wesentlicher Grund hierfür besteht darin, daß es sich beim BiH um das erste Molekül handelt, bei dem eine Aufspaltung in eine Hyperfeinstruktur [39, 48-51] in den Spektren zu erkennen war. 1931 berichten *Heimer* und *Hulthen* [48] erstmals von drei Bandensystemen, die sie in Emission gemessen hatten und von denen in mehreren Arbeiten in den dreißiger Jahren berichtet und Rotationsanalysen durchgeführt wurden. Erst 35 Jahre später wird von *Khan* und *Khan* [52] ein weiterer Übergang beobachtet, der energetisch höherliegend als die anderen als Absorption im UV-Bereich gemessen wurde. Dieser Übergang $E^1\Sigma - X^1\Sigma$ bei 33000 cm^{-1} wird 1975 von *Lindgren* und *Nilsson* [53] erneut in Absorption gemessen und aus den hieraus zusammen mit älteren Daten aus den Systemen $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ und $B^1\Sigma - A^1\Pi$ berechneten Rotationstermwerten ein Fit für die Zustände nach dem *Hundschen Kopplungsfall c* erstellt. Dieser bestätigt die bereits 1950 von *Herzberg* [2] aufgestellte Hypothese, das sich die leichteren Hydride der fünften Hauptgruppe zwar nach den *Hundschen Kopplungsfällen a* oder *b* verhalten, daß im Fall des BiH aufgrund des wesentlich schwereren Bismut und der damit verbundenen Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung die Beschreibung der Zustände nach dem *Hund-c-Formalismus* angebracht ist. Aufgrund der hieraus folgenden Benennung heißen die tiefliegenden elektronischen Zustände entsprechend $X0^+$, $A1$, $B0^+$, $C0^+$ etc.. *Balasubramanian* [54, 55] führt 1985 die ersten ausführlichen quantenmechanischen *ab initio* Berechnungen zum BiH durch gefolgt von weiteren theoretischen Berechnungen von *Ramos et al.* (1988) [56] über relativistische Effekte und Dipolmomente im Molekül. 1990 wird von *Fink et al.* [57] eine Arbeit über hochaufgelöste FTIR-

Messungen der 0–0 Bande des Elektronenübergangs $A1-X0^{+(a)}$ im BiH publiziert, in der die magnetische Hyperfein-Aufspaltung durch den Kernspin im Zustand A1 berechnet und spektroskopische Konstanten aus der Rotationsanalyse für den Grundzustand $X^3\Sigma^-$ erhalten werden. Weitere Informationen über den Grundzustand, wie Schwingungskonstanten von BiH und BiD, liefern Arbeiten von *Urban et al.* [58] durch Diodenlaserspektroskopie und *Hedderich und Bernath* [59] mittels Emissions-FTIR-Spektroskopie anfang der neunziger Jahre. Aus dieser Zeit stammt auch die Publikation von *Alekseyev et al.* [60] über das BiH, in der *ab initio* Berechnungen (*MRD-CI-Berechnungen*) unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung anhand von Bismut-Kernpotentialen durchgeführt werden, um daraus Potentialkurven, spektroskopische Konstanten, Strahlungslebensdauern und Übergangswahrscheinlichkeiten der tiefliegenden elektronischen Zustände zu bestimmen. Da diese theoretische Arbeit sehr detaillierte Informationen für ein quantitatives Verständnis der Spektroskopie verbotener elektronischer Übergänge beim BiH liefert, sollten diese Ergebnisse durch LIF-Messungen an den Übergängen $b0^+ \leftrightarrow X_10^+$ und $b0^+ \leftrightarrow X_21$ so weit wie möglich überprüft werden. Obwohl diese Übergänge auch bereits zuvor untersucht worden sind [37^(b), 38, 61], so galt es bisher noch unbekannt Informationen über Strahlungslebensdauern und Übergangsmomente der elektrischen Dipolstrahlung für diese beiden Übergänge vom BiH und BiD zu erhalten. Eine weitere theoretische Arbeit über tiefliegende 0^+ Zustände beim BiH von *DiLabio et al.* aus dem Jahre 1997 [62] kommt mit einer anderen Berechnungsmethode (*SICCI-Berechnungen*) zu Ergebnissen für R_e , T_e und ω_e , die denen von *Alekseyev et al.* sehr nahe kommen.

Die Stickstoff-Monohalogen-Verbindungen NX ($X = F, Cl, Br, I$) besitzen den zweiatomigen Hydriden der fünften Hauptgruppe analoge $X^3\Sigma^-$ Grundzustände und tiefliegende metastabile Zustände $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$. NBr wird dabei als erste Verbindung aus dieser Reihe 1939 von *A. Elliott* [63] spektroskopisch beobachtet, indem er die Emission von Brommolekülen nach Zugabe von aktiviertem Stickstoff in einem Flußsystem untersucht. Neben dieser Pionierarbeit erfolgt der eigentliche Durchbruch in der Beobachtung der Stickstoff-Monohalogen-Verbindungen erst anfang der sechziger Jahre. Innerhalb von sechs Jahren sind von NF, NCl und NBr Berichte über spektroskopische Untersuchungen sowohl in Gasphase [64-67] als auch in Tieftemperaturmatritzen [68] publiziert, während die erste Beobachtung des NI fast ein Jahrzehnt später von *Minkwitz und Froben* [69] im Jahr 1976 dokumentiert ist. Ein weiterer Unterschied zwischen NI und den leichteren Homologen besteht auch in den experimentellen Bedingungen, unter denen die Radikale beobachtet und anschließend analysiert werden. So sind für NF, NCl und NBr [64-67, 70-

^(a) entspricht nach der neuen Nomenklatur, bei der berücksichtigt wird, daß der Grundzustand ein $^3\Sigma^-$ -Zustand und nicht wie fälschlicherweise vorher angenommen ein $^1\Sigma^-$ -Zustand ist, dem Übergang $X_21-X_10^+$

^(b) falsch bezeichnet als $^1\Sigma^*-^1\Sigma^-$ und $^1\Sigma^*-^1\Pi$ -System

72] jeweils beide angeregten Zustände aus Messungen in der Gasphase bekannt, wobei die Herstellung der Moleküle in diesen angeregten Zuständen entweder durch Photolyse oder Reaktionen von gasförmigen Halogenaziden erfolgt ist. Für NI als das schwerste Molekül dieser Gruppe sind hingegen lediglich Untersuchungen zu diesen beiden Zuständen in Tieftemperaturmatritzen [69, 73, 74] durchgeführt und keinerlei Daten aus Messungen in der Gasphase in Fachzeitschriften bisher veröffentlicht. Erste LIF-Untersuchungen dieses Moleküls sind in unserem Arbeitskreis von *Kruse* [75] 1985 und *Bednarek* [76] 1989 durchgeführt worden, die im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Gruppe V-Monohalogenverbindungen Übersichtsspektren des Übergangs $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ von NI in der Gasphase aufnehmen konnten. Aufgrund der geringen Intensität des beobachteten Bandensystems und der apparativ bedingten, recht begrenzten optischen Auflösung in den Spektren weisen die daraus erhaltenen spektroskopischen Konstanten, soweit überhaupt bestimmbar, große Ungenauigkeiten auf.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit am NI durchgeführten LIF-Messungen sind 1998 veröffentlicht worden [77].

4.1.2 Der Übergang $b^1S^+ (b0^+) \leftarrow X^3S^- (X_10^+, X_21)$ von SbH und SbD

Nach der theoretischen Arbeit von *Alekseyev et al.* [47] sind die gesuchten elektronischen Übergänge bei Wellenlängen von 708 nm ($b \rightarrow X_1$) und 736 nm ($b \rightarrow X_2$) berechnet worden. Erste Meßversuche mit dem Laserfarbstoff Pyridin 1 für den Meßbereich zwischen 700-750 nm zeigten ein entsprechendes Bandensystem bei 725 nm, welches als der Übergang $b \leftarrow X_1$ identifiziert werden konnte. Mit dem Farbstoff Pyridin 4 wurde dann bei größeren Wellenlängen der Übergang $b \leftarrow X_2$ bei 763 nm beobachtet. Nach Optimierung der Fluoreszenzintensität durch eine optimale Einstellung der Gasflüsse sowie der Heizungstemperatur zum Schmelzen des Antimons ließen sich mit den Farbstoffen Rhodamin 700 bzw. Oxazin 750 die Anregungsspektren beider Übergänge von SbH (Abb. 13a, 14a) und SbD (Abb. 13b, 14b) mit einem guten Signal/Rauschverhältnis messen. Die Spektren zeigen für den

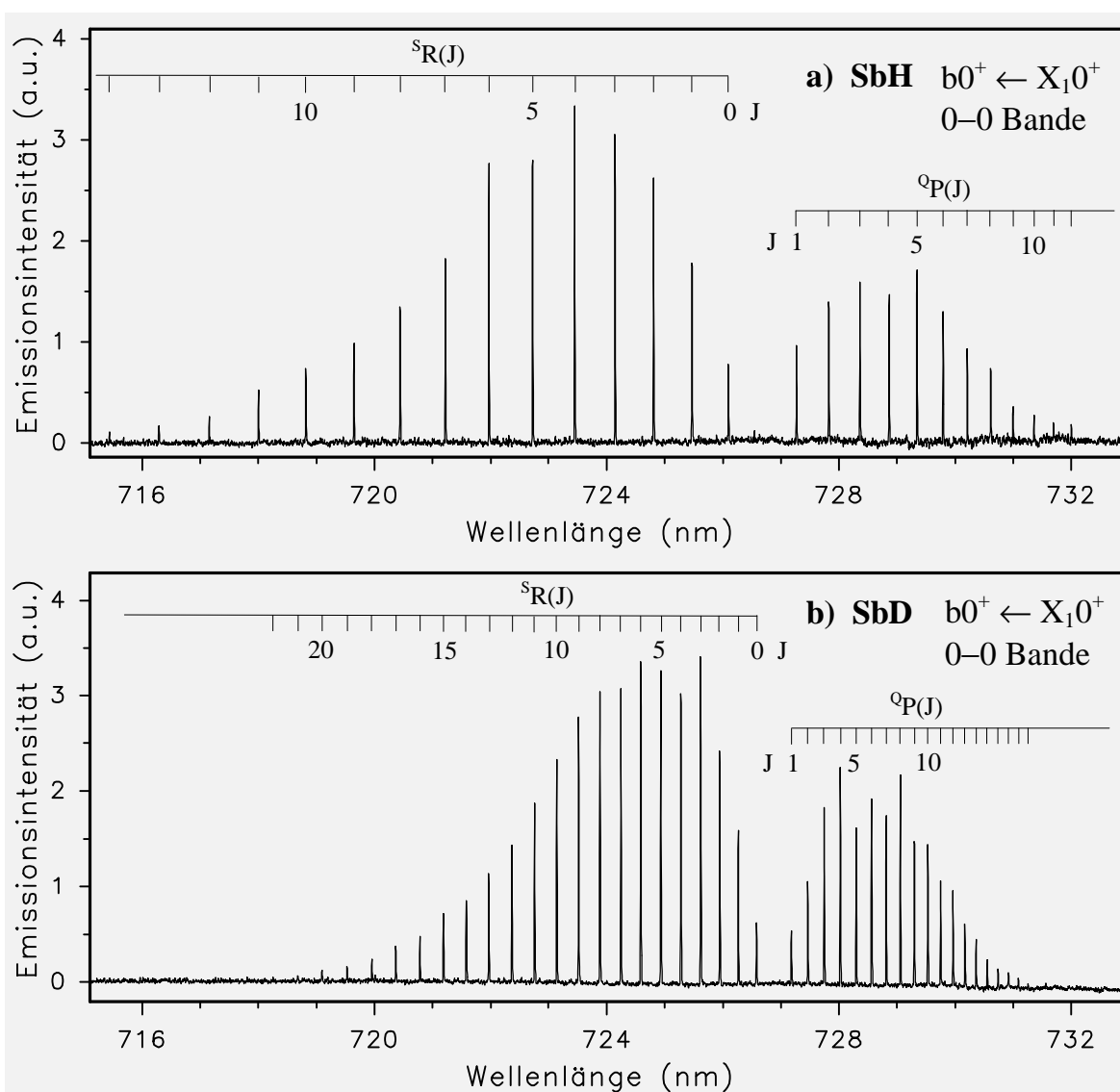
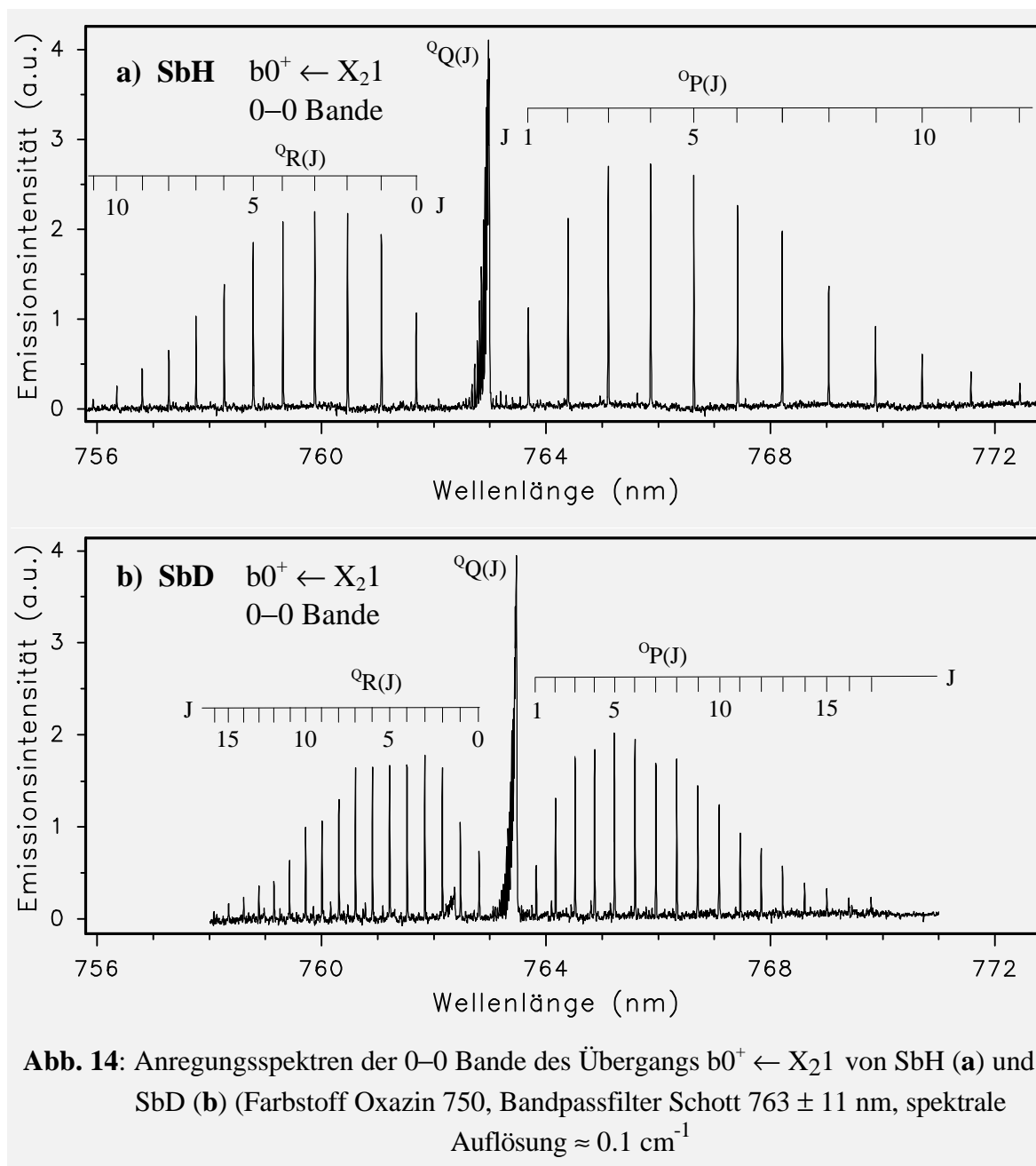


Abb. 13: Anregungsspektren der 0-0 Bande des Übergangs $b0^+ \leftarrow X_10^+$ von SbH (a) und SbD (b) (Farbstoff Rhodamin 700, Rotglasfilter Schott RG780, Zugabe von ≈ 0.4 mbar CO_2 als Relaxant bei ≈ 2.4 mbar Gesamtdruck, spektrale Auflösung $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$)



Übergang $b \leftarrow X_1$ zwei Zweige der 0-0 Bande mit einer Reihe fast äquidistanter Rotationslinien, wobei diese Abstände für die schwerere isotopomere Verbindung erwartungsgemäß nur etwa halb so groß sind und der Bandenursprung geringfügig zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Gleiches gilt für die Spektren des Übergangs $b \leftarrow X_2$, nur bestehen die Banden hier aus drei Zweigen, wobei sich die Linien des Q-Zweiges aufgrund ihres geringen Abstands zueinander zumindest teilweise überlagern. Während der Q-Zweig beim Aufnehmen des Spektrums mit kleinstmöglichem Schritt beim SbH (Abb. 15) noch bis auf die ersten beiden Rotationslinien aufgelöst werden konnte, so war dies beim SbD nicht mehr möglich.

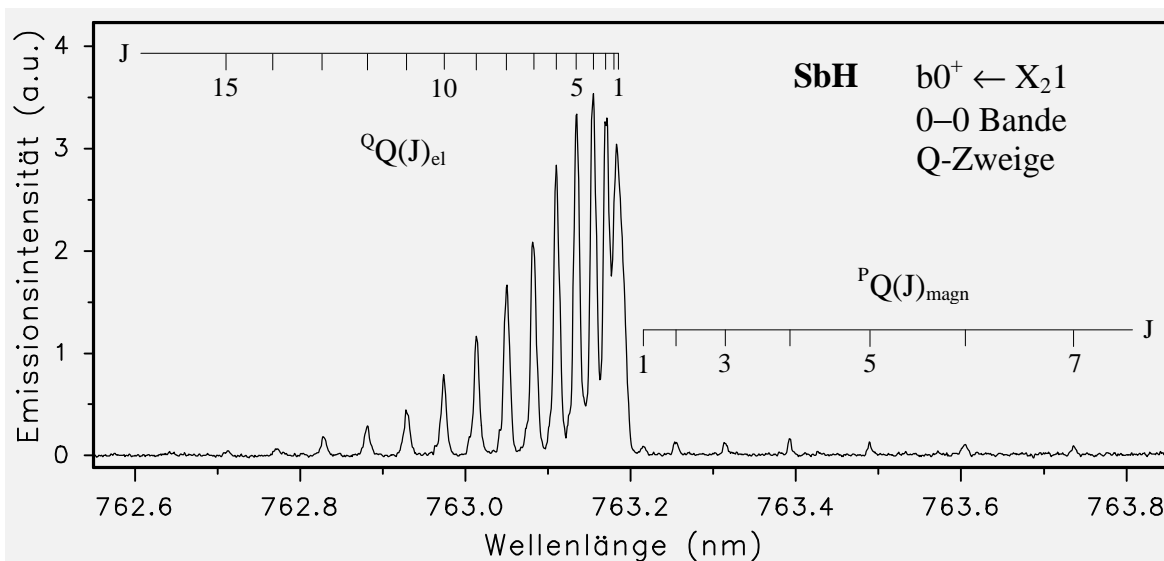


Abb. 15: Anregungsspektrum des Q-Zweiges der 0–0 Bande des Übergangs $b0^+ \leftarrow X_21$ von SbH (Farbstoff Oxazin 750, Bandpassfilter Schott 763 ± 11 nm, Zugabe von ≈ 0.6 mbar CO_2 als Relaxant bei ≈ 2.4 mbar Gesamtdruck, spektrale Auflösung $\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$)

Neben den hier abgebildeten 0–0 Banden wurden mit geringerer Intensität die 1–0 Banden ebenfalls beider Übergänge für SbH (639 bzw. 667 nm) und SbD (662 bzw. 692 nm) mit dem Farbstoff DCM gemessen, wobei die Bandenstrukturen keinerlei Unterschiede zu den 0–0 Banden aufweisen. Die bestimmten Wellenzahlen der Bandenursprünge sind in (Tab. 8) zusammengefaßt. Mit den bestimmten Bandenpositionen der 0–0 und 1–0 Banden aus den hochaufgelösten Anregungsspektren sind die Werte $\Delta G_{1/2}$ für den Zustand $b0^+$ für ^{121}SbH und ^{121}SbD berechnet worden (Tab. 9). Antimon kommt in den beiden Isotopen ^{121}Sb und ^{123}Sb in einem Verhältnis von 57.3% zu 42.7% vor. Die daraus resultierende Isotopenstruktur ist in den Spektren nicht erkennbar, da die Isotopenverschiebung bei Vibrationen und Rotationen, in hochaufgelösten FTIR-Messungen des Übergangs $a^1\Delta(a_2) \rightarrow X^3\Sigma^-$ [12] in der Größenordnung von maximal einigen hundertstel Wellenzahlen bestimmt, erheb-

Übergang	$v' - v''$	Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ (cm^{-1})	
		SbH	SbD
$b \leftarrow X_1$	0-0 ^a	13754.047	13754.217
	1-0 ^{a,c}	15635.582	15104.544
$b \leftarrow X_2$	0-0 ^b	13098.62	13093.838
	1-0 ^{b,c}	14979.998	14444.487

Tab. 8: Bandenpositionen der Übergänge $b^1\Sigma^+ \leftarrow X_10^+$ und $b^1\Sigma^+ \leftarrow X_21$ von SbH/SbD

a $\tilde{\nu}_{v'v''} = [R(0) + P(1)] / 2$.

b Wellenzahlen der Rotationslinie $Q(1)$

c Werte ohne absolute Wellenlängeneichung gemessen

Parameter	^{121}SbH	^{121}SbD
$\Delta G_{1/2}$	1881.457	1350.488
ω_e	1949.84 ^a	1384.99 ^a
$\omega_e x_e$	34.19 ^a	17.25 ^a
T_e	13085.3 ^b ; 13740.4 ^c	13084.3 ^b ; 13744.6 ^c
α_e	0.145 ^d	0.0546 ^d
B_e	5.7900	2.9249
$10^4 D_e$	2.04 ^d	0.522 ^d
r_e (Å)	1.70675	1.70569

Tab. 9: Schwingungs- und Gleichgewichtskonstanten für den Zustand $b^1\Sigma^+$ von SbH/SbD

- a Konstanten berechnet aus $\Delta G_{1/2}$ Werten über Isotopenbeziehung
- b Werte bei Betrachtung des Grundzustands nach *Hundschen Kopplungsfall (a)*
- c Werte berechnet relativ zur energetischen Lage des Elektronenzustandes X_10^+
- d Konstanten berechnet unter Verwendung der Formeln von *Pekeris* und *Dunham*

lich weniger ist als die experimentelle spektrale Auflösung der LIF-Messungen von etwa 0.1 cm^{-1} . Über die Isotopenbeziehung für Schwingungen (Gl. 13-15) wurden aus den Bandenursprüngen und Werten für $\Delta G_{1/2}$ die Schwingungskonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ für den Zustand $b0^+$ für ^{121}SbH und ^{121}SbD berechnet (Tab. 9).

Neben dieser elektrischen Dipolstrahlung, die in den Spektren für SbH und SbD beobachtet wurde, läßt sich in der 0–0 Bande des Übergangs $b \leftarrow X_2$ beim SbH und SbD eine Reihe sehr intensitätsschwacher Linien zwischen der ersten Rotationslinie des Q-Zweiges und der entsprechenden Linie des P-Zweiges erkennen (Abb. 14a, b und Abb. 15). Hierbei handelt es sich um magnetische Dipollinien des ^PQ -Zweiges. Die Auswertung der Banden erfolgte nach zwei unterschiedlichen Formalismen. Zuerst wurde der Übergang nach dem Hundschen Kopplungsfall c betrachtet, bei welchem die Zustände X_10^+ und X_21 als separate Zustände angenommen werden. Durch den Vergleich der hieraus erhaltenen Rotationskonstanten des Zustandes X_21 mit den entsprechenden Werten aus der präziseren FTIR-Analyse des Übergangs $a2 \rightarrow X_21$ von *Beutel et al.* [12] kann die Genauigkeit der LIF-Messungen überprüft werden. Der Vergleich der Daten (Tab. 10) zeigt dabei die gute Übereinstimmung und bestätigt damit die Zuverlässigkeit der LIF-Daten.

Danach wurden die Banden analysiert als ein $^1\Sigma^+ \leftarrow ^3\Sigma^-$ Übergang, indem unter Berücksichtigung von Spin-Spin- und Spin-Rotations-Wechselwirkung nach *Hundschen Kopplungsfall a* die Energieniveaus der drei Spinkomponenten des Grundzustandes $^3\Sigma^-$, $v'' = 0$ berechnet wurden. Hierzu eignet sich der Standardformalismus der Diagonalisierung einer zwei mal zwei Matrix wie von *Fink et al.* [78] beim Feinstrukturübergang $X_21 \rightarrow X_10^+$ von BiF beschrieben, wobei die Matrixelemente

Zu-stand	Parameter	SbH		SbD	
		Diese Arbeit	<i>Beutel et al.</i> [12]	Diese Arbeit	<i>Beutel et al.</i> [12]
X ₁ 0 ⁺	B ₀	5.4733(6) ^a		2.8259(2)	
	D ₀ , 10 ⁻⁴	1.21(3)		0.451(5)	
X ₂ 1	B ₀	5.7853(3)	5.78520(8)	2.9059(2)	2.90596(3)
	D ₀ , 10 ⁻⁴	2.47(1)	2.481(5)	0.560(6)	0.5602(6)
	q ₀	0.2041(1)	0.20402(4)	0.05195(7)	0.051922(7)
	q _D , 10 ⁻⁵	-8.67(9)	-8.59(4)	-0.765(3)	-0.765(3)
b0 ⁺	B ₀	5.7176(5)		2.8975(2)	
	D ₀ , 10 ⁻⁴	2.04(2)		0.517(5)	
	v ₀ (b-X ₁)	13753.780(6)		13754.137(3)	
	v ₀ (b-X ₂)	13092.832(3)		13090.939(3)	
	σ ₁ ^b	0.015		0.012	
	σ ₂ ^c	0.007		0.007	

Tab. 10: Spektroskopische Konstanten (in cm⁻¹) aus der Rotationsanalyse der 0–0 Bande der Übergänge b ← X₁ und b ← X₂ nach dem Hundschen Kopplungsfall c

- a Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung des Wertes auf der letzten Stelle an
b Standardabweichung des Fits vom Übergang b ← X₁
c Standardabweichung des Fits vom Übergang b ← X₂

die Rotationskonstanten B₀^{''} und D₀^{''}, die Spin-Spin-Aufspaltungsparameter λ₀^{''}, λ_D^{''} und die Spin-Rotations-Parameter γ₀^{''}, γ_D^{''} beinhaltet haben (Gl. 31-36). Die Rotationstermwerte des Zustandes ¹Σ⁺, v' = 0 wurden nach den Standardformeln (Gl. 3) unter Verwendung der Konstanten B₀['] und D₀['] bestimmt. Die mit 58 Linien für SbH und 76 Linien für SbD gefitteten Molekülparameter zu Rotationen und Wechselwirkungseffekten sind in (Tab. 11) zusammengestellt. Die Gleichgewichtskonstanten B_e und D_e, aus (Tab. 9) zu entnehmen, wurden über α_e und β_e nach den Formeln von *Pekeris* und *Dunham* (Gl. 9, 10) errechnet.

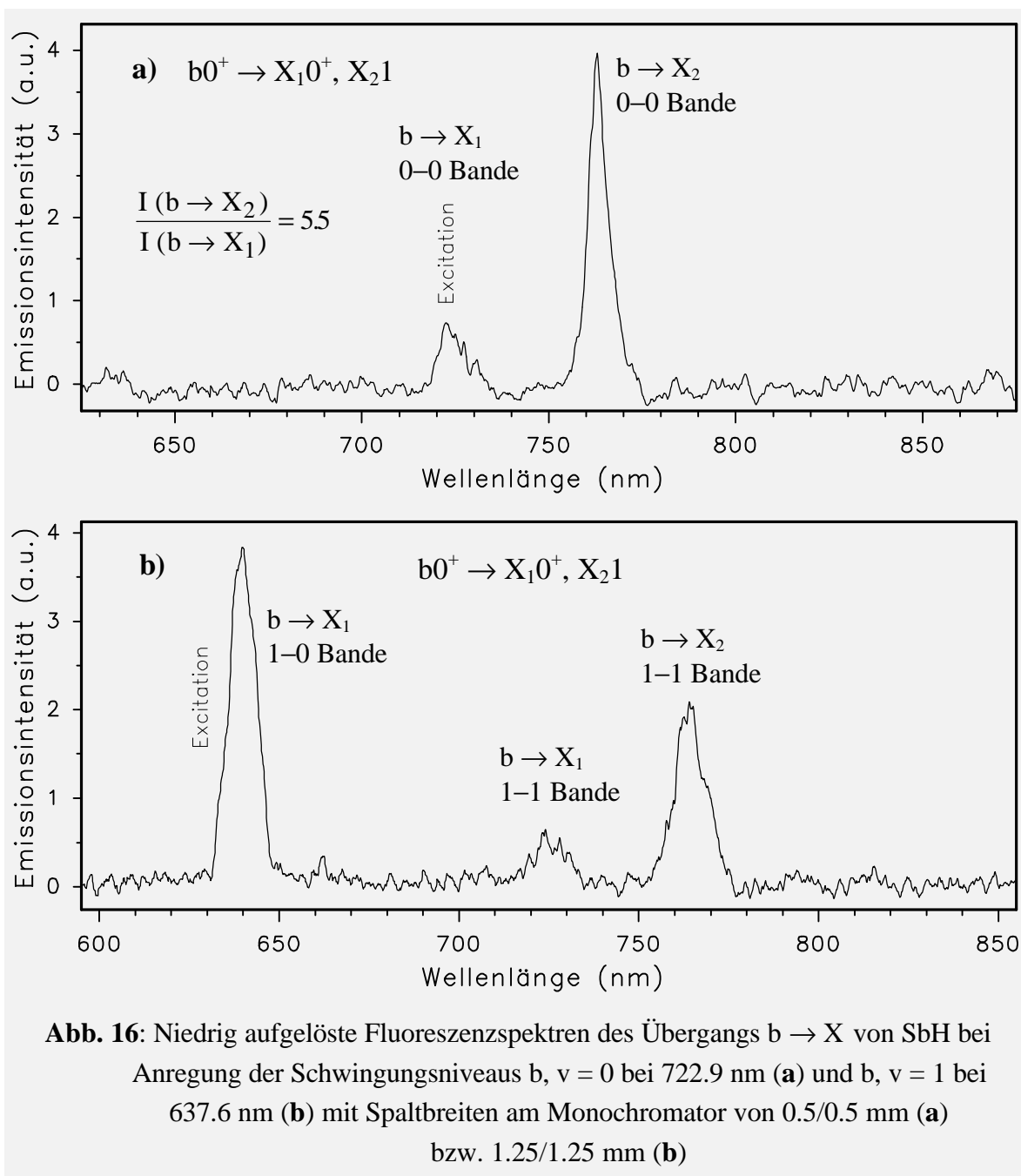
Neben den bisher besprochenen Anregungsspektren wurden auch niedrig aufgelöste Fluoreszenzspektren des Überganges b → X₁ und b → X₂ von SbH und SbD mit einem Monochromator vor dem Photomultiplier gemessen. Hierzu wurde mit dem Anregungslaser mit der konstanten Wellenlänge einer intensitätsstarken Rotationslinie des ^SR-Zweiges in die Schwingungsniveaus v = 0 bzw. v = 1 des Zustands b0⁺ aus dem Grundzustand X₁0⁺, v = 0 heraus gepumpt. Das vom Schwingungsniveau v' = 0 erhaltene Fluoreszenzspektrum für SbH (Abb. 16a) zeigt lediglich die 0–0 Banden der beiden Übergänge in die zwei Grundzustandskomponenten. Da das Fluoreszenzsignal eine relativ hohe Intensität aufwies konnte das Integrationsfenster

	Zustand	Parameter	Diese Arbeit	<i>Urban et al.</i> [46]	<i>Bollmark</i> [42]
SbH	$X^3\Sigma^-$	B_0	5.6825(3) ^a	5.68441(8)	5.6825(14)
		$D_0, 10^{-4}$	2.05(1)	2.043(2)	2.023(25)
		λ_0	333.373(4)	333.297	333.352(24)
		$\lambda_D, 10^{-3}$	2(1)	1.04(5)	0.96(23)
		γ_0	-0.238(6)	-0.232(2)	-0.224(7)
		$\gamma_D, 10^{-5}$	6(3)	8.5(1.3)	
		σ^b	0.010		
		N^c	122		
	$b^1\Sigma^+$	ν_0	13098.623(4)		
		B_0	5.7175(3)		
		$D_0, 10^{-4}$	2.04(1)		
SbD	$X^3\Sigma^-$	B_0	2.8798(1)	2.88060(2)	2.8797(7)
		$D_0, 10^{-4}$	0.528(7)	0.52574(30)	0.5131(33)
		λ_0	333.084(7)	≈ 333.015	333.015(22)
		$\lambda_D, 10^{-3}$	0.94(4)	1.007(2)	0.98(33)
		γ_0	- 0.117(3)	- 0.1109(1)	-0.0926(18)
		$\gamma_D, 10^{-5}$	3.1(9)	1.5(2)	
		σ	0.008		
		N	161		
	$b^1\Sigma^+$	ν_0	13093.844(6)		
		B_0	2.8976(2)		
		$D_0, 10^{-4}$	0.519(6)		

Tab. 11: Spektroskopische Konstanten (in cm^{-1}) aus der Rotationsanalyse der 0–0 Bande des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von SbH und SbD

- a Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung des Wertes auf der letzten Stelle an
b Standardabweichung im Fit
c Anzahl der im Fit verwendeten Linien

am Boxcar so gesetzt werden, daß nicht das sehr kurzlebige und damit schmale Streulichtsignal aufgrund der gepulsten Laseranregung mitgemessen wurde, sondern lediglich die langlebigeren Emissionen der beiden Übergänge. Somit sind die Intensitäten nicht vom Streulicht verfälscht und das Intensitätsverhältnis $I(b-X_2)/I(b-X_1)$ konnte mit einem Wert von 5.5 bestimmt werden. Das Fluoreszenzspektrum nach Anregung in das Niveau $\nu' = 1$ (Abb. 16b) zeigt Banden, die aufgrund ihrer geringen Intensität nur mit größeren Spalten gemessen werden konnten. Die daraus resultierende geringe spektrale Auflösung von ≈ 4 nm macht es unmöglich zu entscheiden, ob es sich bei den beobachteten Emissionen um 0–0 oder 1–1 Banden handelt. Jedoch läßt sich aufgrund der Unwahrscheinlichkeit einer Schwingungsrelaxation bei dem im System vorkommenden potentiellen Löschmolekülen wie dem



Trägergas Argon und bei dem großen energetischen Abstand ($\Delta G_{1/2} = 1881 \text{ cm}^{-1}$) von SbH im Zustand $b0^+$ vermuten, daß jeweils die 1-1 Banden zu sehen sind. Neben diesen beiden Banden ist bei 640 nm die zur Anregung ausgewählte 1-0 Bande zusehen, wobei diese von einem starken Streulichtsignal teilweise überlagert ist.

4.1.2.1 Kinetische Messungen zum Zustand $b^1\Sigma^+$ von SbH/SbD

Zeitaufgelöste Messungen der Abklingzeiten zur Bestimmung der Lebensdauer eines Zustands wurden nach Anregung verschiedener Rotationslinien im 5R -Zweig

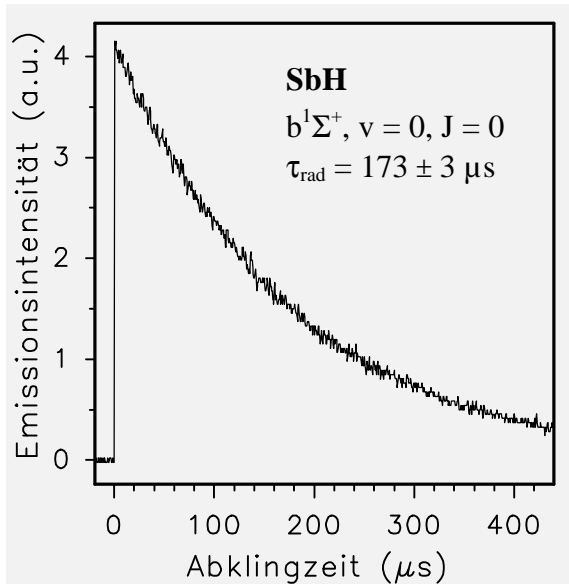


Abb. 17: Zeitaufgelöste Abklingkurve des Zustandes $b^1\Sigma^+$, $v = 0$, $J = 0$ von SbH (Anregung bei 726.496 nm)

quantitativ für die 0–0 und qualitativ für die 1–0 Banden des Übergangs $b \leftarrow X_1$ für SbH und SbD durchgeführt. Alle gemessenen Abklingkurven zeigen ein einfaches exponentielles Verhalten (Abb. 17), wobei die Strahlungslebensdauer des Zustandes $b^1\Sigma^+$, $v = 0$ mit $173 \pm 3 \mu\text{s}$ für SbH und $175 \pm 3 \mu\text{s}$ für SbD bestimmt wurden und diese Größen dabei keinerlei Abhängigkeit von den zur Anregung ausgewählten Rotationslinien (SbH: $J = 0$ -10, SbD: $J = 0$ -15) zeigten. Auch wiesen die zur Erzeugung einer hohen Fluoreszenzintensität im Strömungssystem verwendeten bzw. auftretenden Gase wie dem Trägergas (1-2 Torr Argon oder Helium), Spuren von

Wasserstoff oder Deuterium und verdampfte Antimonmoleküle keine Löschesigenschaften auf. Tabelle 12 zeigt die für diese Gase erhaltenen Löscheschwindigkeitskonstanten. Weitergehende Lebensdauerermessungen am Schwingungszustand $v = 1$ von $b^1\Sigma^+$ zeigten für SbD innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede zu den ermittelten Werten für $v = 0$, und die Unabhängigkeit der Lebensdauer von J bestätigte sich ebenfalls. Beim SbH zeigte sich hingegen für den Zustand $b^1\Sigma^+$, $v = 1$ deutlich eine Abhängigkeit der Lebensdauer von J , indem diese mit ansteigendem J von $168 \mu\text{s}$ für $J = 0$ auf $143 \mu\text{s}$ für $J = 7$ abnahm.

$\tau_{\text{rad}} [\mu\text{s}]$	$10^{15} k_q (\text{cm}^3\text{s}^{-1})$			
	Ar	He	H ₂	D ₂
SbH 173(3)	≤ 5	≤ 5	11(1)	
SbD 175(3)	≤ 5	≤ 5		6(1)

Tab. 12: Strahlungslebensdauern und Löscheschwindigkeitskonstanten des Zustandes $b^1\Sigma^+$, $v = 0$ für SbH und SbD

a Zahlen in Klammern geben den Fehler der letzten Stelle an

Ein Vergleich der experimentell bestimmten spektroskopischen Konstanten für den Elektronenzustand $b^1\Sigma^+$ von SbH mit den von *Alekseyev et al.* [47] berechneten

theoretischen Daten (Tab. 13) zeigt, daß die zuvor unbekannte elektronische Energie um 389 cm^{-1} zu hoch und die Schwingungskonstante um 13 cm^{-1} zu niedrig berechnet wurde, so daß hier von einer durchaus noch zufriedenstellenden Übereinstimmung von Theorie und Wirklichkeit gesprochen werden kann. Dies gilt auch für den Gleichgewichtsabstand, während die berechnete Lebensdauer von $104 \text{ }\mu\text{s}$ zwar in der richtigen Größenordnung liegt, aber eine erheblich größere Abweichung zum experimentellen Wert aufweist.

Zustand $b^1\Sigma^+$	Diese Arbeit	<i>Alekseyev et al.</i> [47]
$T_e \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	13740.4	14129
$\omega_e \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	1949.84	1937
$r_e \text{ [Å]}$	1.70675	1.721
$\tau \text{ [}\mu\text{s]}$	173	104

Tab. 13: Vergleich der experimentell in dieser Arbeit bestimmten spektroskopischen Konstanten für den Zustand $b^1\Sigma^+$ von SbH mit den verfügbaren theoretischen Daten von *Alekseyev et al.* [47]

Die beim SbH im Zustand $b^1\Sigma^+$, $v = 1$ beobachtete Abhängigkeit der Lebensdauer von den Rotationsniveaus läßt sich in ähnlicher Weise auch beim BiH für die Schwingungsniveaus $v = 1$ und 2 desselben elektronischen Zustandes beobachten (Kap. 4.1.3.1), wo ebenfalls die Lebensdauer mit Zunahme von J deutlich abnimmt. Außerdem läßt sich beim BiH eine anomale Intensitätsverteilung mit einem „Abbrechen“ der Rotationslinien für $J > 7$ in der 2–0 Bande erkennen, was in Emissionsbanden ein eindeutiger Hinweis auf eine Prädissoziation darstellt. Somit läßt sich vermuten, daß beim SbH eine vergleichbare Situation vorliegt.

4.1.3 Der Übergang $b0^+ \leftrightarrow X_10^+, X_21$ von BiH und BiD

Erste Versuche zur Messung von Anregungsspektren der 0–0 Bande des Übergangs $b0^+ \leftarrow X_10^+$ von BiH und BiD zeigten, daß bei Verwendung von Argon oder auch Helium als Trägergas über bei ungefähr 800 K geschmolzene Bismutstücke und Zugabe von Wasserstoff bzw. Deuterium, ebenfalls in einem Trägergasstrom aus Argon oder Helium durch eine Mikrowellenentladung geleitet, entsprechende Bandensysteme jeweils bei 470 nm für BiH und BiD gemessen werden konnten. Nach Optimierung der Flußgeschwindigkeiten und Verwendung geeigneter Filter zur Unterdrückung von Fremdlicht ließen sich die 0–0, 1–0 und 2–0 Banden beider isotopomerer Verbindungen aufzeichnen (Abb. 18 und Abb. 19). Während beim BiH das Signal/Rausch-Verhältnis mit ansteigendem v' aufgrund der geringeren Emissionsintensität erheblich schlechter wird und das Spektrum der 2–0 Bande (Abb. 18c) bereits starkes Grundrauschen aufweist, so zeigt das entsprechende Anregungsspektrum vom BiD (Abb. 19c) noch keine bedeutende Abnahme der Signalintensität. Dennoch blieb der Versuch, die 3–0 Bande von BiD im Bereich von 401–407 nm zu messen, ohne Erfolg.

Bei genauerer Betrachtung der Intensitätsverteilung der einzelnen Rotationslinien zeigt die 2–0 Bande von BiH im Gegensatz zu allen anderen Banden von BiH und BiD eine beträchtliche Abweichung von der zu erwartenden Boltzmann-Verteilung. Die Intensität der einzelnen Rotationslinien nimmt mit steigendem J rasch ab und für Niveaus mit $J > 7$ ist keine Intensität mehr vorhanden, während die gleiche Bande beim BiD erst bei hohen J -Werten (18 Rotationslinien sind in beiden Zweigen gut erkennbar) vergleichbar zur 0–0 und 1–0 Bande ausläuft. Diese Anomalie der 2–0 Bande beim BiH läßt darauf schließen, daß es einen zweiten strahlungslosen Deaktivierungskanal geben muß, der insbesondere die höheren Rotationszustände sehr effektiv entvölkert.

Neben den bisher besprochenen Anregungsspektren wurden auch niedrig aufgelöste Fluoreszenzspektren (Abb. 20) der Übergänge $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ von BiH und BiD gemessen, indem die nach Anregung der Zustände $b0^+, v' = 0, 1$ (für BiD zusätzlich $v' = 2$) auftretende Fluoreszenz dispersiv durch einen zwischen Fluoreszenzzelle und Detektor gesetzten Monochromator gemessen wurde. Die hierbei erhaltenen sehr kurzen Bandenprogressionen $v' = 0$ (1 bzw. 2), v'' zeigen, daß sich die Lagen der Potentialkurven der drei Elektronenzustände bezüglich des Kernabstandes nur geringfügig unterscheiden können. Dies wird auch durch die theoretische Arbeit von *Alekseyev et al.* [60] mit sehr ähnlichen Gleichgewichtsabständen für diese Zustände bestätigt. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten ist jedoch die Intensität der Fluoreszenzbanden mit $\Delta v \neq 0$ unverhältnismäßig hoch im Vergleich zu den Intensitäten der $\Delta v = 0$ Banden. Von daher scheint eine eingehendere Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Banden angebracht zu sein.

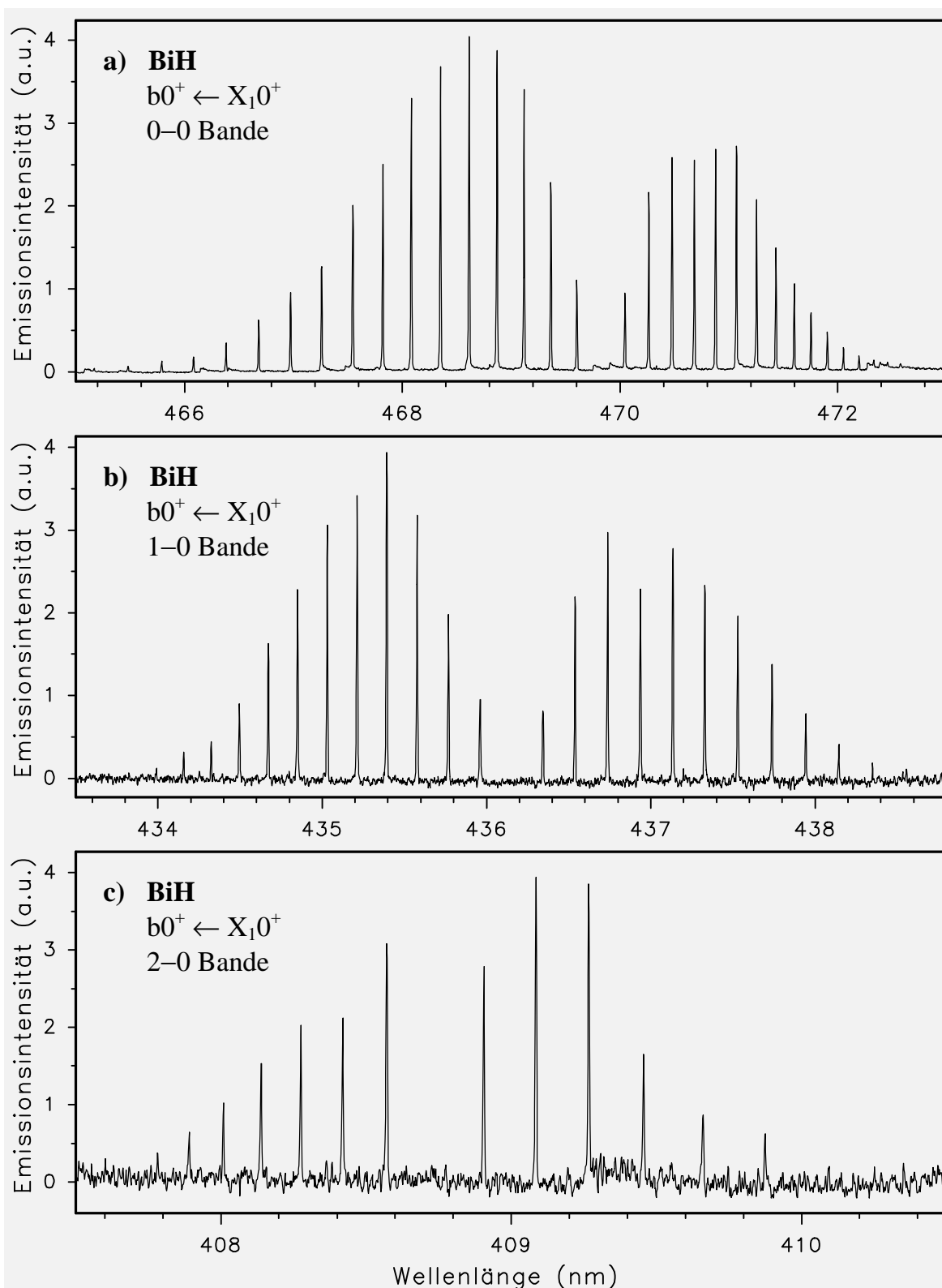


Abb. 18: Anregungsspektren der Übergänge $b0^+, v' = 0, 1, 2 \leftarrow X_1 0^+, v'' = 0$ von BiH (Farbstoff Coumarin 47 (a), Coumarin 120 (b); PBBO in Propylencarbonat (c); Langpassfilter KV 520 (a), KV 470 (b, c); spektrale Auflösung $\approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$)

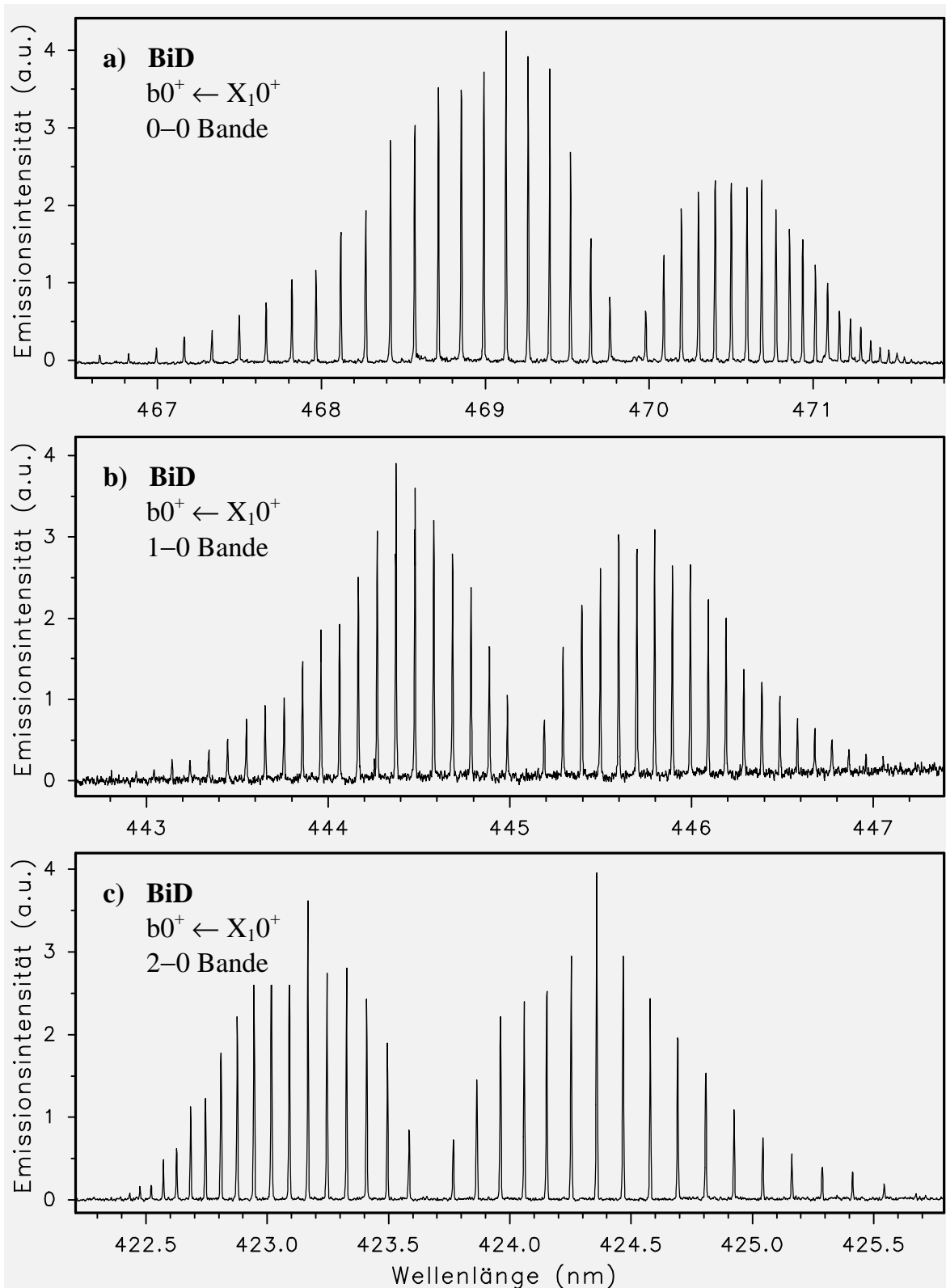


Abb. 19: Anregungsspektren der Übergänge $b0^+, v' = 0, 1, 2 \leftarrow X_10^+, v'' = 0$ von BiD (Farbstoff Coumarin 47 (a), Coumarin 120 (b); Stilben 3 (c); Langpassfilter KV 500 (a), KV 470 (b, c); spektrale Auflösung $\approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$)

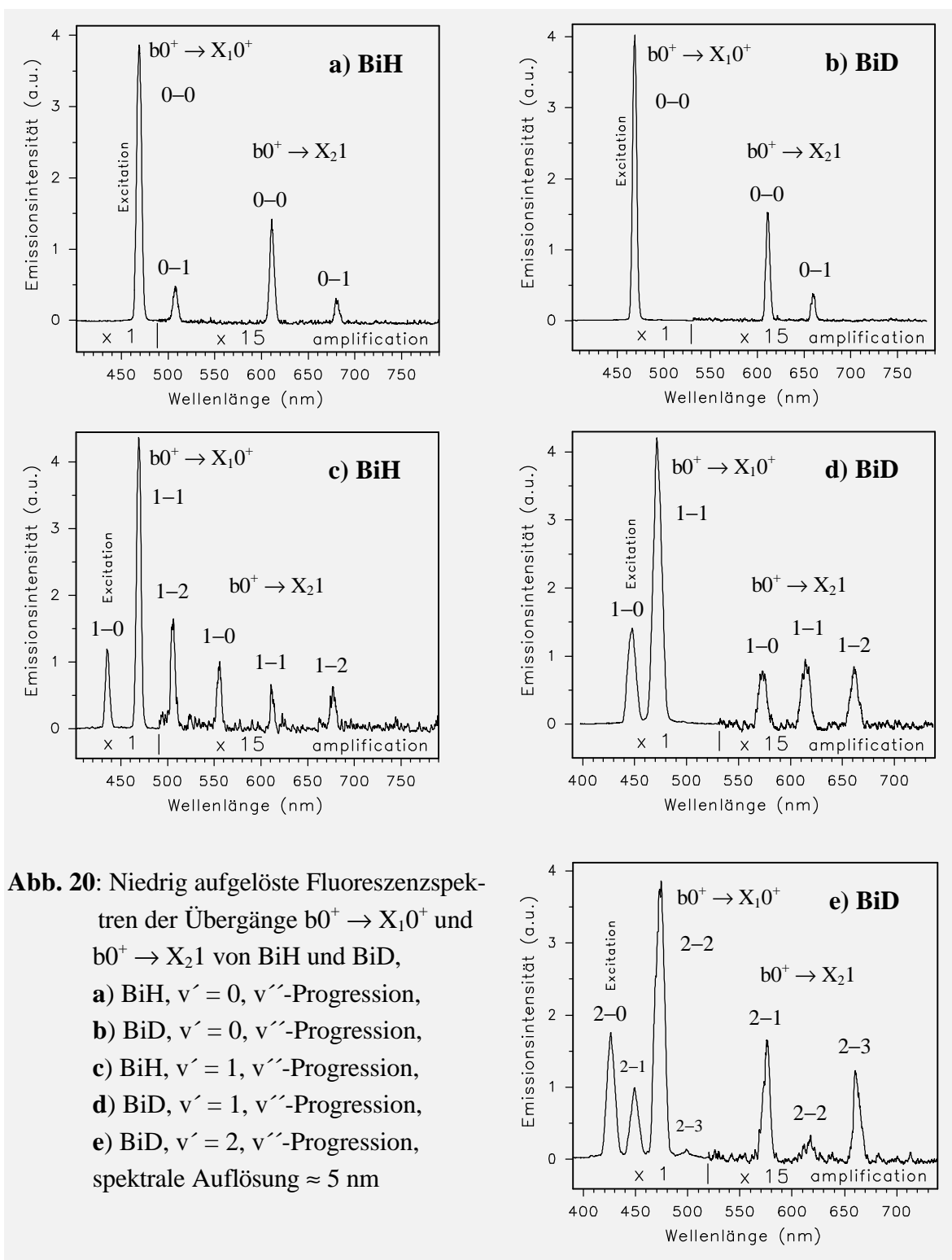


Abb. 20: Niedrig aufgelöste Fluoreszenzspektren der Übergänge $b0^+ \rightarrow X_10^+$ und $b0^+ \rightarrow X_21$ von BiH und BiD,
a) BiH, $v' = 0$, v'' -Progression,
b) BiD, $v' = 0$, v'' -Progression,
c) BiH, $v' = 1$, v'' -Progression,
d) BiD, $v' = 1$, v'' -Progression,
e) BiD, $v' = 2$, v'' -Progression,
 spektrale Auflösung ≈ 5 nm

Die aus der Rotationsanalyse der einzelnen Banden bestimmten spektroskopischen Konstanten (Tab. 14) wurden aus Fits mit fixierten Grundzustandsparametern von *Hedderich* und *Bernath* [59] (Tab. 15) erhalten. Ein Vergleich mit den Literaturdaten von *Lindgren* und *Nilsson* [53] zeigt für die 0-0 und 1-0 Banden von BiH und BiD eine in Anbetracht der nur mittelmäßig aufgelösten LIF-Spektren zufrie-

denstellende Übereinstimmung. Die aus der 2–0 Bande bestimmten Zentrifugaldehnungskonstanten zeigen dabei erhebliche Abweichungen von denen der niedrigeren Schwingungsniveaus, was insbesondere bei der 2–0 Bande vom BiH, bei der auch der Abbruch der Rotationslinien beobachtet wurde, auffällt und als Folge einer Störung angenommen werden kann.

Die aus diesen Daten nach Standardformeln erhaltenen Gleichgewichtskonstanten des Zustands b_0^+ (Tab. 15) sind aufgrund der im Vergleich zu den LIF-Messungen höheren Genauigkeit aus den FT-Emissionsspektren des BiD, wo vier Banden gemessen werden konnten, bestimmt worden. Da vom BiH jedoch nur zwei Banden nach der FT-Methode gemessen werden konnten, wurden die entsprechenden Schwingungskonstanten über die Isotopenbeziehung aus den experimentellen Werten von BiD gewonnen. Die Werte B_e , α_e , D_e und β_e wurden direkt aus den zwei BiH-Banden ermittelt, wobei deren Genauigkeit aufgrund der geringen Datenmenge niedrig ist.

	LIF [diese Arbeit] und FT [61]			<i>Lindgren und Nilsson</i> [53]		
	$\nu_{v'v''}$	$B_{v'}$	$D_{v'}(10^{-4})$	$\nu_{v'v''}$	$B_{v'}$	$D_{v'}(10^{-4})$
BiH						
0–0	21278.65(8)	5.211(4)	1.5(5)	21278.35(1)	5.2148(2)	2.010(1)
	21278.3519(4) ^a	5.21508(3) ^a	2.009(7) ^a			
1–0	22921.51(9)	5.027(7)	2.4(1.3)	22921.42(2)	5.0287(2)	2.146(4)
1–1	21285.7245(1) ^a	5.02824(5) ^a	2.117(1) ^a			
2–0	24458.87(8)	4.867(32)	23(19)			
BiD						
0–0	21276.50(6)	2.6384(13)	0.68(7)	21276.25(1)	2.6365(2)	0.507(1)
	21276.24 ^a	2.63617 ^a	0.05050 ^a			
1–0	22461.11(5)	2.5720(15)	0.60(8)	22461.35(2)	2.5721(2)	0.528(1)
	22461.45 ^a	2.57136 ^a	0.5211 ^a			
1–1	21288.03 ^a					
2–0	23596.48(7)	2.5081(27)	0.93(25)			
2–2	21281.99 ^a	2.50175 ^a	5.219 ^a			

Tab. 14: Spektroskopische Konstanten (Wellenzahlen in cm^{-1}) aus der Rotationsanalyse der gemessenen Banden des Zustands b_0^+ von BiH und BiD aus LIF- und FT-Emissionsmessungen^a [61] im Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten (Rotationsanalyse mit fixierten Grundzustandsparametern von *Hedderich und Bernath* [59] aus Tab. 2)

Parameter	BiH			BiD		
	X ₁ 0 ⁺ [59]	X ₂ 1 [61]	b0 ⁺ [61]	X ₁ 0 ⁺ [59]	X ₂ 1 [61]	b0 ⁺ [61]
T _e	0	4917.99(1)	21262.006(4)	0	4917.99 ^a	21263.94
ω _e	1699.5170(4)	1737.83(2)	1740.64 ^b	1205.4226(3)	1232.28 ^a	1234.27
ω _e x _e	31.9253(4)	33.387(10)	48.79 ^b	16.0500(2)	16.787 ^a	24.53
ω _e y _e	0.0383(1)	-0.530(2)		0.01302(4)	-0.19 ^a	
ω _e z _e , 10 ⁻³	-7.69(1)			-1.950 ^a		
B _e	5.138302(3)	5.25025	5.30850	2.589741(5)	2.639864 ^a	2.6686
α _e	0.148836(3)	0.15692	0.18684	0.053106(2)	0.0559475 ^a	0.0648
γ _e , 10 ⁻⁴	2.22(1)			3.97(8)		
δ _e , 10 ⁻⁴	0.74(2)			1.07(1)		
D _e , 10 ⁻⁴	1.86023(8)	1.92	1.95	4.759(1)		0.497
β _e , 10 ⁻⁶	1.164(5)		10.8	0.206(2)		1.61
r _e , Å	1.80859	1.78921		1.80644	1.78921	

Tab. 15: Gleichgewichtskonstanten (Wellenzahlen in cm⁻¹) des elektronischen Grundzustandes und des Zustandes b0⁺ von BiH und BiD
(Hedderich und Bernath [59], Beutel et al. [61])

- a berechnet aus den Daten von BiH über die Isotopenverschiebung ($\rho = 0.709089123$)
b berechnet aus den Daten von BiD über die Isotopenverschiebung

4.1.3.1 Kinetische Messungen zum Zustand $b0^+$ von BiH und BiD

Zeitaufgelöste Messungen der Abklingkurven zur Bestimmung der Strahlungslebensdauer wurden nach Anregung verschiedener Rotationszustände der Schwingungsniveaus $v' = 0, 1$ und 2 des Übergangs $b, v' \leftarrow X_1 0^+$ für BiH und BiD durchgeführt. Die für BiH gemessenen Abklingkurven dieser drei Schwingungsniveaus, jeweils für den Rotationszustand $J' = 0$, sind in Abb. 21 dargestellt. Sie zeigen alle einen einfachen exponentiellen Abfall. Die gemessenen Strahlungslebensdauern des Zustands $b0^+$ nehmen dabei mit steigendem v' von $7.6 \mu\text{s}$ für $v' = 0$ über $1.08 \mu\text{s}$ auf $0.057 \mu\text{s}$ für $v' = 2$ stark ab. Unter Berücksichtigung der für das Trägergas Argon bestimmten Löschgeschwindigkeitskonstanten zeigen die nach der *Stern-Volmer-Kinetik* ermittelten „stoßfreien“ effektiven Lebensdauern (Tab. 16) für BiH und BiD

die gleiche Tendenz, jedoch ist die Abnahme der Strahlungslebensdauern bei angeregten Schwingungsniveaus beim BiD weit weniger drastisch. Außerdem zeigt die Form der Abklingkurven für einige Schwingungszustände eine Abhängigkeit von den innerhalb eines Schwingungsniveaus zur Anregung ausgewählten Rotationszuständen. So nimmt die Abklingkurve für $v' = 1, 2$ bei BiH und für $v' = 2$ bei BiD nach Anregung höherer Rotationsniveaus biexponentiellen Charakter an (Abb. 22). Dies ist eine direkte Folge

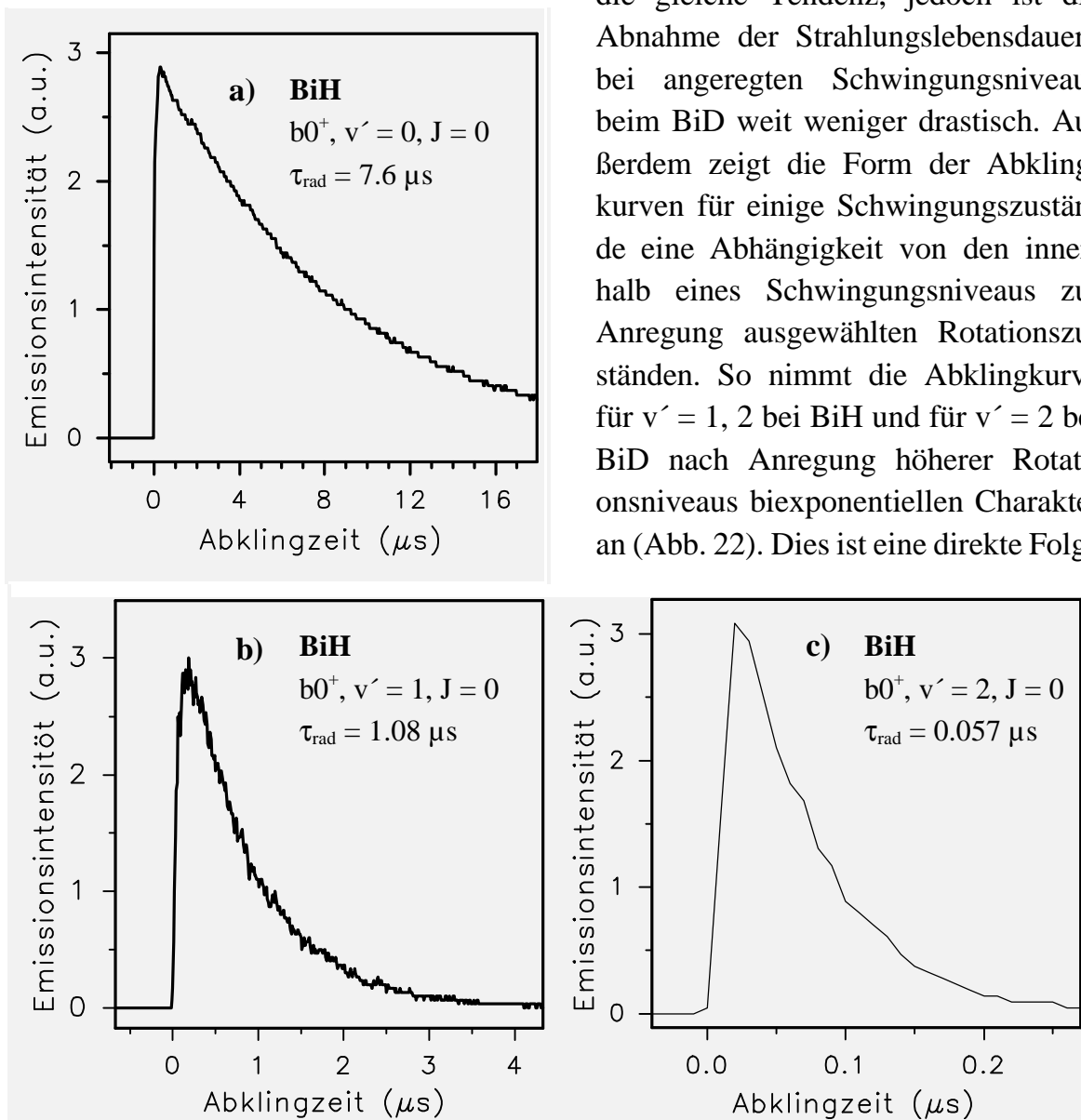
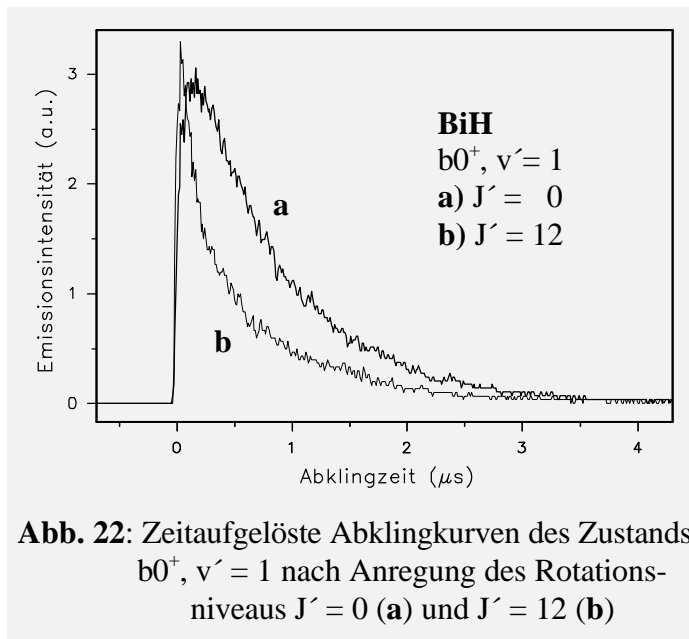


Abb. 21: Zeitaufgelöste Abklingkurven des Zustands $b0^+$, $v' = 0$ (a), 1 (b), 2 (c) von BiH ($p_{\text{Ar}} = 1.2 \text{ Torr}$, $p_{\text{H}_2} = 3 \text{ mTorr}$, Langpassfilter KV470, GaAs-Photomultiplier)



der starken Abnahme der Lebensdauer bei Anregung höherer Rotationsniveaus. Der erste stark abfallende Teil der Abklingkurve wird bestimmt von der kurzen Lebensdauer des angeregten hohen Rotationsniveaus, während der zweite Teil der Kurve (in Abb. 22 für die Abklingkurve b nach etwa $0.3 \mu\text{s}$ zu erkennen) wesentlich langsamer abfallend ausläuft. Verursacht wird dies durch eine Relaxation des angeregten

Rotationslevels in die tieferliegenden und langlebigeren Rotationsniveaus des gleichen Schwingungszustands, deren Fluoreszenz unter den Detektionsbedingungen (Langpassfilter KV470, GaAs-Photomultiplier) ebenfalls mitgemessen wurde und die Abklingkurve im zweiten Teil überlagert. Normalerweise wäre bei Messung der Gesamtfluoreszenz auch aus mehreren Rotationsniveaus heraus ein monoexponentielles Abklingen zu erwarten, da die spontane Lebensdauer für jedes Rotationsniveau gleich ist. Das dies hier nicht zutrifft läßt sich nur dadurch erklären, daß es außer einer Rotationsrelaxation zusätzlich noch einen stoßinduzierten und (oder)

v	BiH		BiD
	$\tau_{\text{eff}} (\mu\text{s})$	$k_{q(\text{Ar})} (10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{eff}} (\mu\text{s})$
0	7.6(4)	≤ 6	7.8(4)
1	1.15(6)	≤ 200	5.6(3)
2	0.145(7)	20000	1.20(6)

Tab. 16: Löschgeschwindigkeitskonstanten für das Trägergas Argon und „stoßfreie“ effektive Lebensdauern der Zustände $b0^+, v' = 0, 1, 2$ für BiH und BiD

v	$k_q (10^{-14} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$							
	Ar	He	N ₂	CO	H ₂ /D ₂	CO ₂	O ₂	SO ₂
0	≤ 6	≤ 6	≤ 6	≤ 5	≤ 6	≤ 6	30(3)	5400(400)

Tab. 17: Löschgeschwindigkeitskonstanten verschiedener Gase für den Zustand $b0^+, v' = 0$ von BiH

strahlungslosen Prozeß gibt, der die Anregungsenergie der höheren Rotationsniveaus sehr effektiv abbaut. Diese Schlußfolgerung steht auch im Einklang mit der ungewöhnlichen Intensitätsverteilung im Anregungsspektrum der 2–0 Bande beim BiH.

Neben den Strahlungslebensdauern und der Stern-Volmer Untersuchung für das Trägergas Argon mit den Schwingungsniveaus $v' = 0, 1, 2$ bei BiH und BiD wurden für BiH, $v' = 0$ Löschgeschwindigkeitskonstanten mit weiteren Gasen bestimmt (Tab. 17), wobei sich Sauerstoff und insbesondere Schwefeldioxid als sehr effektiv in der Löschung des Zustandes $b0^+, v' = 0$ erwiesen.

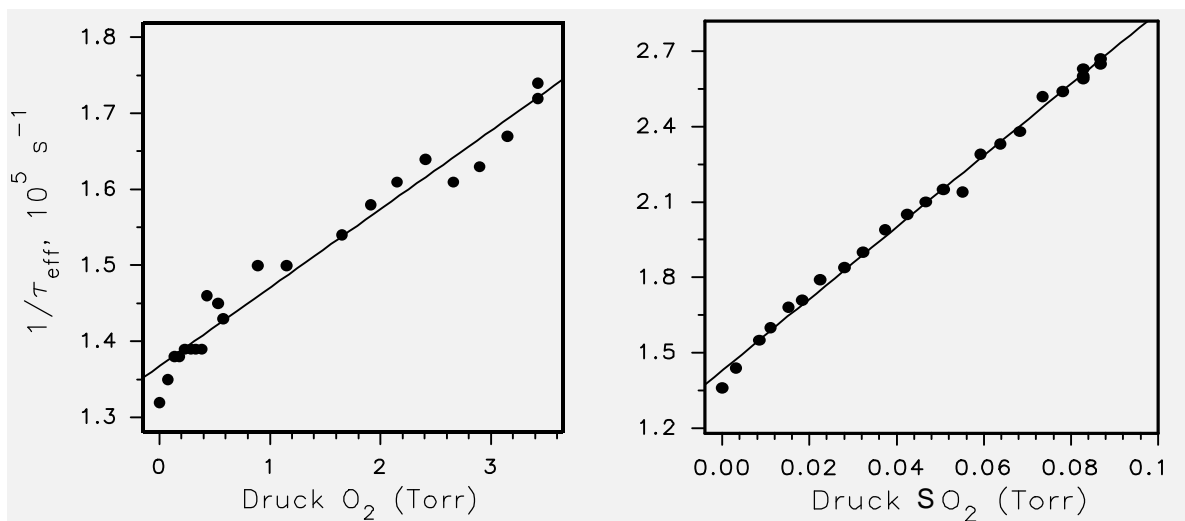


Abb. 23: Reziproke Abklingzeit der Fluoreszenz von BiH, $b0^+$ in Abhängigkeit vom Druck der Löschgase O_2 und SO_2 zur Bestimmung der Löschgeschwindigkeitskonstanten

4.1.4 Vergleich der Hydride der fünften Hauptgruppe

	NH	PH	AsH	SbH	BiH
X³Σ⁻					
ω _e	3282.58(3) ^a	2363.78(4) ^f	2155.503 ^k	1923.1792(7) ^m	1699.5170(4) ⁿ
ω _e x _e	78.92(3)	43.91(3)	39.2227(9)	34.2095(3)	31.9253(4)
B ₀	16.343278(5) ^b	8.41236(8) ^g	7.20089(3) ^l	5.68441(8)	5.13743(6) ⁱ
D ₀ , 10 ⁻⁴	17.0279	4.414(5)	3.319(2)	2.043(2)	1.892(2)
λ ₀	0.92006(15)	2.2091(6)	58.8527(5)	333.297	2473.529(2)
λ _D , 10 ⁻⁵	-0.91(14)	–	5.1(8)	104(5)	3678(2)
γ ₀	-0.05484(2)	-0.0770(3)	-0.2736(2)	-0.232(2)	-0.1421(3)
γ _D , 10 ⁻⁵	1.510(8)	1.2(2)	5.5(2)	8.5(13)	30.9(3)
b¹Σ⁺					
T _e {T ₀ }	{21238.26(7)} ^c	14325.5(1) ^h	14178.04(3) ⁱ	13740.4*	21262.006(4) ⁱ
ω _e	3354.7 ^d	2403.0(1)	2193.34(3)	1949.84*	1740.64*
ω _e x _e	74.4	42.0(1)	37.80(1)	34.19*	48.786*
B ₀	16.4301(9)	8.46274(4) ⁱ	7.24703(4)	5.7175(3)*	5.21505(6) ⁱ
D ₀ , 10 ⁻⁴	163900(700)	4.340(5)	3.261(2)	2.04(1)*	2.007(2)
τ _{rad} [μs]	53000 ^e	1250 ^j	≥ 800*	173*	7.6*

* [diese Arbeit], ^a [79], ^b [80], ^c [81], ^d [82], ^e [29], ^f [83], ^g [10], ^h [31], ⁱ [61], ^j [32], ^k [84], ^l [11],
^m [46], ⁿ [59]

Tab. 18: Spektroskopische Konstanten (in cm⁻¹) der Zustände X³Σ⁻ und b¹Σ⁺ der Hydride der V. Hauptgruppe

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten für die Hydride der V. Hauptgruppe (Tab. 18) bestätigt überwiegend den Trend, daß bei einer Zunahme der Masse des Moleküls die Konstanten ω_e, ω_ex_e, B₀ sowie bei angeregten Elektronenzuständen auch T_e abnehmen. Im Zustand b¹Σ⁺ treten im Fall des schwersten Moleküls dieser Reihe, dem BiH, jedoch zwei Ausnahmen auf. So liegen die Werte für T_e und ω_ex_e wesentlich höher, als es der Trend bei den leichteren Homologen für das BiH erwarten lassen würde (Abb. 24). Diese Besonderheit von zweiatomigen Bismutverbindungen ist ebenso bei den Bismuthalogeniden, hier sogar noch wesentlich extremer, zu beobachten [83]. Der Wert von T_e beim BiF liegt für den Zustand b⁰⁺ bei fast 26 000 cm⁻¹, der entsprechende Wert beim SbF hingegen um über 12 000 cm⁻¹ tiefer. Verstehen und auch vorhersagen lassen sich diese Trends, wenn man die physikalische Bedeutung der einzelnen Konstanten genauer betrachtet. So ist der stetige Abfall der Größe der Rotationskonstanten B₀ umgekehrt proportional zur Zunahme der reduzierten Masse μ und dem Quadrat des Kernabstands r im Molekül (Gl. 4). Ebenfalls die Zunahme der reduzierten Masse als auch die Abnahme der Kraftkonstanten der chemischen Bindung (Gl. 2) im Molekül verursachen die ebenfalls stetige Abnahme der Schwingungsfrequenz ω_e innerhalb der Molekülreihe. Der

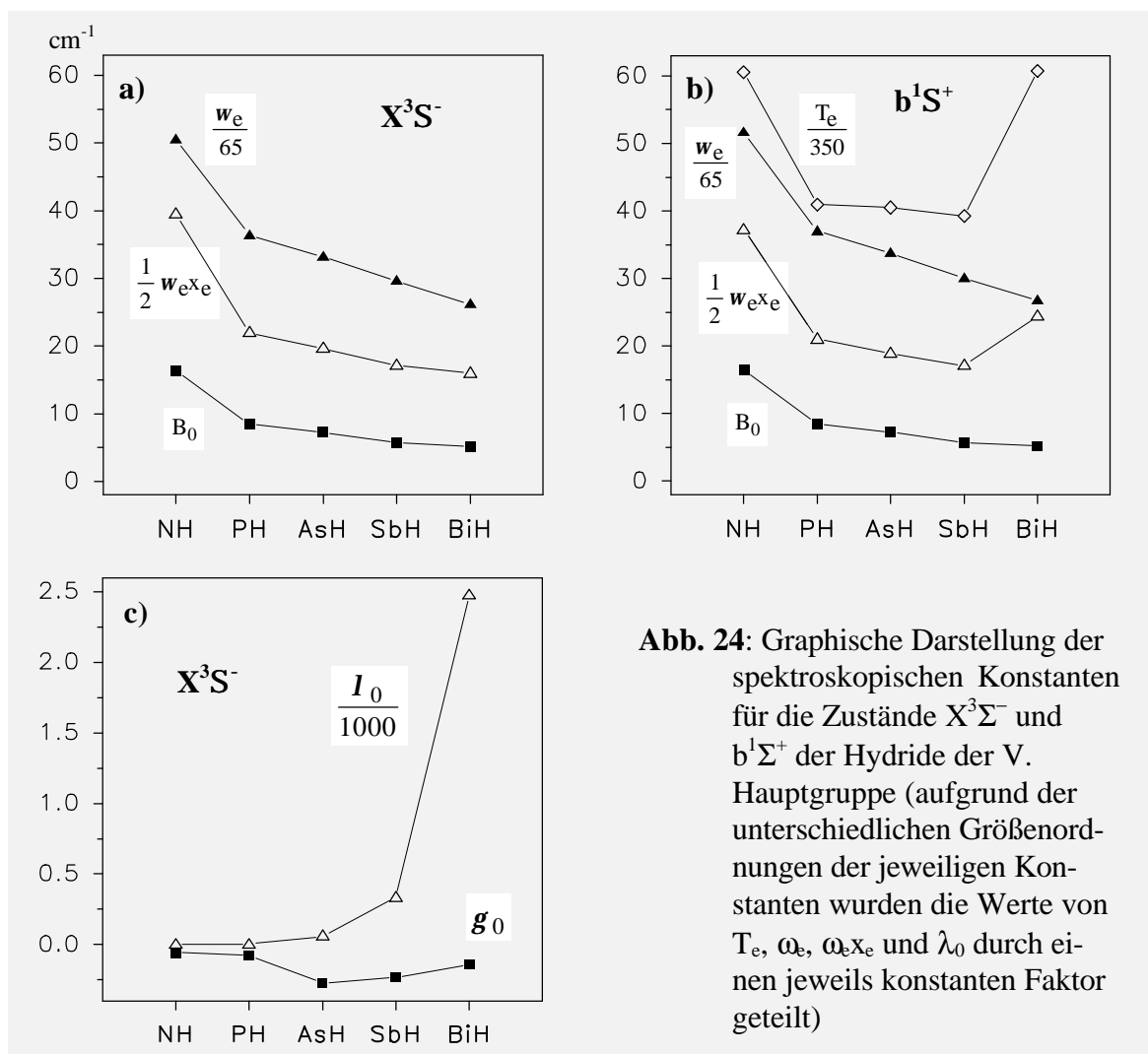


Abb. 24: Graphische Darstellung der spektroskopischen Konstanten für die Zustände $X^3\Sigma^-$ und $b^1\Sigma^+$ der Hydride der V. Hauptgruppe (aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen der jeweiligen Konstanten wurden die Werte von T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ und λ_0 durch einen jeweils konstanten Faktor geteilt)

ziemlich große Sprung in der Größe der T_e -Werte von NH zu PH resultiert aus einer starken Änderung der atomaren Elektronenzustände, wodurch sich die gesamte Potentialkurve stark zu kleineren Energien verschiebt. Zwischen PH und SbH ändert sich hingegen T_e kaum, obwohl zwar auch die Dissoziationsgrenze (Dissoziationsasymptote) immer tiefer rutscht, andererseits sich aber gleichzeitig die Bindungsenergie und damit die Tiefe der Potentialkurve erheblich verringert. Beim BiH führt die starke Spin-Bahn-Wechselwirkung hingegen dazu, daß sich 0^+ von $^1\Sigma^+$ und 0^+ von $^3\Sigma^-$ um etwa $2 \times \Delta v_{(X_2-X_1)}$ gegenseitig abstoßen, während X_21 nicht beeinflusst wird. Hieraus resultiert ein Anstieg von T_e (b_0^+) von ca. 10 000 cm^{-1} . Die Feinstrukturaufspaltung des elektronischen Grundzustandes in seine Multiplett Komponenten nimmt vom SbH zum BiH von fast 700 cm^{-1} auf knapp 5 000 cm^{-1} drastisch zu, was durch den großen λ_0 -Wert (Abb. 24c) wiedergegeben wird. Aufgrund dieses großen energetischen Abstandes der einzelnen Multiplett Komponenten wird der Grundzustand von BiH entsprechend *Hundschen Kopplungsfall c* besser durch zwei eigenständige Elektronenzustände X_10^+ und X_21 charakterisiert, auch wenn er sich nach Fall b, wie in dieser Arbeit aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Konstanten der leichteren Homologen geschehen, formal ebenso richtig beschreiben läßt.

4.1.5 Der Übergang $b^1\Sigma^+ (b0^+) \leftarrow X^3\Sigma^- (X_10^+, X_21)$ von NI

Die ersten Beobachtungen dieses Übergangs von NI in der Gasphase gehen auf *Kruse* [75] zurück, der innerhalb seiner Dissertation im Jahre 1985 den Übergang $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ bei den zweiatomigen V. Hauptgruppe-Halogenverbindungen untersucht hat. Hierbei beobachtete er in Chemilumineszenzmessungen diesen Übergang für NI bei 730 nm, wobei im Rahmen seiner Arbeit ein erster Überblick erfolgte und somit eine ausführliche Untersuchung und detaillierte Analyse dieses Übergangs ausblieb. *Bednarek* [74] führte vier Jahre später erneut LIF-Messungen an diesem Übergang von NI durch, wobei seine Ergebnisse jedoch im Nachhinein große Abweichungen für die gemessenen Banden 0–0 und 0–1 offenbarten. Als Ursache hierfür könnte die von ihm mit einer Iodzelle durchgeführte Eichung des Lasers in Betracht kommen, deren Zuverlässigkeit wahrscheinlich geringer war.

Ausgehend von diesen Informationen konnte dieses Signal erneut reproduziert werden und nach Optimierung der experimentellen Bedingungen im Strömungssystem (Flüsse an N_2 und I_2 im Trägergasstrom Argon) konnten Anregungsspektren mehrerer Banden (0–0, 1–0, 0–1, 1–1, 2–0, 2–1, 2–2) dieses Übergangs im Bereich von 660–760 nm gemessen werden. Die charakteristische Struktur dieser Übergänge zeigt dabei eine blau abschattierte Bande mit einem intensiven P- und R-Zweig sowie eine um etwa 90 cm^{-1} zu größeren Wellenlängen verschobene zweite Bande von gleicher Struktur, jedoch von erheblich geringerer Intensität. Hierbei handelt es sich um die beiden Übergänge vom Zustand $b^1\Sigma^+(0^+)$ in die beiden Komponenten X_10^+ und X_21 des aufgespaltenen Grundzustandes $X^3\Sigma^-$. Exemplarisch für alle beobachteten Banden ist in (Abb. 25) die 0–0 Bande abgebildet, wobei bei Betrachtung der

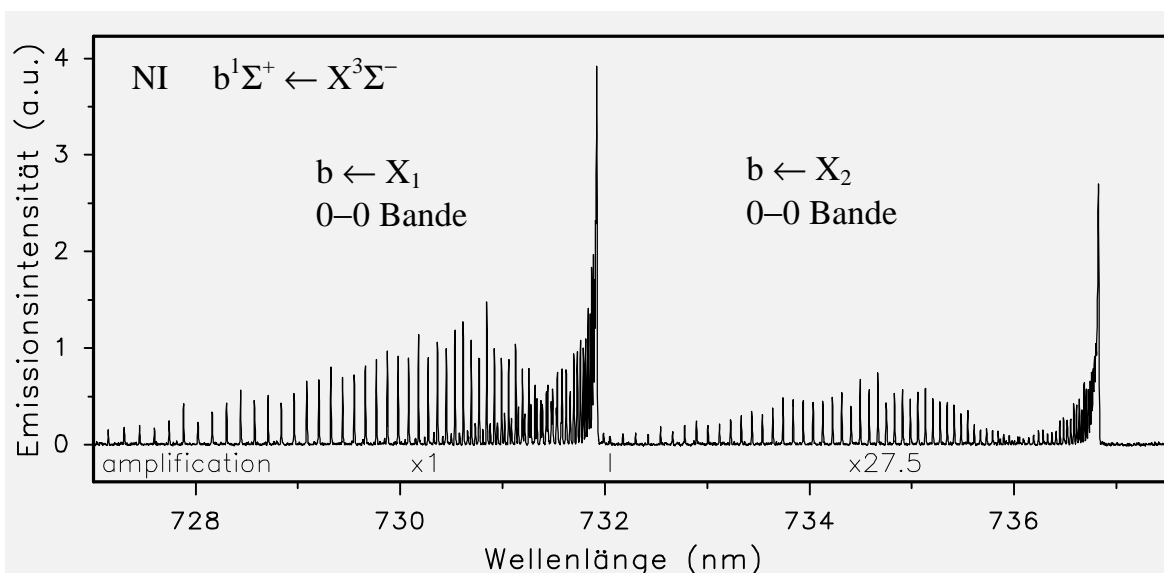


Abb. 25: Anregungsspektrum der 0–0 Bande des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von NI (Farbstoff Coumarin 700, Bandpassfilter WBP 750 ± 50 nm, spektrale Auflösung 0.1 cm^{-1})

Intensitätsverhältnisse der angegebene Verstärkungsfaktor zu berücksichtigen ist. Er resultiert aus der Tatsache, daß zur Vermeidung von Sättigungseffekten (Kap. 3.1), die das Intensitätsverhältnis der Banden von $b-X_1$ zu $b-X_2$ verfälscht hätten, neben einer verminderten Laserleistung der Laserstrahl zusätzlich durch Filter im Bereich beider Subbanden unterschiedlich stark geschwächt wurde. Von den sieben gemessenen Banden konnte nur die stärkste 0–0 Bande hochaufgelöst (0.04 cm^{-1}) gemessen werden, so daß in diesem Fall eine Rotationsanalyse (Zuordnung in Abb. 26) erfolgen konnte.

Die aus den Anregungsspektren der gemessenen Banden bestimmten Bandenköpfe sind in (Tab. 19) zusammengefaßt, wobei die Bandenköpfe des $^{\text{Q}}\text{P}$ -Zweiges jeweils angegeben sind. Aus diesen Daten wurden durch Fitten nach den Standardfor-

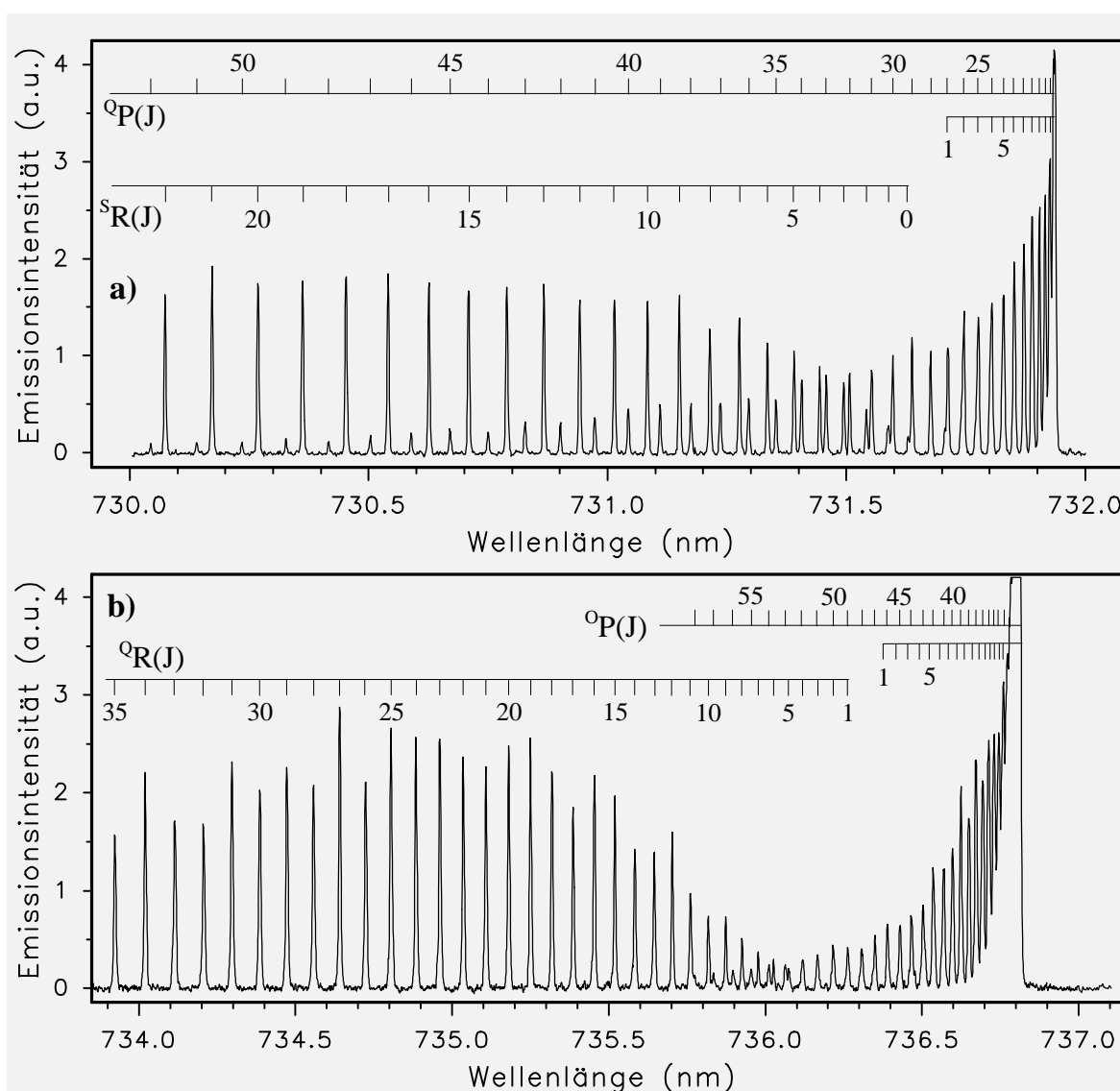


Abb. 26: Hochaufgelöste Anregungsspektren der 0–0 Bande des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von NI mit den beiden Übergangskomponenten $b0^+ \leftarrow X_10^+$ (a) und $b0^+ \leftarrow X_21$ (b) (Farbstoff Rhodamin 700, Bandpassfilter WBP $750 \pm 50 \text{ nm}$, spektrale Auflösung 0.04 cm^{-1})

$v'-v''$	ν_{vac}
0-0	13659.032(-4) ^a
0-1	13063.782(4)
1-0	14352.618(60)
1-1	13757.241(-59)
2-0	15037.941(-55)
2-1	14442.793(55)
2-2	13856.873(0)

Tab. 19: Lage der gemessenen Bandenköpfe der ^QP-Zweige des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von NI (Wellenzahlen in cm^{-1})

a die eingeklammerte Zahl gibt die Differenz von beobachtetem - berechnetem Wert auf der letzten Stelle an

meln für einen anharmonischen Oszillator (Gl. 1) die Schwingungskonstanten für die beiden Zustände $X^3\Sigma^-(X_10^+)$ und $b^1\Sigma^+(0^+)$ erhalten (Tab. 20). Da im Schwingungsfit die Bandenköpfe des ^QP-Zweiges eingesetzt wurden, T_e jedoch die elektronische Energie eines Zustands im Bandenursprung beschreibt, wurde der aus dem Fit erhaltene Wert T_e für den Zustand $b^1\Sigma^+$ um $+5.3 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert. Dieser Wert wurde für die 0–0 Bande aus dem Abstand zwischen dem Bandenkopf des ^QP-Zweiges und dem Bandenursprung ($\nu_{\text{Kopf}}^{\text{gemessen}} - \nu_0^{\text{berechnet}}$) bestimmt.

Die Rotationsanalyse der hochaufgelösten 0–0 Bande (Abb. 26) erfolgte als ein $^1\Sigma^+ \leftarrow ^3\Sigma^-$ Übergang, wobei die drei Spinkomponenten des Grundzustandes nach dem Hundschen Kopplungsfall a behandelt wurden. Der hierzu verwendete Formalismus einer zwei mal zwei Matrix (Gl. 31-36) wurde unter Verwendung von fünf Parametern (die Rotationskonstanten B_0'' und D_0'' , λ_0'' für die Spin-Spin-Aufspaltung sowie γ_0'' für die Spin-Rotations-Wechselwirkung) eingesetzt. Der angeregte Zustand $^1\Sigma^+$, $v' = 0$ wurde nach den Standardformeln des Modells eines

Parameter	$X^3\Sigma^-(X_10^+)$	$b^1\Sigma^+$
T_e	0	13615.7 ^a
ω_e	604.7(2) ^b	701.6(2)
$\omega_e x_e$	4.70(7)	4.04(7)
σ^c	0.08	
N^d	7	

Tab. 20: Schwingungskonstanten (Wellenzahlen in cm^{-1}) der Zustände X_10^+ und $b^1\Sigma^+$ von NI berechnet aus den bestimmten Lagen der Bandenköpfe (Werte aus Tab. 19)

a abgeschätzter Wert
b Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung des Wertes auf der letzten Stelle an
c Standardabweichung des Fits

nicht-starren Rotators (Gl. 3) mit den Rotationskonstanten B_0' und D_0' als Parameter gefittet. Das Ergebnis des Fits der vier Zweige mit 122 Linien und einer Standardabweichung von 0.02 cm^{-1} ist in (Tab. 21) zusammengefasst. Die Verwendung weiterer Parameter λ_D'' und γ_D'' zur Korrektur der Zentrifugaldehnungsterme führte zu keiner wesentlichen Verringerung der Standardabweichung, weswegen ihre Verwendung nicht sinnvoll erschien. Wurden sie dennoch benutzt, so änderten sich die Grundzustandsparameter, insbesondere γ_0'' beträchtlich in ihrem Wert, was eine Aussage über die Zuverlässigkeit des bestimmten Wertes dieser Konstante zulässt. So ist sie anscheinend aufgrund des Fehlens des $^{\text{Q}}\text{Q}$ -Zweiges und der begrenzten Genauigkeit bei der Messung der Linienpositionen nicht ausreichend bestimmt.

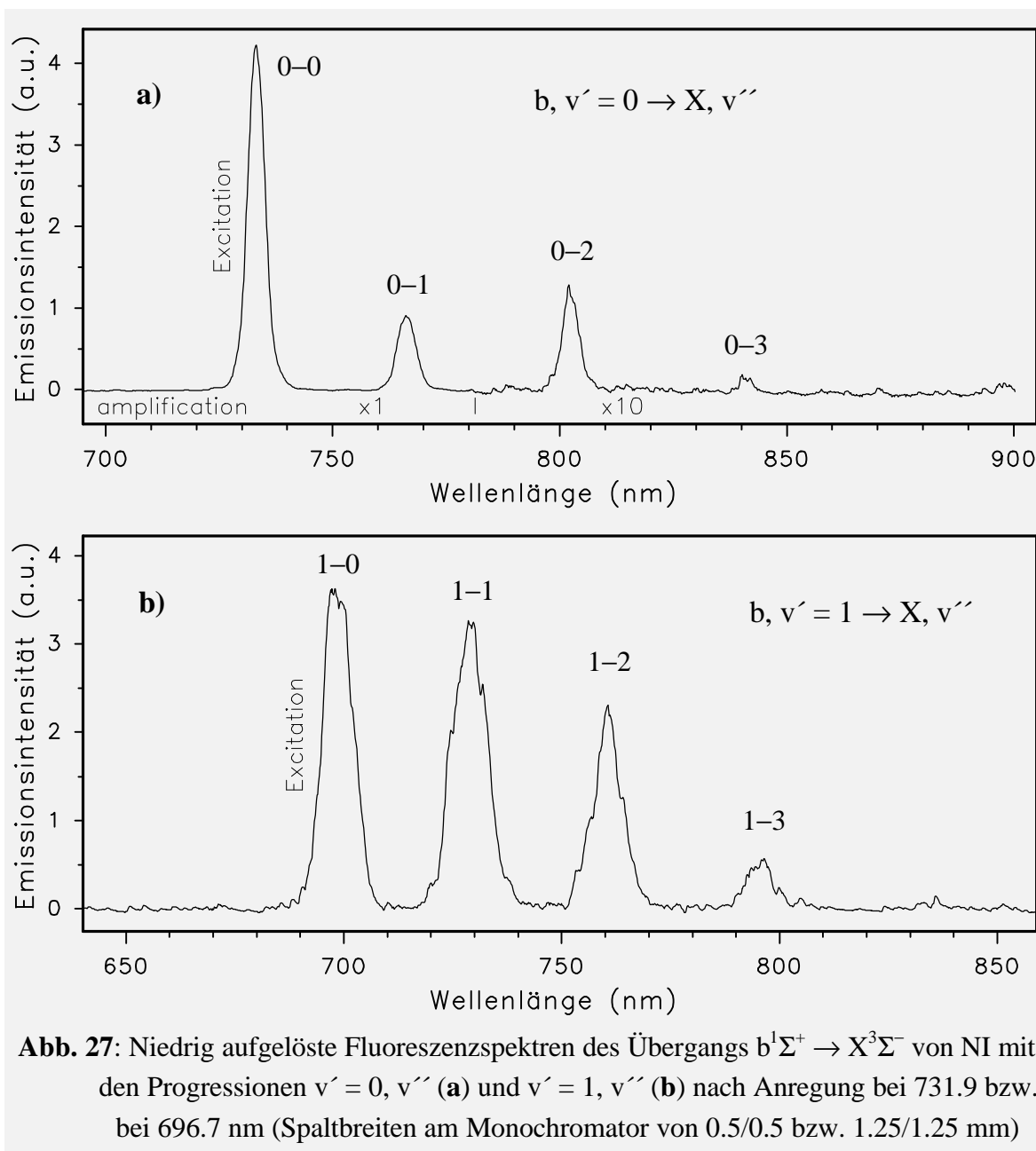
Die nach *Pekeris* und *Dunham* (Gl. 9, 10) über α_e und β_e berechneten Rotationskonstanten im Gleichgewichtszustand sind ebenfalls in (Tab. 21) angegeben.

Parameter	$X^3\Sigma^-$	$b^1\Sigma^+$
ν_0		13577.08(5) ^a
B_0	0.3444(1) ^a	0.3641(1)
$D_0, 10^7$	4.4(1)	3.9(1)
λ_0	44.01(2)	
$\gamma_0, 10^3$	-2.7(1)	
σ^b	0.02	
N^c	122	
T_e	0	13528.5
B_e	0.3460	0.3654
$\alpha_e^d 10^3$	3.17	2.64
$D_e^d 10^7$	4.5	4.0
$r_e (\text{Å})$	1.9653	1.9124

Tab. 21: Spektroskopische Konstanten (Wellenzahlen in cm^{-1}) aus der Rotationsanalyse der 0–0 Bande des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von NI und berechnete Gleichgewichtskonstanten

- a Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung des Wertes auf der letzten Stelle an
- b Standardabweichung des Fits
- c Anzahl der im Fit verwendeten Linien
- d berechnet nach den Formeln von *Pekeris* und *Dunham*

Neben den Anregungsspektren wurden auch niedrig aufgelöste Fluoreszenzspektren mit einem Monochromator zwischen Fluoreszenzzelle und Detektor gemessen. Dabei wurde die Bandenköpfe der 0–0 Bande bei 731.9 nm bzw. der 1–0 Bande bei 696.7 nm angeregt und die Bandenprogressionen $\nu' = 0, \nu''$ bzw. $\nu' = 1, \nu''$ gemessen. Die erhaltenen Fluoreszenzspektren (Abb. 27) bestätigen einerseits die in den Anregungsspektren getroffene Bandenzuordnung und zeigen anhand der Kürze der



Progressionen andererseits, daß Form und Lage der Potentialkurven bezüglich des Kernabstandes in beiden Zuständen nur wenig differieren können.

4.1.5.1 Kinetische Messungen zum Zustand $b^1\Sigma^+$ von NI

Zeitaufgelöste Messungen über das Abklingverhalten der Fluoreszenz aus den Schwingungszuständen $v = 0$ und 1 des Zustands $b^1\Sigma^+$ zeigten, daß die zur Erzeugung der Emission verwendeten Gase Helium, Argon, Stickstoff sowie Spuren von Jod im Strömungssystem keine oder nur sehr geringe Löscheigenschaften für den zu untersuchenden Zustand von NI zeigten. Um einen eventuell daraus resultierenden Einfluß auf die Lebensdaueremessung zu minimieren wurde mit kleinstmöglichen Flüssen gearbeitet, die gerade noch zu einer brauchbaren Emissionsintensität ausreichen. Außerdem wurde die Menge an Jod im Strömungssystem durch Kühlung des Iod-Vorratsbehälters in Eiswasser reduziert um dadurch ein Quenchen des Zustandes $b^1\Sigma^+$ von NI durch I_2 zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen sollte die gemessene Abklingzeit somit der Strahlungslebensdauer des Zustands entsprechen. Die gemessene Abklingkurve der Fluoreszenz des Schwingungsniveaus $v = 0$ ist in Abb. 28 dargestellt, wobei sich die Lebensdauer $\tau_{\text{rad}} = 10.7 \pm 0.5 \mu\text{s}$

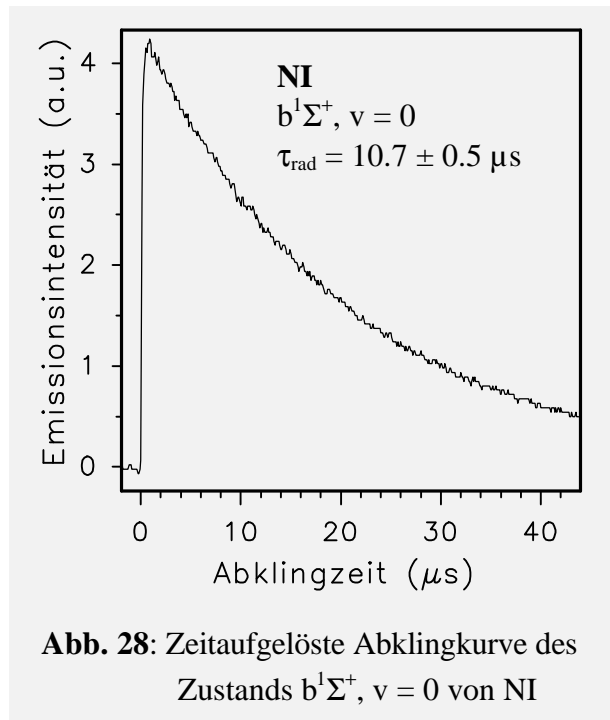


Abb. 28: Zeitaufgelöste Abklingkurve des Zustands $b^1\Sigma^+$, $v = 0$ von NI

ergeben hat. Für das Niveau $v = 1$ wurde eine geringfügig kürzere Strahlungslebensdauer von $10.2 \pm 0.5 \mu\text{s}$ gemessen.

Neben den Strahlungslebensdauern wurden auch die Löschgeschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen Gasen (Tab. 22) bestimmt, wobei diese für die meisten Gase aufgrund der geringen Löscheffekte nur qualitativ abgeschätzt werden konnten. Lediglich Kohlendioxid und insbesondere Wasserstoff erwiesen sich als so gute Löschmoleküle, daß ihre Löschgeschwindigkeitskonstanten quantitativ bestimmbar waren (Abb. 29), wobei sich für Kohlendioxid für k_q ein Wert von $135 \pm 5 \times 10^{-14}$

v	$\tau_{\text{rad}} (\mu\text{s})$	$k_q (10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$						
		Ar	He	N ₂	CO	H ₂	D ₂	CO ₂
0	10.7(5) ^a	≤ 3.2	≤ 3.3	≤ 4.5	≤ 5.6	764(13)	≤ 5.6	135(5)
1	10.2(5)	≤ 10						

Tab. 22: Strahlungslebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten verschiedener Gase für den Zustand $b^1\Sigma^+$, $v = 0, 1$ von NI

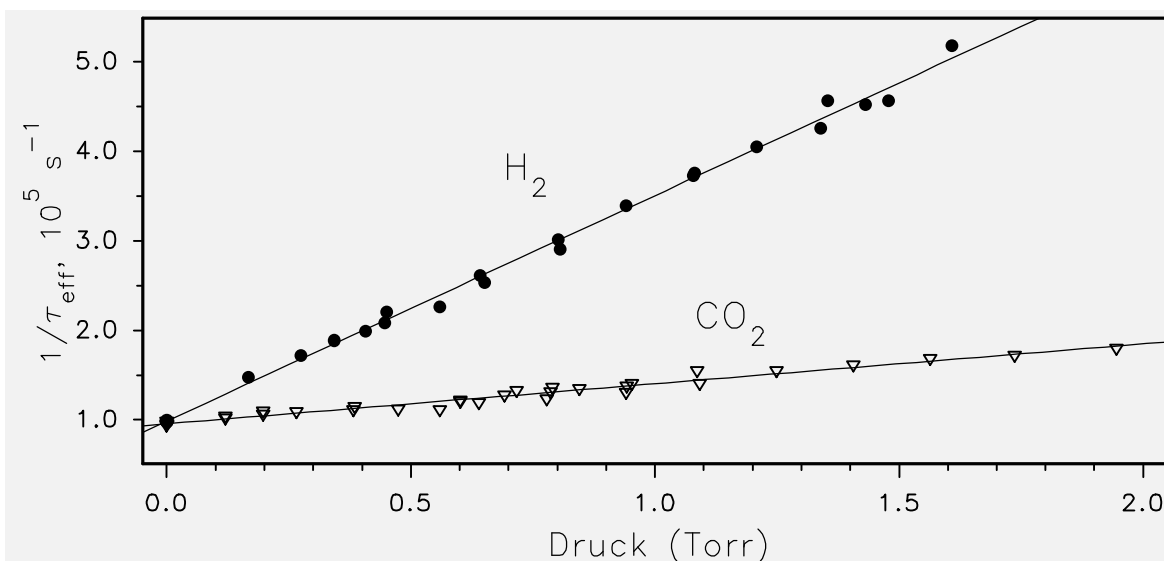


Abb. 29: Reziproke Abklingzeit der Fluoreszenz von NI, $b^1\Sigma^+$ in Abhängigkeit vom verwendeten Druck der Löschgase H_2 und CO_2 ; die Steigung der Geraden entspricht der jeweiligen Löschgeschwindigkeitskonstanten

$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ und für Wasserstoff der höchste Wert mit $764 \pm 13 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ ergab, während Deuterium im Gegensatz dazu nur geringe Löscheigenschaften zeigte.

4.1.5.2 Diskussion

Die Ergebnisse der ersten Untersuchung von NI in der Gasphase machen einen Vergleich mit den entsprechenden Ergebnissen aus Tieftemperaturmatritzen möglich (Tab. 23). Für den elektronischen Grundzustand $X^3\Sigma^-$ differieren die Schwingungsfrequenzen aufgrund der Matrixverschiebung um 5.3 cm^{-1} , während der Ursprung der 0–0 Bande für den Übergang $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ um fast 160 cm^{-1} verschoben ist. Auch die für den Zustand $b^1\Sigma^+$ gemessenen Lebensdauern zeigen eine, wenn auch

	LIF [diese Arbeit]	Matrix [69, 74]
$\nu (X^3\Sigma^-) [\text{cm}^{-1}]$	595.3	590
$\nu_0 (b^1\Sigma^+) [\text{cm}^{-1}]$	13577.08	13419
$\tau_{\text{rad}} (b^1\Sigma^+, \nu' = 0) [\mu\text{s}]$	10.7	8

Tab. 23: Vergleich von Ergebnissen der LIF-Messungen am NI in dieser Arbeit mit verfügbaren Literaturdaten aus Matrixmessungen

ziemlich geringe, Differenz aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen. Vergleicht man die in dieser Arbeit vom NI erhaltenen spektroskopischen Konstanten mit denen der leichteren Stickstoffhalogenverbindungen (Tab. 24), so wird der bisher schon erkennbare Trend beim Übergang zu den immer schwerer werdenden Molekülen auch für das NI fast ausnahmslos bestätigt. Lediglich der Wert für die

Spin-Rotation-Wechselwirkungskonstante γ_0 fällt aus der Reihe. Eine Extrapolation der Werte für NF, NCl und NBr würde einen etwa um den Faktor 30 größeren negativen Wert für den Grundzustand von NI erwarten lassen.

	NF [65]	NCl [67]	NBr [64, 72]	NI [diese Arbeit]
$X^3\Sigma^-$				
ω_e	1141.37	827.0	691.75	604.7
$\omega_e x_e$	8.99	5.1	4.72	4.70
B_0	1.19822	0.64685	0.4529	0.3444
λ_0	1.21	1.776	12.38	44.01
γ_0	-0.0048	-0.00715	-0.023	-0.0027
$b^1\Sigma^+$				
ν_{00}	18905.20	15038.94	14812	13577.1
ω_e	1197.49	935.6	785.5	701.6
$\omega_e x_e$	8.64	5.4	4.363	4.04
B_0	1.23046	0.68284	0.4782	0.3641

Tab. 24: Spektroskopische Konstanten (in cm^{-1}) der Zustände $X^3\Sigma^-$ und $b^1\Sigma^+$ der Stickstoffmonohalogenverbindungen

4.2 Dreiatomige Moleküle

Den Ausgangspunkt für den Einstieg mit LIF-Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten dreiatomigen Molekülen stellten die ersten FTIR-Messungen [23] an den bis dahin vollkommen unbekanntem Molekülen BiOH und BiOD dar, die in diesem Arbeitskreis durchgeführt wurden. Der Ursprung hierfür ging wiederum auf Chemilumineszenzmessungen am BiO [4] zurück, bei welchen neben den gesuchten Schwingungssequenzen vom Feinstrukturübergang $X_2^2\Pi_{3/2} \rightarrow X_1^2\Pi_{1/2}$ bei 7080 cm^{-1} und 6400 cm^{-1} neue Bandensysteme bei 6180 cm^{-1} und 5680 cm^{-1} entdeckt wurden. Bei dem intensiveren Bandensystem bei 6180 cm^{-1} schlossen sich zu beiden Seiten eine Reihe wesentlich schwächerer Subbanden mit Köpfen in den P-Zweigen an. Die Komplexität der beobachteten Bandenstrukturen schloß ein zweiatomiges Radikal als Verursacher der Emissionen mit hoher Wahrscheinlichkeit von vornherein aus. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen, bei denen Bismutdampf in einem Trägergasstrom aus Argon mit Wasserdampf und mit durch eine Mikrowellenentladung angeregtem Singulett-Sauerstoff reagierte, lag die Vermutung nahe, daß hier die Emissionen einer ganz neuen Spezies BiOH beobachtet wurden. Diese erste Annahme ließ sich durch mehrere Argumente stützen. Zum einen waren die Emissionen nur zu beobachten, wenn alle drei angegebenen Ausgangsverbindungen im Strömungssystem vorhanden waren. Desweiteren mußte die Verbindung wasserstoffhaltig sein, da zwei vergleichbare, jedoch in ihrer Lage leicht verschobene Bandensysteme meßbar waren, wenn anstatt Wasser D_2O zugegeben wurde. Die Stärke des Isotopenshifts der Schwingungsbanden zwischen BiOH und BiOD lag dabei mit 13.0 cm^{-1} genau im Bereich des berechneten Wertes von 13.1 cm^{-1} , wenn die OH/OD-Gruppe vereinfacht als ein Atom angesehen und damit die Isotopenbeziehung zweiatomiger Moleküle für die ν_3 -Schwingung (Streckschwingung BiOH/D) angewendet wurde. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Annahme, daß es sich bei der emittierenden Verbindung um BiOH bzw. BiOD handelte, bestand darin, daß die gefundenen Abstände der beobachteten zwei Banden mit 502.9 cm^{-1} (H_2O) bzw. 489.9 cm^{-1} (D_2O) sehr gut übereinstimmten mit den Schwingungsabständen des isoelektronischen BiF im elektronischen Grundzustand ($\Delta G_{1/2} = 506.3\text{ cm}^{-1}$ [86]).

Da in der Literatur keine Veröffentlichungen über Messungen am BiOH/BiOD zu finden waren und aufgrund des Fehlens von theoretischen Daten zu diesen Radikalen führten *Khandogin et al.* [15] ausgehend von den gemachten experimentellen Beobachtungen detaillierte „ab initio relativistische CI-Berechnungen“ für die tiefliegenden elektronischen Zustände der BiOH/HBiO-Isomeren unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen durch. Die daraus erhaltenen Ergebnisse mit Angaben über die spektroskopischen Konstanten und Übergangswahrschein-

lichkeiten ermöglichten einen Einstieg in eine genauere und systematische Erforschung der Struktur bzw. des Aufbaus von BiOH.

Ein wichtiges Ergebnis dieser theoretischen Arbeit besteht in der Feststellung, daß BiOH gegenüber HBiO das stabilere Isomere ist und die spektroskopische Natur

	BiF	BiOH
Geometrie	linear	gewinkelt
Grundzustand	$X^3\Sigma^-$	\tilde{X}^3A''
Grundzustand	$X_1 0^+$	$\tilde{X}_3 A'$
aufgespalten durch	$X_2 1^\pm$	$\tilde{X}_3 A'$
Spin-Bahn-Ww.		$\tilde{X}_3 A'$

Tab. 25: Korrelation der Grundzustände der isoelektronischen Radikale BiF und BiOH

seines Grundzustandes sehr gut mit der des isoelektronischen zweiatomigen BiF korreliert (Tab. 25). Der berechnete Abstand zwischen $\tilde{X}_2 A''$ (5213 cm^{-1}) und $\tilde{X}_3 A'$ (5243 cm^{-1}) von nur 30 cm^{-1} , die relativ langen Lebensdauern (37 ms bzw. 2.4 ms) der Zustände sowie die aus den Symmetrien der Zustände resultierenden Parallel- und Senkrechtbanden im Falle eines Überganges aus diesen Niveaus in den Grundzustand $\tilde{X}_1 A'$ führte zu der Zuordnung, daß es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bei den beiden beobachteten Bandensystemen um den parallelen und senkrechten Übergang zwischen den Multiplettkomponenten des aufgespaltenen Grundzustandes handeln mußte. Von einer absoluten Sicherheit bei der Richtigkeit dieser Zuordnung konnte man jedoch noch nicht sprechen, da es immer noch möglich war, daß die gemessenen Banden das Resultat von Übergängen zwischen irgendwelchen hochliegenden elektronischen Zuständen waren, die theoretisch noch nicht berechnet worden sind. Diese letzte Unsicherheit zu beseitigen war durch LIF-Messungen möglich, bei denen es gelänge, nach Anregung eines hochliegenden elektronischen Zustandes die Übergänge in zwei Multiplettkomponenten des Grundzustandes zu beobachten.

Das Ziel der LIF-Messungen bestand also darin, eine brauchbare Methode für die Erzeugung hoher Konzentrationen an BiOH im elektronischen Grundzustand zu finden, um dann mit Hilfe der theoretischen Informationen die tiefliegenden elektronischen Zustände von BiOH im Experiment zu untersuchen. Von ihnen sollten Anregungs- und Fluoreszenzspektren aufgenommen sowie kinetische Informationen über Lebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten mit den wichtigsten Quenchgasen erhalten werden. Alle am BiOH durchgeführten Messungen wurden ebenfalls für die isotopomere Verbindung BiOD vorgenommen, was neben einer größeren Sicherheit bei der Bandenzuordnung auch den Vorteil mit sich brachte, daß beim BiOD in der Regel mehr Banden zu sehen und damit auszuwerten waren.

Im nächsten Schritt wurden die für das BiOH/BiOD erfolgreich durchgeführten LIF-Messungen in analoger Weise systematisch auf BiSH, also mit Schwefel als das in der VI. Hauptgruppe auf Sauerstoff folgende Element, ausgedehnt. Dies bot sich an, da es sich bei weitergehenden FTIR-Messungen am BiOH/BiOD zeigte, daß sich durch Zugabe von H_2S anstatt von H_2O unter annähernd gleichen experimentel-

len Bedingungen die analogen, zu kleineren Wellenzahlen hin verschobenen Banden von BiSH und BiSD messen ließen.

In daran anschließenden FTIR-Messungen wurden die für BiOH/D und BiSH/D bereits gefundenen Übergänge zwischen den Multipllettkomponenten des Grundzustandes $\tilde{X}_2A'' / \tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ sowie die Emissionen des ersten elektronisch angeregten Zustandes in den Grundzustand $\tilde{a}_1A' / \tilde{a}_2A'' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ auch für die Verbindungen BiSeH/D und BiTeH/D gesucht. Bis auf BiTeH/D, bei denen die Übergänge innerhalb des aufgespaltenen Grundzustandes nicht beobachtet werden konnten, wurden von den anderen Radikalen jeweils alle Übergänge bei niedriger Auflösung gemessen.

4.2.1 Literaturübersicht

Über die in dieser Arbeit untersuchten Monohydroxide konnte in der Literatur außer der aus unserem Arbeitskreis stammenden ersten Abhandlung über das BiOH [23] und den daraufhin von *Khandogin et. al* [15] durchgeführten theoretischen Arbeit zu diesem Molekül keine andere Veröffentlichung gefunden werden. Generell ist der spektroskopische Wissensstand über dreiatomige Hydroxide in der Gasphase in der Literatur sehr gering. Lediglich für CuOH (CuOD) [87-89], für die Alkali-monohydroxide KOH [90], RbOH (RbOD) [91, 92] und CsOH [90, 92, 93] sowie für die Erdalkalimonohydroxide MgOH (MgOD) [94, 95], CaOH (CaOD) [94, 96-108], SrOH (SrOD) [101, 108-112] und BaOH (BaOD) [108, 113-116] sind zum Teil zahlreiche Untersuchungen über tiefliegende Elektronenzustände mittels hochauflösender Laserspektroskopie, Mikrowellenspektren oder Chemilumineszenzspektren aus FTIR-Messungen vorgenommen worden. Insbesondere das zum CaF isoelektronische CaOH (CaOD) wurde in seinen vier unteren Elektronenzuständen $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ und $C^2\Delta$ vor allem mit der Methode der Laserspektroskopie sehr intensiv untersucht, wobei Schwingungskopplungen, Spin-Bahn-Wechselwirkungen und *Renner-Teller-Effekte* diskutiert worden sind. Zusätzlich sind Arbeiten über CaSH [117-119] und SrSH [119], den nächst höheren Homologen, welche man bei Substitution von Sauerstoff gegen Schwefel erhält, zu finden.

Von CuOH (CuOD), dem einzigen bisher in der Gasphase spektroskopisch beobachteten Monohydroxid eines Übergangsmetalls, sind von *Jarman et al.* [87, 88] hochaufgelöste Anregungsspektren mit einem Farbstofflaser von den Bandensystemen $\tilde{A}^1A' - \tilde{X}^1A'$ im Roten bei 15900 cm^{-1} und $\tilde{B}^1A'' - \tilde{X}^1A'$ im Grünen bei 18400 cm^{-1} gemessen worden. Die Rotationsanalysen führten einerseits zu gut bestimmten Rotationskonstanten A, B und C, zeigten andererseits aber auch mehrere Störungen in den angeregten Elektronenzuständen auf. Desweiteren konnten die Strukturparameter bestimmt werden, welche die gewinkelte Molekülstruktur in diesen Zuständen bestätigen. Eine genauere Betrachtung über die Korrelation dieser

Zustände mit denen des isoelektronischen zweiatomigen CuF konnte von den Autoren aufgrund fehlender detaillierter theoretischer Berechnungen jedoch nicht vorgenommen werden.

Ein Teil der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse aus den LIF-Messungen am BiOH und BiOD ist in einer 1998 erschienenen Veröffentlichung [120] dargestellt.

4.2.2 Der elektronische Grundzustand und der Übergang $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$

Chemilumineszenzspektren des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ konnten für das BiOH/BiOD, BiSH/BiSD und BiSeH/BiSeD mit der FTIR-Methode gemessen werden, während dies für die beiden schwersten Homologen dieser Reihe, dem BiTeH/BiTeD, nicht gelang. Die Intensität des Signals war im Fall der beiden leichtesten Homologen BiOH/BiOD so groß, daß für das BiOH dieser Übergang hochaufgelöst gemessen wurde. Für die schwerere isotopomere Verbindung schien dies aufgrund der geringeren Abstände in der Subbandenstruktur und den damit verbundenen ausgeprägteren Überlagerungen nicht so sinnvoll, weswegen beim BiOD auf die Messung eines hochaufgelösten Emissionsspektrums verzichtet wurde.

4.2.2.1 Das BiOH und BiOD

Das mit einem im Vergleich zu einem Germaniumdetektor weniger empfindlichen, dafür aber weiter in den infraroten Bereich hinein einsetzbaren Indium-Antimonit-Detektor gemessene Übersichtsspektrum (Abb. 30) zeigt die $000-000$ und die $000-001$ Banden von BiOH und BiOD bei etwa 6200 bzw. 5700 cm^{-1} . Die bei diesen beiden Banden beobachtete Isotopieverschiebung bestätigt die getroffene Bandenzuordnung. Bei beiden Molekülen ist in der Mitte der $000-000$ Bande ein sehr intensives Signal zu erkennen, welches von mehreren erheblich schwächeren Subbanden mit jeweils annähernd äquidistanten Abständen zu beiden Seiten hin flankiert wird. Diese Subbanden wurden als $\Delta K_a = \pm 1$ einer Senkrechtbande identifiziert. Deren Abstände voneinander werden durch die Masse des H-Atoms bestimmt, wodurch sich die Verkleinerung der entsprechenden Abstände beim BiOD erklärt. Im Gegensatz zur 3_0^1 Bande liegt die 0_0^0 Bande in dem spektralen Bereich über 5900 cm^{-1} , so daß von letzterer Chemilumineszenzspektren mit dem empfindlicheren Germaniumdetektor gemessen werden konnten. Ein solches hochaufgelöstes Spektrum, ein zentraler Ausschnitt ist in Abb. 31 dargestellt, läßt die Rotationsstruktur der Subbanden, bestehend aus jeweils drei Zweigen P, Q und R mit Bandenköpfen in den P-Zweigen, bereits erkennen. Diese schwachen Subbanden entsprechen denen eines senkrechten Übergangs $A'-A''$ bzw. $A''-A'$ mit der Auswahlregel $\Delta K_a = \pm 1$, während das zentrale Bandensystem aus einer Überlagerung von Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ analog einem parallelen Übergang $A'-A'$ bzw. $A''-A''$ entspringt. Auf-

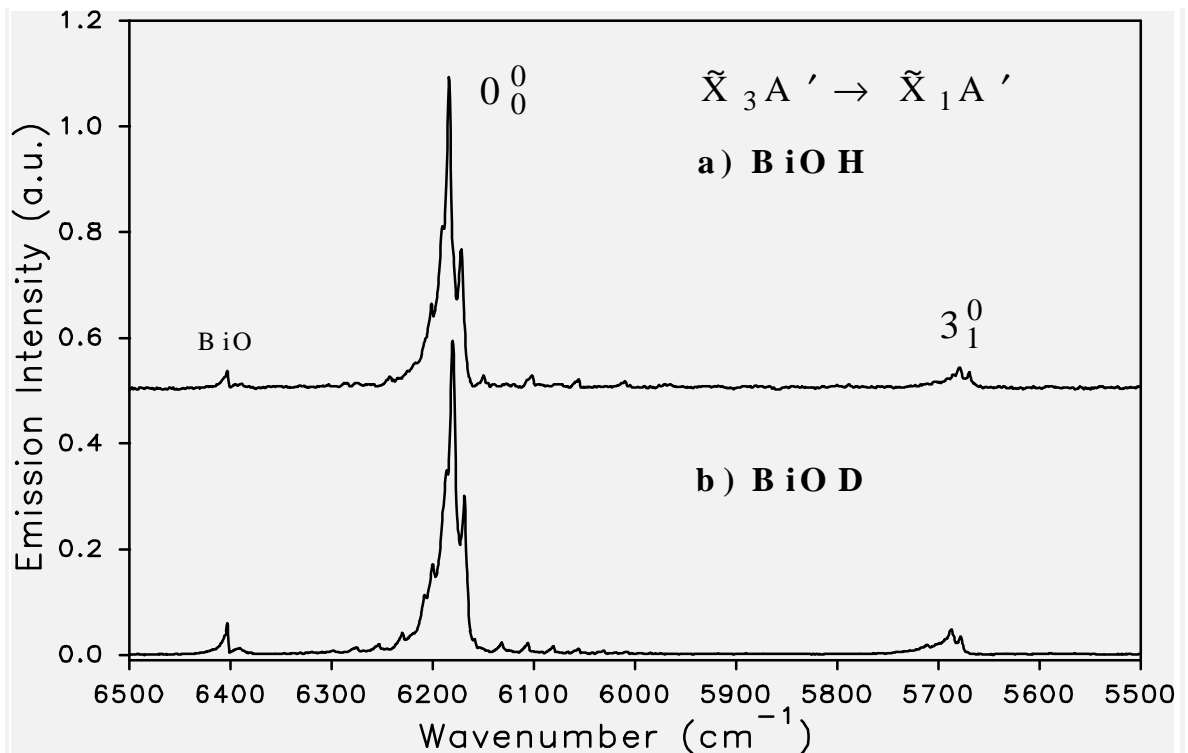


Abb. 30: FT-Übersichtsspektrum der Chemilumineszenz des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (a) und BiOD (b) gemessen mit einem InSb-Detektor

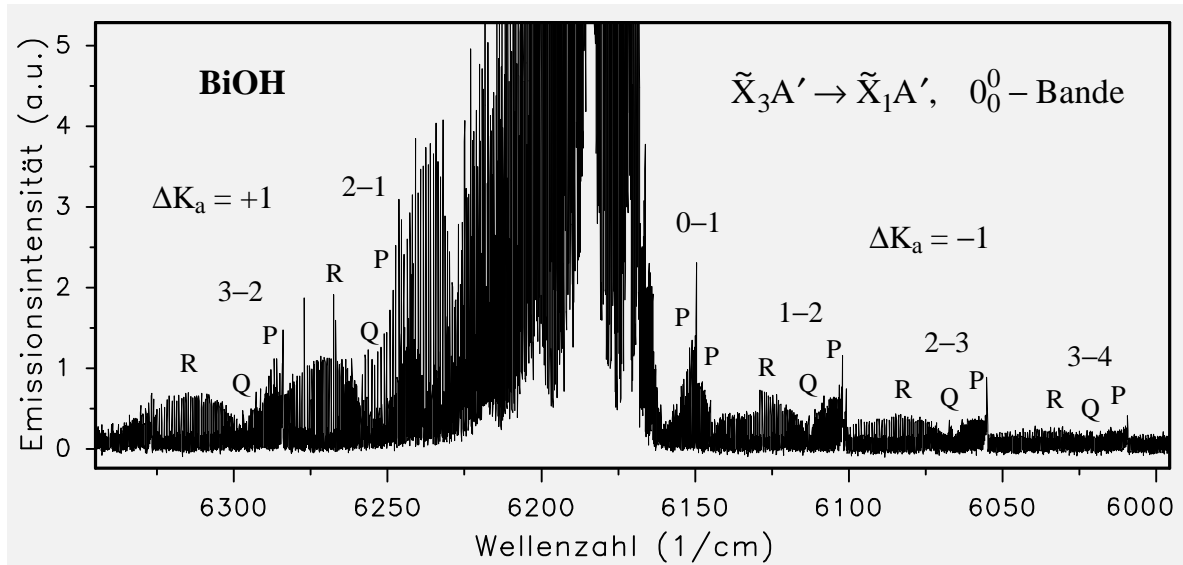


Abb. 31: Hochaufgelöstes Chemilumineszenzspektrum der 000–000 Bande von BiOH mit einer spektralen Auflösung von 0.02 cm^{-1}

grund der theoretischen Berechnungen von *Khandogin et al* [15], nach denen der Grundzustand in die drei Multiplettkomponenten \tilde{X}_1A' , \tilde{X}_2A'' und \tilde{X}_3A' aufgespalten ist und der energetische Abstand zwischen \tilde{X}_2A'' und \tilde{X}_3A' sehr gering sein soll, lag die Vermutung nahe, daß das beobachtete Spektrum den parallelen Übergang $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ und den senkrechten Übergang $\tilde{X}_2A'' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ zeigt. Später durchgeführte LIF-Messungen des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ von BiOH und BiOD (Kap. 4.2.4) führten jedoch zu dem Ergebnis, daß es sich bei dem hierbei beobachteten Anregungsspektrum (Abb. 55, S. 108), ebenfalls bestehend aus $\Delta K_a = 0$ und $\Delta K_a = \pm 1$ Subbanden, sehr wahrscheinlich um eine Hybridbande handelt. Da die Zustände \tilde{A}_1A' und \tilde{X}_1A' nach den theoretischen Berechnungen ihren Charakter miteinander mischen, spricht dies dafür, daß auch das Spektrum des Feinstrukturüberganges (Abb. 31) lediglich nur den parallelen elektronischen Übergang $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ in Form einer Hybridbande mit $\Delta K_a = 0, \pm 1$ zeigt. Eine Asymmetrieaufspaltung für $K_a > 0$ ist in den Subbanden 0–1, 1–2 (Abb. 32 a, b) und 2–1 an jeweils zwei Bandenköpfen in den P-Zweigen und einer Verdoppelung der Rotationslinien in den R-Zweigen für größere J-Werte deutlich zu erkennen. Für Übergänge zwischen K_a -Niveaus > 1 , z. B. bei der Subbande 3–2 (Abb. 32 c), läßt sich hingegen keine Asymmetrieverdoppelung mehr beobachten. Während das Zustandekommen der Asymmetrieverdoppelung in den Subbanden 1–2 und 2–1 aufgrund der Paritäten gut zu verstehen ist (Abb. 33), so unterliegt ein zweiter Bandenkopf im P-Zweig der 0–1 Subbande dem Paritätsverbot für elektrische Dipolstrahlung, für welche nur $+ \leftrightarrow -$ erlaubt ist. Sollte der zweite Bandenkopf tatsächlich zu diesem Übergang gehören, - was aufgrund der durchgeführten Rotationsanalysen, in denen sich dieser Zweig nicht mit den anderen zusammen

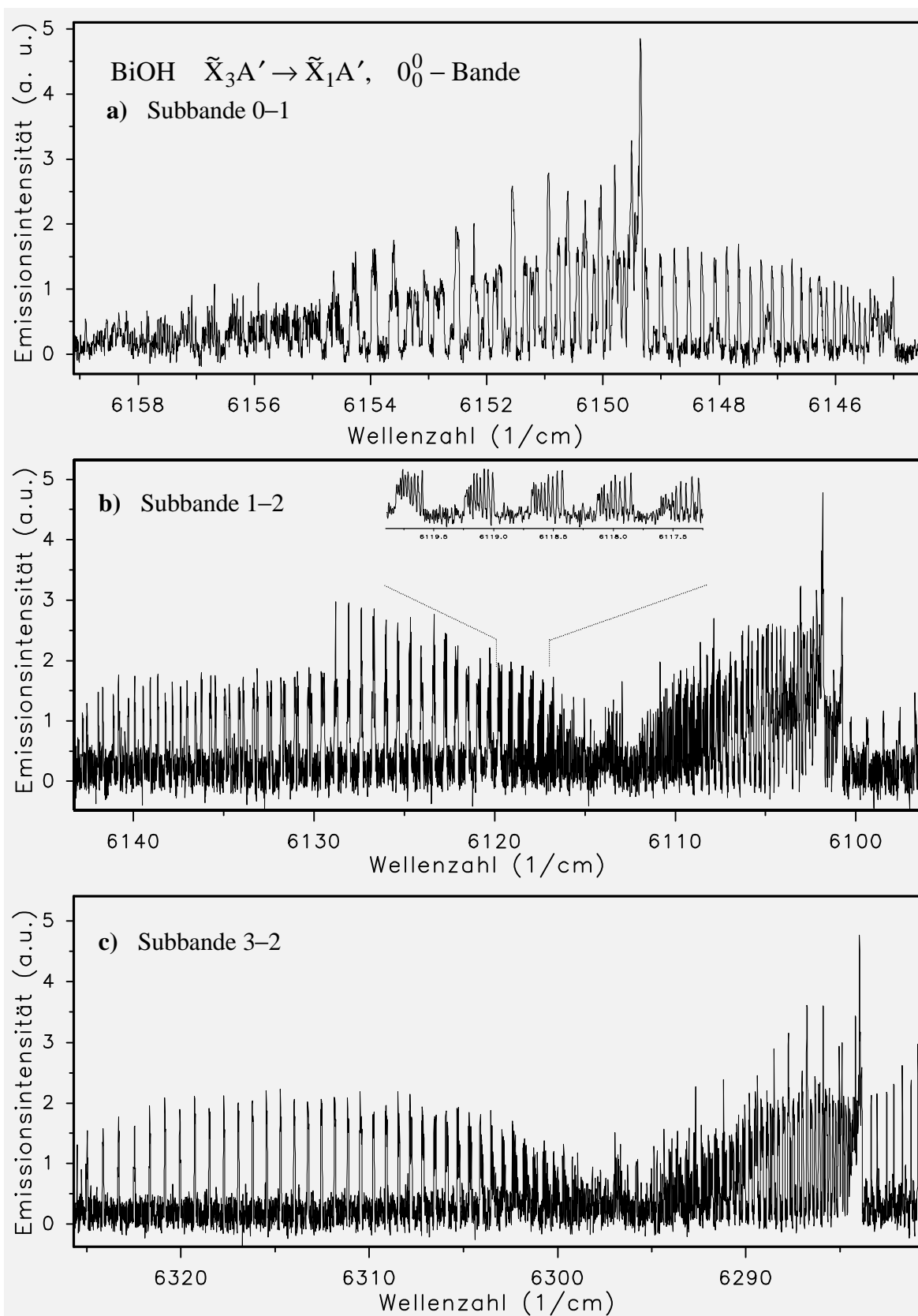
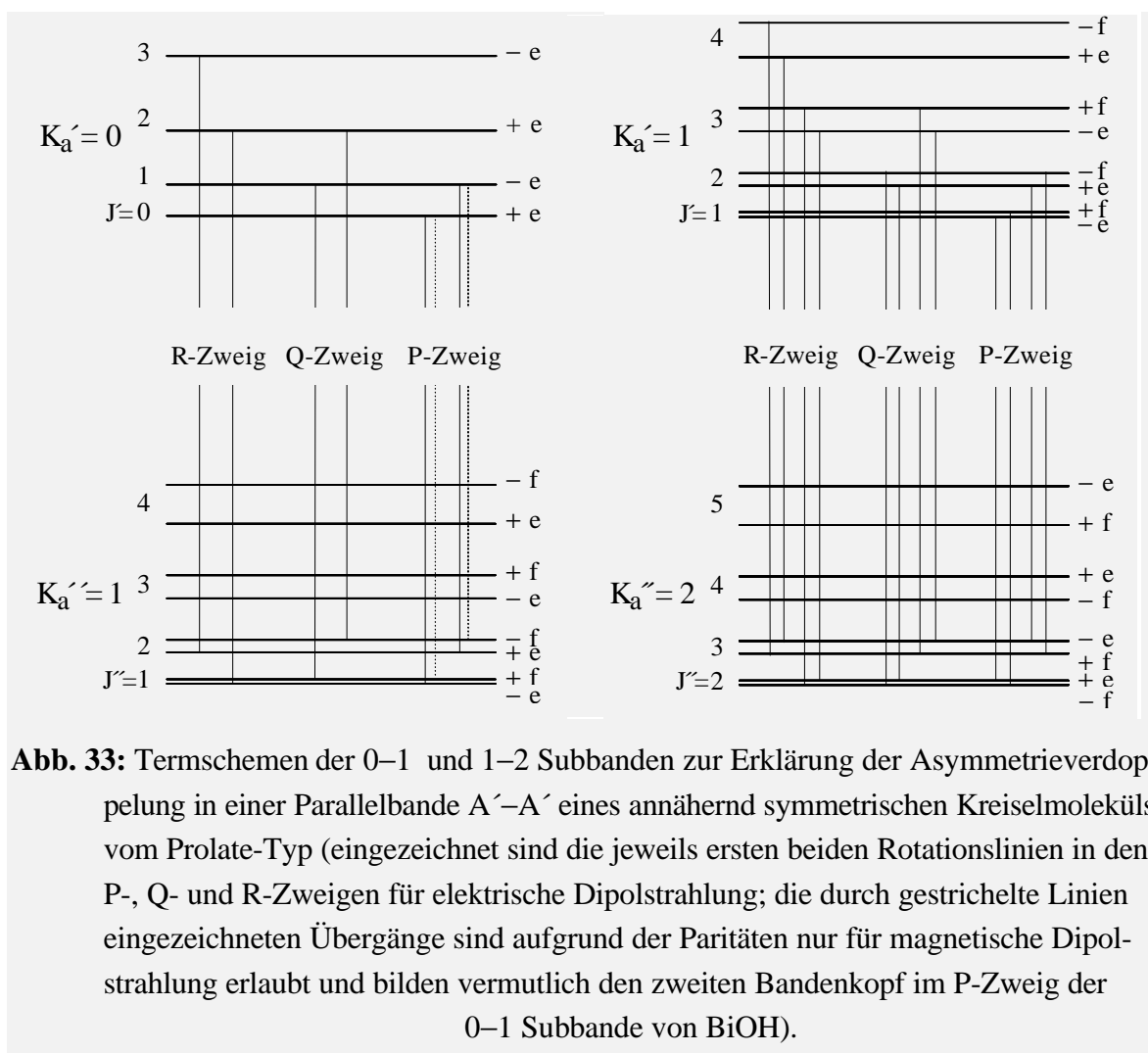


Abb. 32: Vergrößerte Ausschnitte aus dem hochaufgelösten Emissionsspektrum der beiden P-Zweige der 0-1 Subbande (**a**), der 1-2 Subbande (**b**) mit erkennbarer Asymmetrieverdoppelung in den P- und R-Zweigen und HFS-Aufspaltung für niedrige J-Linien, sowie der 3-2 Subbande (**c**) ohne erkennbare Asymmetrieverdoppelung



fitten ließ, fraglich ist -, so müßte es sich demnach um magnetische Dipolstrahlung handeln (Abb. 33).

Ein weiteres typisches Merkmal in hochaufgelösten Rotationsspektren von bismuthaltigen Molekülen ist das Auftreten von Hyperfeinstruktur (HFS). Analog zum isoelektronischen BiF, wo im Feinstrukturspektrum des Übergangs $\tilde{X}_2 1 \rightarrow \tilde{X}_1 0^+$ Rotationslinien mit kleinem J aufgrund des Kernspins $I = 9/2$ von Bismut in jeweils 10 Hyperfeinstrukturlinien aufgespalten sind, findet sich dies auch für entsprechend niedrige Rotationszustände in den Subbanden des BiOH. Für die Subbande 1–2 (Abb. 32 b) ist ein Ausschnitt vergrößert dargestellt, in welchem die „Pakete“ von jeweils 10 Linien besonders gut zu erkennen sind. Der zentrale Teil der Hybridbande (Abb. 34), welcher die dicht beieinanderliegenden Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ zeigt, weist für die Subbande 1–1 ebenfalls zwei Bandenköpfe als Folge der Asymmetrieverdoppelung für $K_a > 0$ auf. Wie auch in den senkrechten Banden ist nur für Niveaus mit $K = 1$ diese Asymmetrieverdoppelung so stark ausgeprägt, daß sie in den Spektren beobachtet werden kann. Die hohe Intensität des Bandensystems bei 6182 cm^{-1} resultiert wahrscheinlich aus der Überlagerung von Rotationslinien der R-Zweige mehrerer Subbanden mit $\Delta K_a = 0$.

Die Rotationsanalyse des hochaufgelösten Emissionsspektrums von BiOH (Abb. 31) mit einem Programm für asymmetrische Rotoren, welches von *Fink* und *Ramsay* [121] zur Analyse von HO₂ bereits eingesetzt wurde, ermöglichte das Fitten von 23 Parametern mit einem Datensatz von 431 Linien aus P- und R-Zweigen der Subbanden 1–2, 2–3, 2–1, 3–2 und 4–3 mit einer Standardabweichung von 0.004 cm⁻¹. Die Subbande 3–4 sowie Linien aus den beiden P-Zweigen der Subbande 0–1 ließen sich hingegen nicht in den Fit miteinbeziehen. Als Folge der Hyperfeinaufspaltung der Rotationslinien wurde der Mittelwert zwischen den aufgespaltenen Linien eingesetzt. Die erhaltenen Molekülparameter (Tab. 26) zeigen, daß einige Molekülkonstanten nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden konnten, so daß ein umfangreicherer Datensatz mit Rotationslinien aus weiteren Subbanden wünschenswert wäre. Die Ergebnisse der Rotationsanalyse wurde mit einem Simulationsprogramm [122] unter Verwendung der Konstanten aus (Tab. 26) überprüft. Vergleicht man die erhaltenen simulierten Spektren (Abb. 35 a) und (Abb. 35 b) mit den experimentellen Spektren (Abb. 31) bzw. (Abb. 34), so läßt sich eine in diesem Stadium der Analyse befriedigende qualitative Übereinstimmung feststellen. Die Asymmetrieverdoppelung in den P-Köpfen der Subbanden 2–1 und 1–2 läßt sich gut erkennen und auch der zweite Bandenkopf im P-Zweig der Subbande 0–1 ist wiederzufinden. Damit kann bestätigt werden, daß beide Zweige zur Subbande 0–1 desselben Übergangs gehören und eine der beiden Banden magnetische Dipolstrahlung darstellen muß. Da das Simulationsprogramm jedoch für Rotations-Vibrations-Spektren geschrieben wurde, berücksichtigt es nicht die für elektronische Übergänge geltenden Auswahlregeln. Somit kann auch nicht eindeutig geklärt werden, welche der beiden Banden magnetischer Dipolstrahlung entspricht.

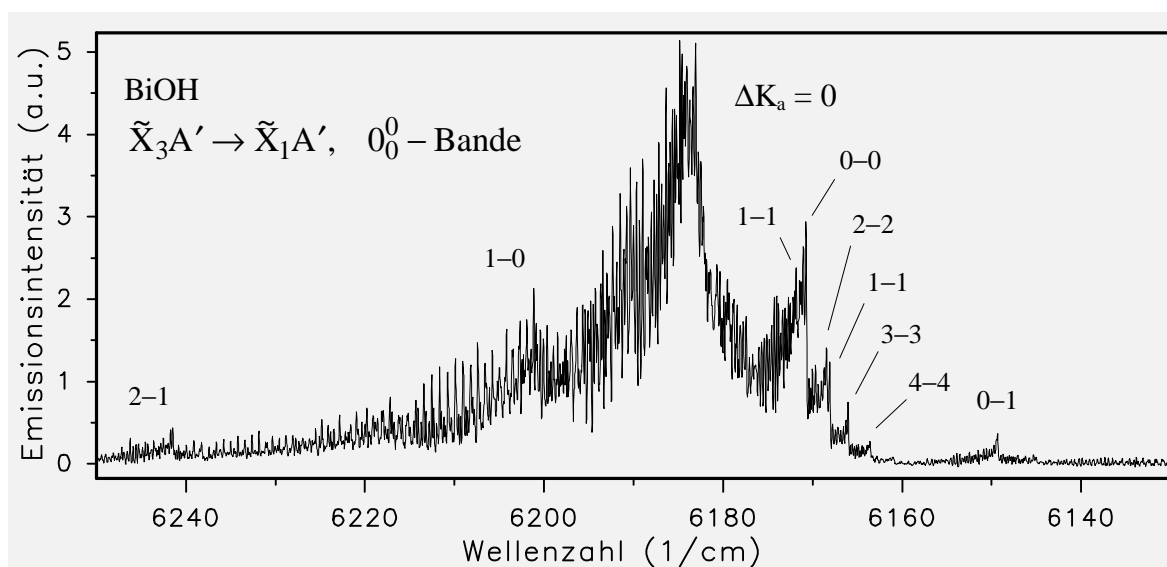


Abb. 34: Ausschnitt aus einem mit mittlerer spektraler Auflösung (0.10 cm⁻¹) gemessenen Emissionsspektrum mit der parallelen Subbandenstruktur $\Delta K_a = 0$ der 000–000 Hybridbande des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH

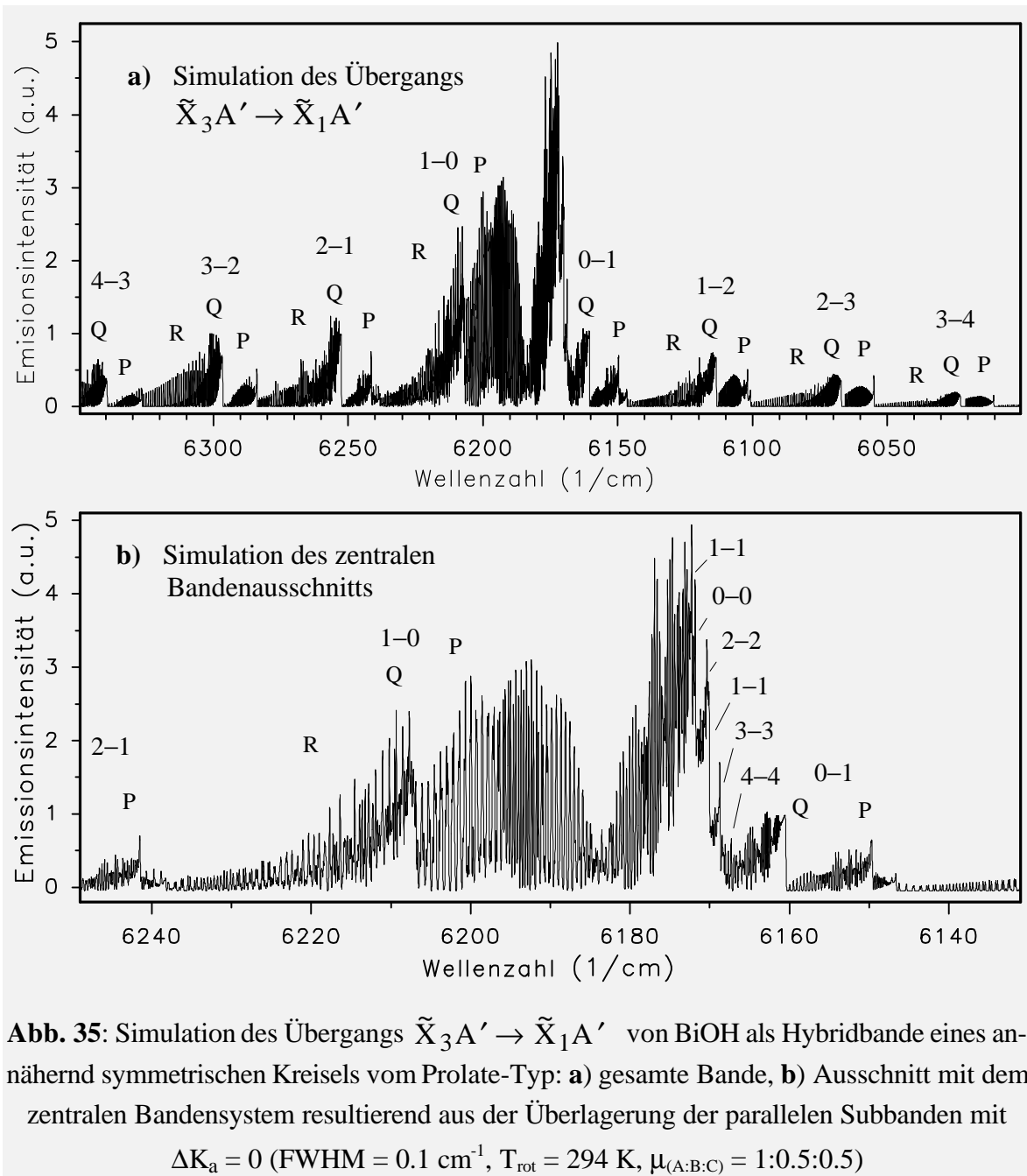
Konstante	\tilde{X}_1A'	\tilde{X}_3A'
v_0	0	6183.9695(9)
A	23.8094(4)	23.3397(2)
B	0.23706(4)	0.24033(2)
C	0.23267(4)	0.23845(2)
$D_N, 10^{-7}$	1.84(2)	1.65(2)
$D_{NK}, 10^{-5}$	1.94(11)	2.15(5)
$D_K, 10^{-2}$	3.740(3)	2.025(1)
$\delta_N, 10^{-8}$	5.5(4)	-4.9(3)
$\delta_K, 10^{-4}$	5.2(2)	4.67(10)
$H_{KN}, 10^{-8}$	7(9)	-5(3)
$h_{NK}, 10^{-8}$	5.2(4)	3.4(3)
$h_K, 10^{-6}$	9.1(7)	5.6(2)

Tab. 26: Rotationskonstanten (in cm^{-1}) der Zustände \tilde{X}_1A' und \tilde{X}_3A' für BiOH

Die auffälligsten Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment stellen jedoch die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Zweige innerhalb einer Subbande dar. So sind die Q-Zweige in den Subbanden mit $\Delta K_a = \pm 1$ im Vergleich zu den P-Zweigen im Experiment wesentlich weniger intensiv. Im zentralen Teil der Hybridbande, dessen hohe Intensität aus der Überlagerung der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ resultiert, ist hingegen die Intensität der überlagerten R-Zweige im Experiment um ein Vielfaches größer als in der Simulation. Auch hierfür ist die Ursache im Simulationsprogramm selber begründet, welches keine den *Hönl-London-Faktoren* entsprechenden Faktoren zur Intensitätsberechnung der einzelnen Zweige bei elektronischen Übergängen berücksichtigt. Lediglich das Intensitätsverhältnis zwischen parallel und senkrechtem Bandensystem kann durch die Wahl des Größenverhält-

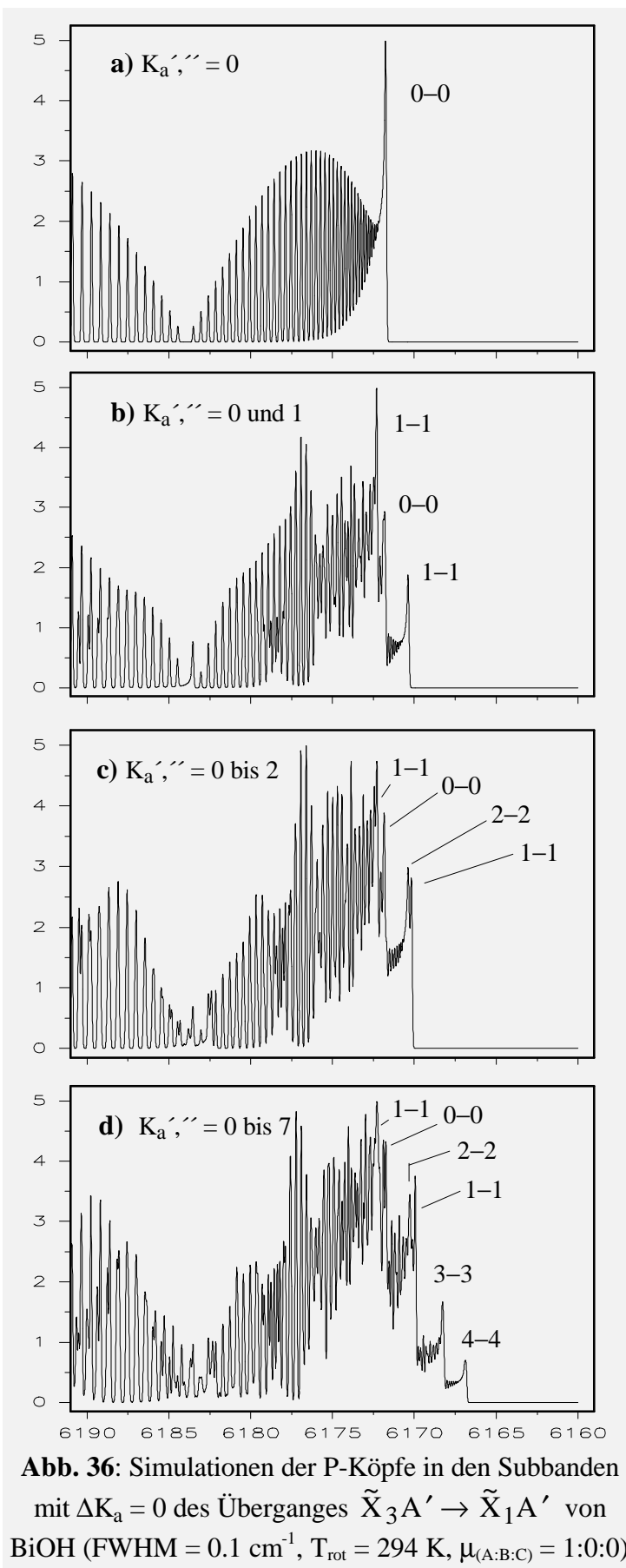
$K_a' - K_a''$	$\nu_{\text{exp.}}$ (Abb. 34)	ν_{sim} (Abb. 35 b)
2-1	6241.4	6241.4
1-0	6201.1	6207.5
0-0	6170.7	6172.3
2-2	6168.7	6171.7
1-1	6168.1	6169.9
3-3	6166.0	6168.3
4-4	6163.5	6166.8
0-1	6149.3	6149.6

Tab. 27: Vergleich der experimentellen und simulierten Bandenköpfe (Wellenzahlen in cm^{-1}) in den P-Zweigen der Subbanden in (Abb. 34) und (Abb. 35 b)



nises der Dipolmomente entlang den Achsen A, B und C angepaßt werden.

Den größten Fortschritt brachte die Simulation jedoch in der Zuordnung der dicht beieinander liegenden Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ (Abb. 36). Neben den beiden aufgrund der Asymmetrieverdoppelung auftretenden P-Bandenköpfen der Subbande 1-1 ist zu erkennen, daß die Parallelbande bei der Subbande 4-4 umkippt, so daß die Subbanden mit $K_a > 4$ wieder bei größeren Wellenzahlen und damit unter den anderen Subbanden liegen (Abb. 36 d). Doch auch wenn die simulierte Bandenstruktur der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ mit der experimentell gefundenen viele Übereinstimmungen zeigt, so ist die getroffene Zuordnung bei den Subbanden mit Vorsicht zu betrachten. Da im Rotationsfit des hochaufgelösten Emissionsspektrums zur Bestimmung der Konstanten nur Senk-



rechtbanden berücksichtigt werden konnten, ist die Simulation von Parallelbanden aus diesen Ergebnissen mit einer hohen Unsicherheit verbunden, wie die großen Differenzen in den Lagen der gemessenen zu den simulierten Bandenköpfen in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ (Tab. 27) verdeutlichen. Auch die Tatsache, daß sich nicht alle Subbanden mit $\Delta K_a = \pm 1$ in den Rotationsfit miteinbeziehen lassen, kann nicht ohne weiteres verstanden werden. Eine mögliche Erklärung kann hier die Annahme einer vorliegenden Störung sein, die eventuell von der dritten, nicht beobachteten Multipllettkomponente \tilde{X}_2A'' ausgeht. Gestützt wird diese Vermutung von Ergebnissen der Analyse des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$, wo der Zustand \tilde{a}_1A' durch den ebenfalls nicht beobachteten Zustand \tilde{a}_2A'' eine Renner-Teller-Störung zu erfahren scheint (Kap. 4.2.3.1). Ob dies ebenfalls im aufgespaltenen elektronischen Grundzustand von BiOH eine Rolle spielt, kann zur Zeit zumindest nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

4.2.2.2 Das BiSH und BiSD

Das beim BiOH beobachtete Bandensystem des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ konnte mit vergleichbarer Struktur ebenfalls für die Moleküle BiSH/BiSD und BiSeH/BiSeD beobachtet werden. Da die Lage dieses Übergangs bei den schwereren Homologen gegenüber dem BiOH um etwa 130 cm^{-1} bzw. 300 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, liegen sie damit genau in dem spektralen Bereich, in dem die Empfindlichkeitskurve des Germaniumdetektors steil abfällt. Von daher konnten keine mit dem BiOH vergleichbar empfindlichen Spektren des Feinstrukturübergangs gemessen werden. Das Spektrum mit dem besten Signal/Rauschverhältnis konnte bei den höheren Homologen von der 000–000 Bande des BiSD (Abb. 37) erhalten werden, in welchem 13 Bandenköpfe der Subbanden mit $\Delta K_a = \pm 1$ bestimmt werden konnten (Tab. 28). Aus diesen Daten konnten durch Fitten nach dem vereinfachten Modell eines symmetrischen Rotors Näherungswerte für A_{eff} und D_K von beiden Zuständen erhalten werden (Tab. 29).

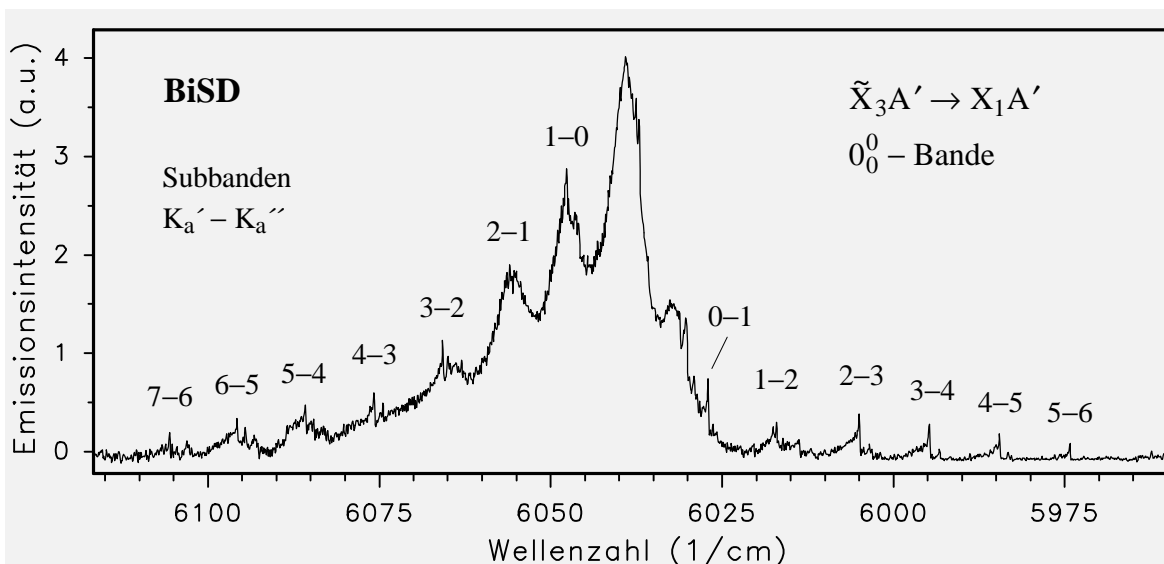


Abb. 37: NIR-Chemilumineszenzspektrum der 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSD mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1}

$K_a' - K_a''$	Bandenkopf	$K_a' - K_a''$	Bandenkopf
1–0	6047.56	0–1	6026.94
2–1	6055.83	1–2	6016.92
3–2	6065.61	2–3	6004.89
4–3	6075.73	3–4	5994.64
5–4	6085.71	4–5	5984.46
6–5	6095.69	5–6	5974.14
7–6	6105.54	6–7	5962.18

Tab. 28: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden der 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSD

Konstante	\tilde{X}_1A'	\tilde{X}_3A'
ν_0	0	6033.19
A_{eff}	5.72	5.90
D_k	-0.0019	-0.0057

Tab. 29: Spektroskopische Konstanten (in cm^{-1}) der Zustände \tilde{X}_1A' und \tilde{X}_3A' für BiSD

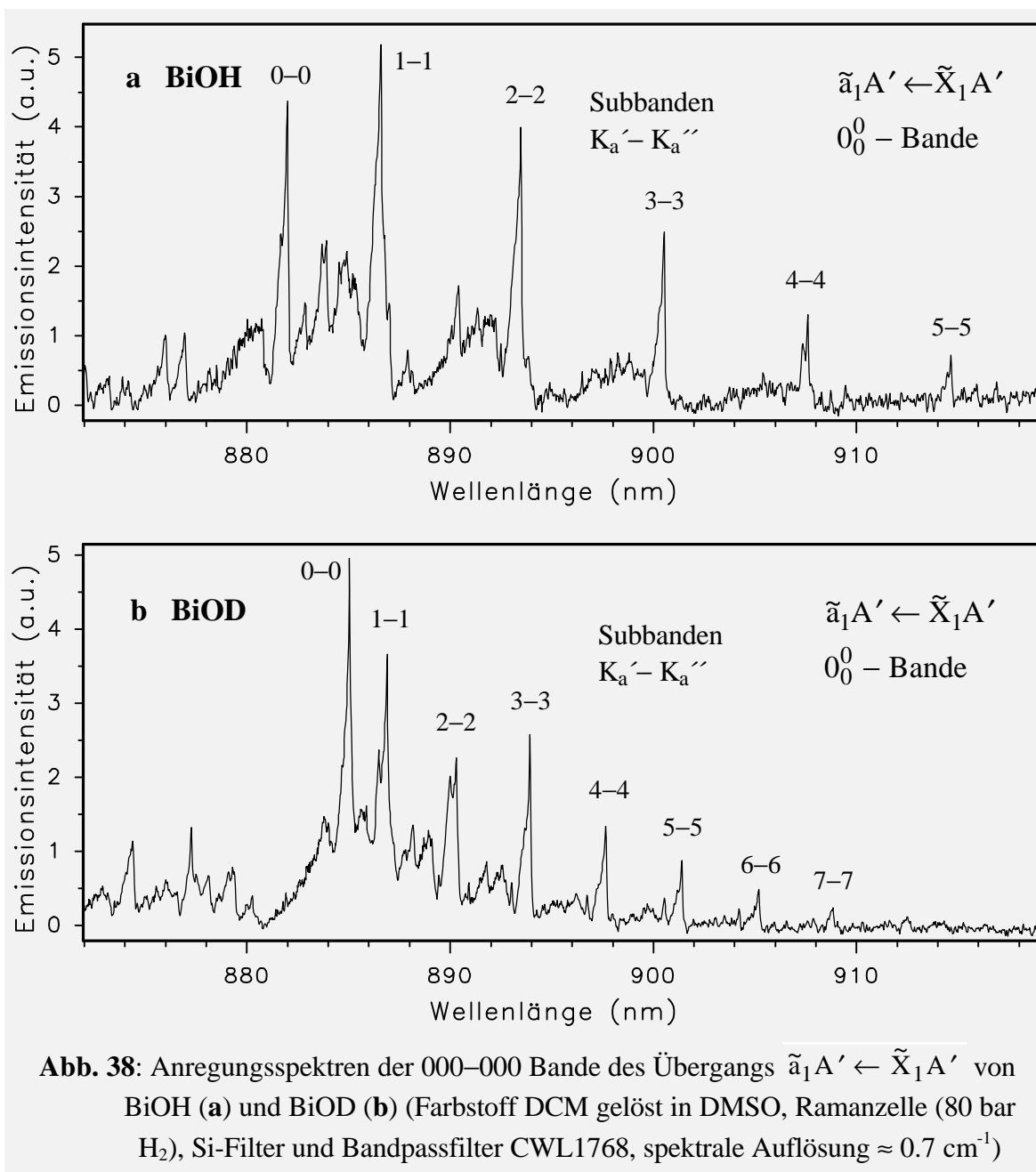
4.2.3 Der erste angeregte Elektronenzustand \tilde{a}_1A'

Nach den theoretischen Berechnungen zum BiOH [15] folgen dem aufgespaltenen Grundzustand die Zustände \tilde{a}_1A' und \tilde{a}_2A'' , von denen nur der erste in Spektren des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_1A'$ beobachtet werden konnte. Durch Messung von Anregungsspektren nach der LIF-Methode gelang dies für die Moleküle BiOH/BiOD und BiSH/BiSD, wobei für das BiOH die Lebensdauer des Zustandes abgeschätzt werden konnte. Durch Messungen von Emissionsspektren nach der FTIR-Methode konnte der Übergang $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ auch für das BiSeH/BiSeD und das BiTeH/BiTeD und damit für alle acht untersuchten Verbindungen beobachtet werden.

4.2.3.1 Das BiOH und BiOD

4.2.3.1.1 LIF-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiOH/BiOD

Die Anregungsspektren der 000–000 Bande des Überganges $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ für BiOH und BiOD im Bereich von 875–915 nm sind in Abb. 38 dargestellt. Neben der 000–000 Bande ließen sich ebenfalls die Anregungsspektren der 001–000 Bande für BiOH und BiOD zwischen 840 nm und 875 nm messen (Abb. 39 zeigt die Bande für BiOH), für BiOD gelang dies jedoch nur mit einem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis. Der Versuch, für den Übergang $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ die 0–1 und eventuell auch die 1–1 Banden der ν_3 -Schwingung im Bereich von 915–955 nm zu finden, scheiterte sowohl für BiOH wie auch für BiOD.



Alle gemessenen Banden des parallelen Überganges $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ zeigen blau abgeschattierte Subbanden mit $\Delta K_a = 0$. Die Subbanden der 000–000 Bande lassen in den mit höherer Auflösung gemessenen Rotationsspektren vom BiOH (Abb. 40) und BiOD (Abb. 41) die Köpfe in den P-Zweigen gut erkennen. Die ermittelten Wellenzahlen dieser Bandenköpfe sind in (Tab. 30) zusammengefasst. Die Rotationsstruktur der Subbanden beim BiOH zeigt für $K = 0$ und $K > 1$ entsprechend einem ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ -Übergang einen P- und einen R-Zweig. Eine erkennbare K-Aufspaltung für Niveaus mit $K > 0$ ist nur für $K = 1$, also für die Subbande 1–1 zu beobachten (Abb. 40), wodurch sich zwei R- und zwei P-Zweige ergeben. Dies erklärt einen der beiden zusätzlichen Bandenköpfe in der Subbande 1–1.

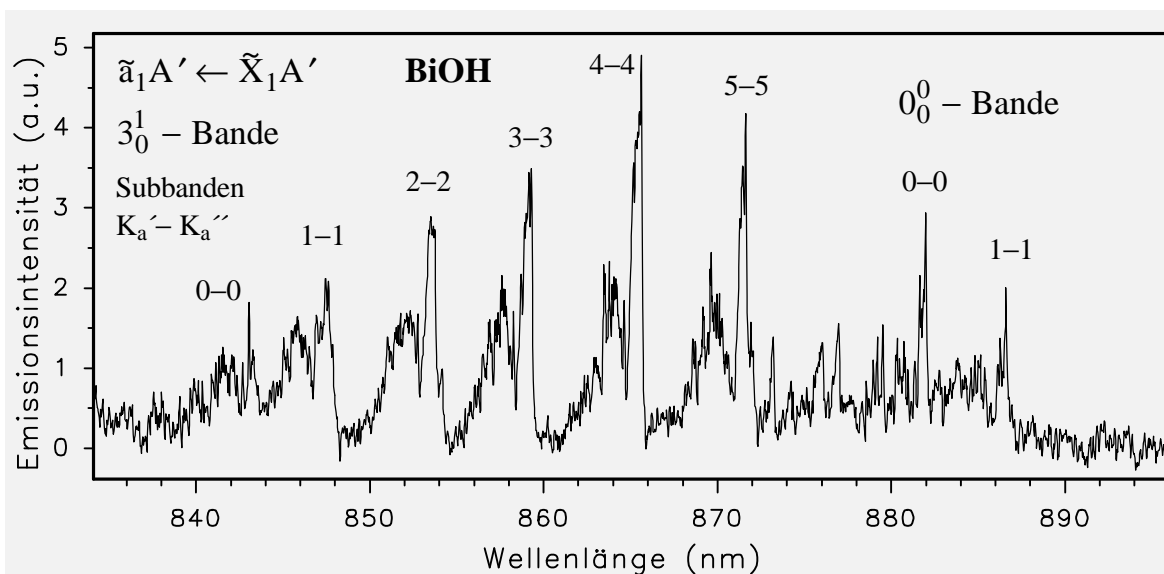


Abb. 39: Anregungsspektrum der 001–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (Farbstoff Rhodamin 101, Ramanzelle (H_2 , 80 bar), Si-Filter, spektrale Auflösung $\approx 0.7 \text{ cm}^{-1}$)

Während der Q-Zweig in der 0–0 Subbande jeweils nicht zu erkennen ist, so tritt er in der 1–1 Subbande bereits deutlich sichtbar auf und steigt bis zur 3–3 Subbande in seiner Intensität relativ zu den jeweiligen P- und R-Zweigen an. Die geringe Intensität der Q-Zweige steht im Einklang mit der zu erwartenden Rotationsstruktur für ein Molekül, dessen Aufbau nur geringfügig von einem linearem Molekül differiert. Bis auf die Subbande 0–0 zeigen alle anderen Subbanden sowohl für BiOH als auch für BiOD zusätzliche Bandenköpfe, für deren Herkunft es zwei Möglichkeiten

$K_a' - K_a''$	000–000		001–000	
	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD
0–0	11334.73	11295.71	11850.04	11801.64
1–1	11276.03	11272.06	11790.95	11779.0 ^a
2–2	11189.29	11229.14	11709.83	11736.3 ^a
3–3	11102.17	11183.99	11634.12	11689.03
4–4	11015.45	11137.1 ^a	11548.99	11649.07
5–5	10930.27	11090.9 ^a	11469.60	11605.22
6–6	10847.5 ^a	11044.8 ^a		11560.58
7–7		11000.1 ^a		11519.91
8–8		10954.4 ^a		11476.73
9–9				11433.1 ^a
10–10				11396.1 ^a
11–11				11356.7 ^a

Tab. 30: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für den Übergang $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH und BiOD

^a Daten aus Spektren mit niedriger Auflösung ($\approx 0.7 \text{ cm}^{-1}$)

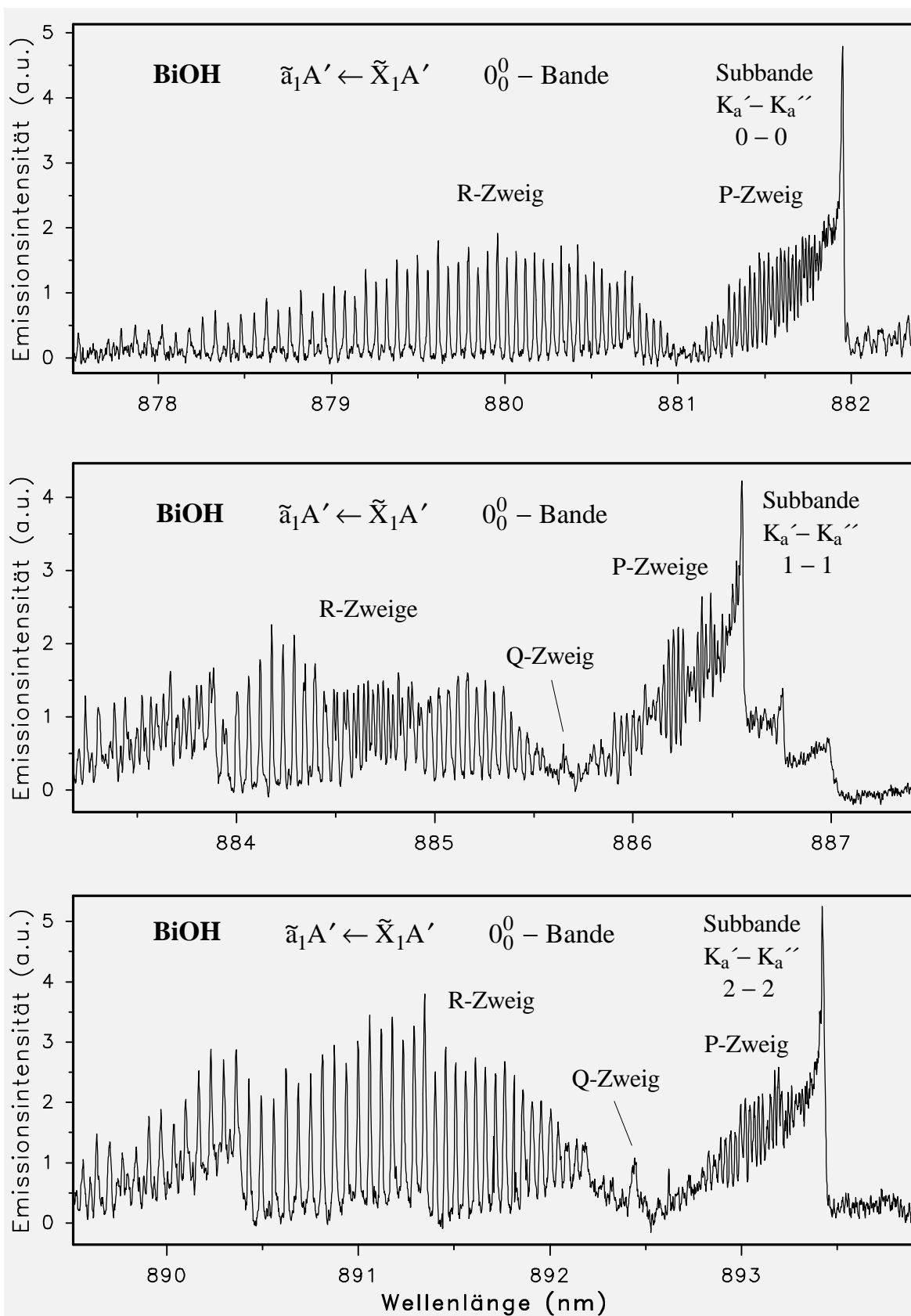
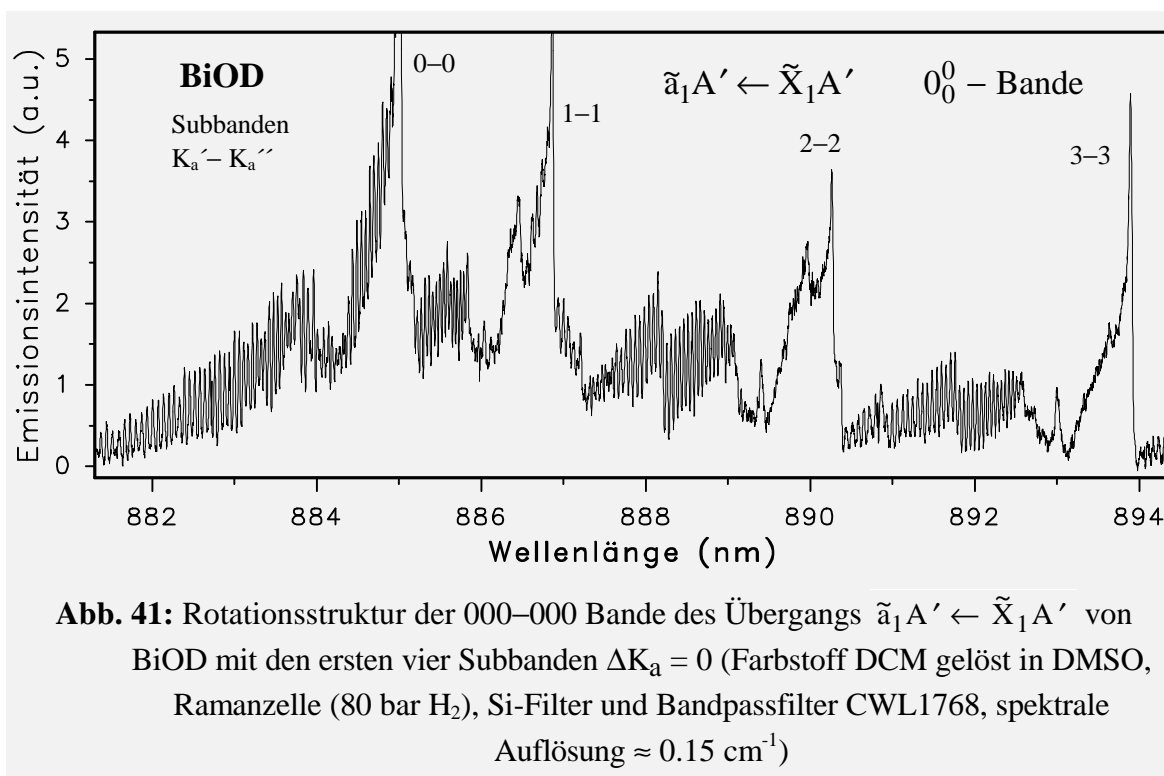


Abb. 40: Rotationstruktur der Subbanden 0-0, 1-1 und 2-2 der 000-000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (Farbstoff Sulforhodamin 101, Ramanzelle (80 bar H₂), Bandpassfilter CWL1768, spektrale Auflösung $\approx 0.15 \text{ cm}^{-1}$)



gibt. Die Banden können entweder die Subbanden des Schwingungsüberganges 001–001 sein oder der senkrechte Anteil mit $\Delta K_a = \pm 1$ der Hybridbande vom Schwingungsübergang 000–000 darstellen. Für beide Möglichkeiten spricht die zu erwartende geringere Intensität gegenüber den parallelen Banden des Übergangs 0_0^U .

4.2.3.1.2 Kinetische Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A'

Die zeitaufgelöste Abklingkurve der Fluoreszenz des Zustandes \tilde{a}_1A' , $v_3' = 0$ von BiOH durch Anregung der Subbande 2–2 der Schwingungsbande 001–000 bei 630.125 nm (Farbstoff Rhodamin 101 + Ramanzelle (80 bar H_2)) und Messung mit dem GaAs-Photomultiplier konnte trotz Verwendung eines Breitbandinterferenzfilters (NBP940–25–13) nicht getrennt von einem sehr starken Streulichtsignal aufgenommen werden. Eine quantitative Auswertung der Messungen konnte deswegen nicht erfolgen. Dennoch ließ sich die Lebensdauer des Zustandes \tilde{a}_1A' , $v_3' = 0$ mit $\tau_{\text{rad}} \geq 20 \text{ } \mu\text{s}$ abschätzen. Weitere Messungen bei Anregung der Subbanden 3–3, 4–4 und 5–5 des Zustandes $v_3' = 1$ führten zu gleichen Ergebnissen.

4.2.3.1.3 FT-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiOH/BiOD

Die Chemilumineszenzspektren der 000–000 Bande des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ für BiOH und BiOD zeigen bei 11200 cm^{-1} die Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ (Abb. 42), welche Bandenköpfe in den P-Zweigen bilden. Für $K > 0$ sind, wenn auch mit wesentlich geringerer Intensität, die Bandenköpfe in den Q-Zweigen ebenfalls zu beobachten. Im Gegensatz zu den in den folgenden Kapiteln noch besprochenen schwereren Homologen BiSH/D, BiSeH/D und BiTeH/D wurden die 001–000 und die 000–001 Banden bei diesem Übergang für BiOH und BiOD bei den FTIR-Experimenten nicht beobachtet. Die Subbande 1–1 zeigt zwei Bandenköpfe in den beiden P-Zweigen und eine Aufspaltung der Rotationslinien im R-Zweig für hohe J-Werte aufgrund der Asymmetrieverdoppelung (Abb. 43). Eine separate Rotationsanalyse konnte für vier einzelne Subbanden vorgenommen werden, die Ergeb-

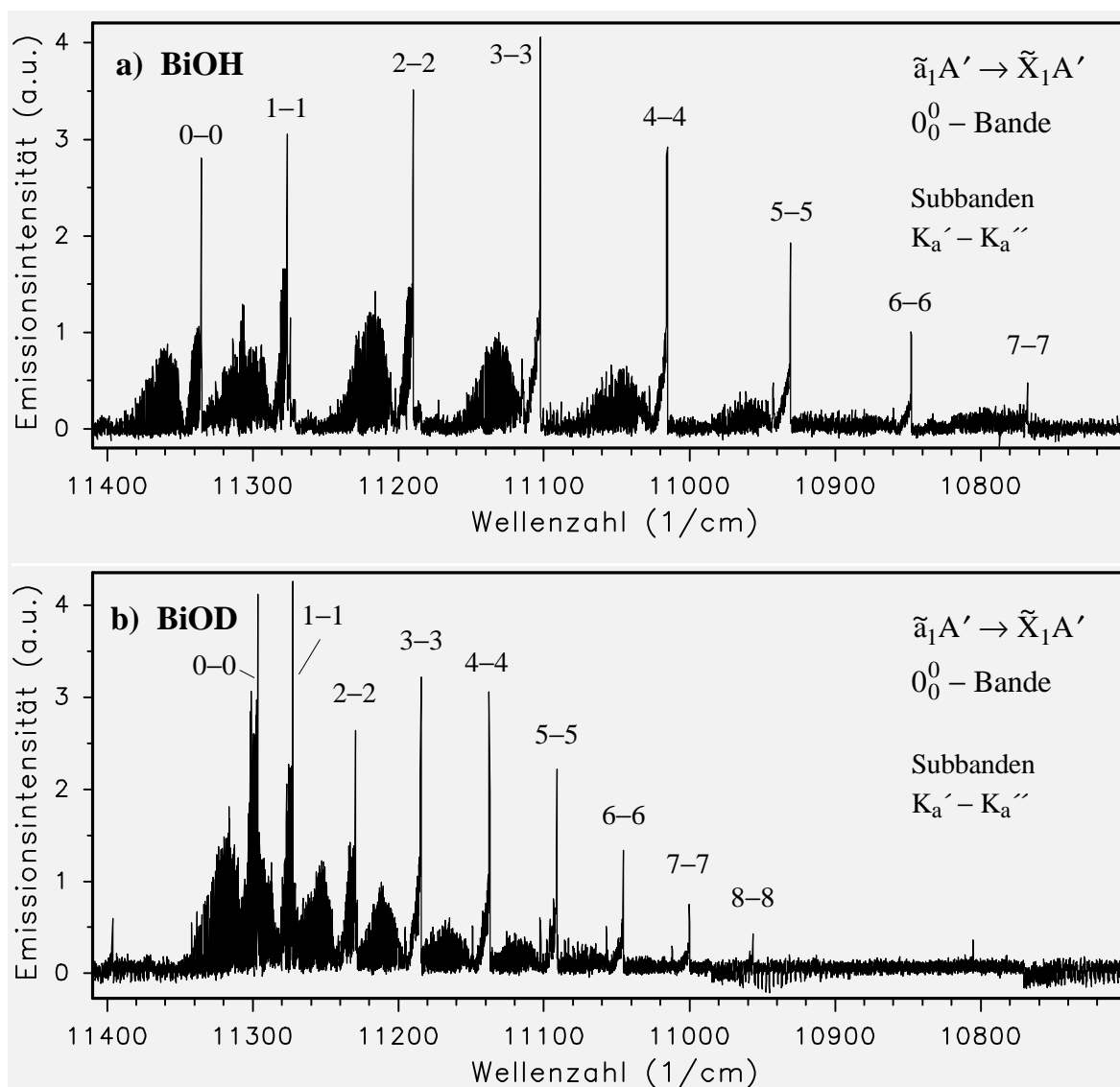


Abb. 42: Chemilumineszenzspektren der 000–000 Bande des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ mit mittlerer Auflösung (0.1 cm^{-1}) von BiOH (a) und mit hoher Auflösung (0.05 cm^{-1}) von BiOD (b)

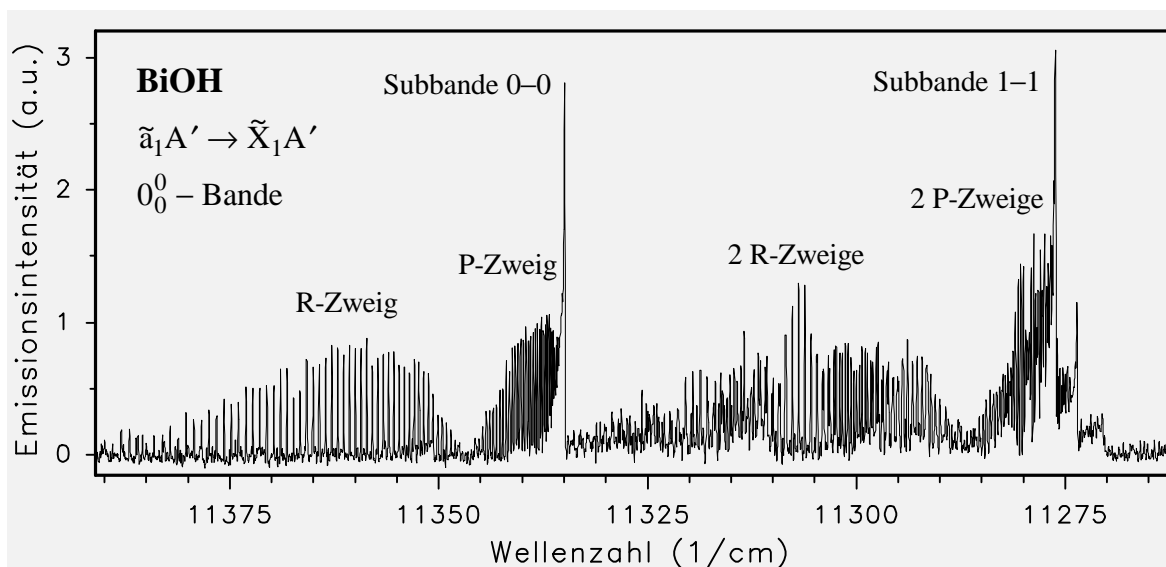


Abb. 43: Rotationsstruktur der Subbanden 0–0 und 1–1 der 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (spektrale Auflösung 0.1 cm^{-1})

nisse sind in Tab. 31 zusammengefaßt. Die Linienpositionen wurden dabei nach Formeln (Gl. 52 bzw. 53) gefittet, welche *Polo* [123] für die Rotationsniveaus in geringfügig asymmetrischen Kreiselmolekülen aufgestellt hat und die von *Trkula* und *Harris* [89] bei der Rotationsanalyse des Übergangs $^1A'' - \tilde{X}^1A'$ von CuOH und CuOD angewendet wurden. In (Tab. 31) entspricht $\bar{B} = 1/2 (B+C)$ und von den Zentrifugaldehnungskonstanten wurde die Konstante D_{JK} in erster Näherung gleich null gesetzt. Theoretisch ist eine Asymmetrieverdoppelung in allen Subbanden mit

Rotationskonstanten	0–0	1–1	2–2	3–3
ν_0	11346.517(1)	11287.448(4)	11201.486(2)	11113.71(1)
\bar{B}'	0.23961(3)	0.23945(1)	0.23935(5)	0.23945(2)
\bar{B}''	0.23488(3)	0.23483*	0.23473(5)	0.23470*
$(\frac{1}{4} B-C)' 10^{-4}$	—	1.83(6)	—	—
$(\frac{1}{4} B-C)'' 10^{-4}$	—	5.84*	—	—
$D'_J 10^{-7}$	2.1(2)	2.5(7)	1.8(3)	1.7(1)
$D''_J 10^{-7}$	2.2(2)	1.853*	1.8(3)	2.1*
$D_1' 10^{-9}$	—	7.1(5)	—	—
$D_1'' 10^{-9}$	—	2.5*	—	—
N	67	96	59	31
σ	0.0045	0.0154	0.0067	0.010

Tab. 31: Rotationskonstanten (in cm^{-1}) der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für den Übergang $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (* im Fit fixierte Konstanten erhalten aus der Analyse des Überganges $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$)

$K_a' - K_a''$	000–000	
	BiOH	BiOD
0–0	11334.77	11295.71
1–1	11276.06	11272.06
2–2	11189.25	11229.13
3–3	11102.16	11184.01
4–4	11015.18	11137.11
5–5	10930.25	11090.75
6–6	10847.59	11090.75
7–7		11044.98
8–8		11000.05

Tab. 32: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für die 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1 A' \rightarrow \tilde{X}_1 A'$ von BiOH und BiOD

$K_a > 0$ zu erwarten, beim BiOH ist sie jedoch nur in Niveaus mit $K_a = 1$ so ausgeprägt, daß sie in den Spektren beobachtbar ist. Die parallelen Subbanden mit $K_a > 1$ wurden deshalb nach dem Formalismus ohne K-Verdoppelung (Gl. 43) analog der Subbande 0–0 gefittet, was durch die gegenüber dem Fit der Subbande 0–0 nur geringfügig schlechteren Standardabweichungen zu rechtfertigen ist.

Die Wellenzahlen der Bandenköpfe (Tab. 32) ließen sich nicht nach den Formeln basierend auf dem einfachen Modell des symmetrischen Rotors fitten. Als Ursache hierfür wurde davon ausgegangen, daß der Zustand $\tilde{a}_1 A'$ mit dem berechneten [15] aber nicht direkt beobachteten Zustand $\tilde{a}_2 A''$ ein *Renner-Teller-Paar* (Kap. 2.2.4)

Konstante	$\tilde{a}_1 A'$	$\tilde{a}_2 A''$
ν_0	11346.7	11421.9
A_{eff}	22.10	24.94
D_K	0.075	-0.071

Tab. 33: Spektroskopische Konstanten (in cm^{-1}) der Zustände $\tilde{a}_1 A'$ und $\tilde{a}_2 A''$ von BiOH

bildet, wobei diese Wechselwirkung zu einer ausgeprägten Störung in der energetischen Lage der K_a -Subbandenstruktur führt. Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung durch ein Matrixelement mit dem Störfaktor $-2 A A K_a$ (Gl. 62) konnten die Bandenköpfe der Subbandenstruktur gut gefittet werden. Das Ergebnis hiervon ist in (Tab. 33) zusammengefaßt.

4.2.3.2 Das BiSH und BiSD

4.2.3.2.1 LIF-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiSH

Die Anregungsspektren der 000–000 sowie der 001–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ für BiSH im Bereich von 900–950 nm sind in Abb. 44 dargestellt. Während Abb. 44a das Übersichtsspektrum beider Bandensysteme zeigt, ist in b die 000–000 mit größerer Auflösung und in c die 001–000 Bande vergrößert abgebildet. Bei beiden Banden lassen sich zahlreiche intensitätsschwächere Bandenköpfe erkennen, die nicht der Subbandenstruktur $\Delta K_a = 0$ der 0_0^0 und 3_0^0 Bande zugeordnet werden können und vermutlich höheren Schwingungsbanden, z. B. 3_1^1 bzw. 3_1^2 ,

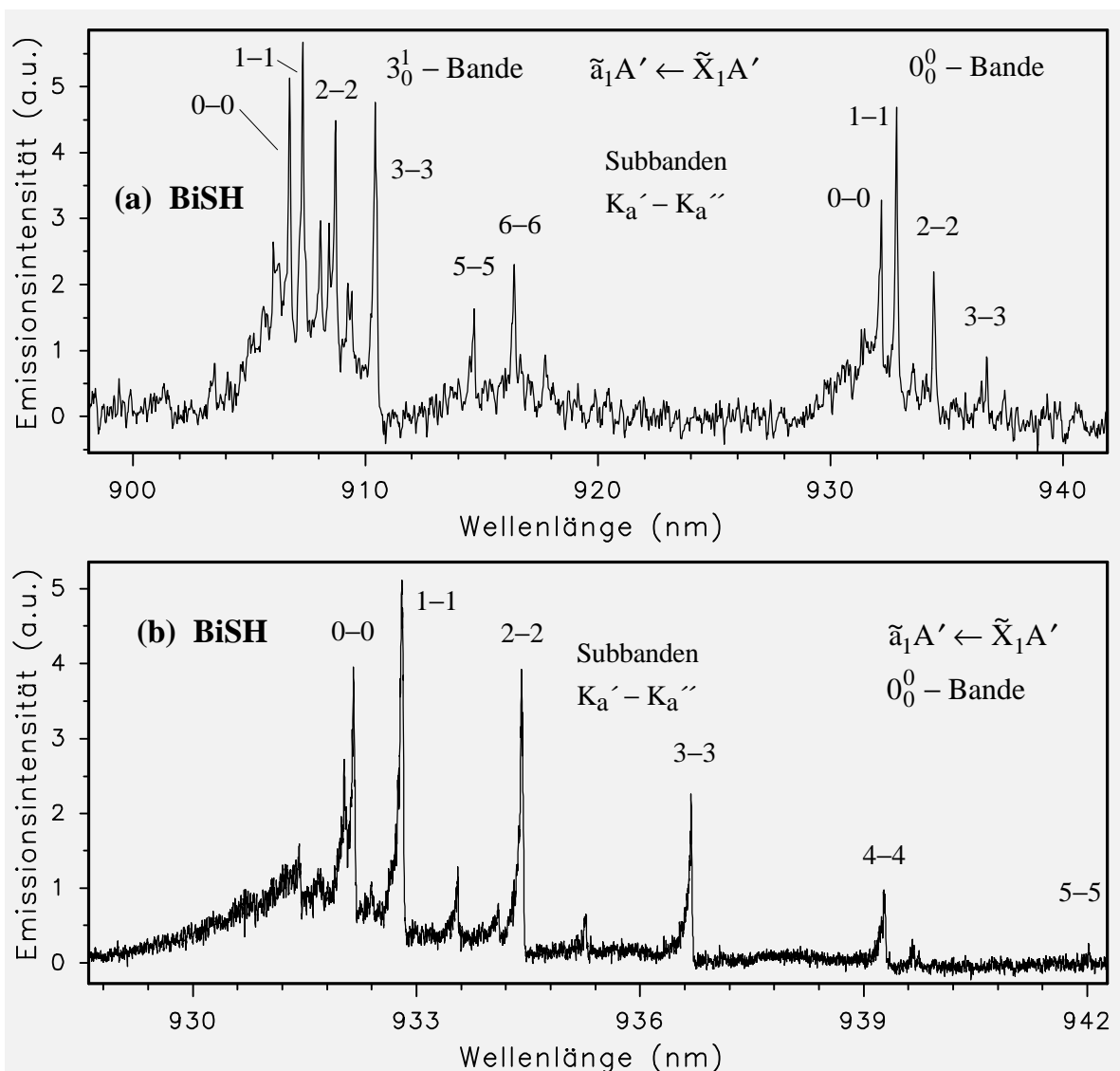


Abb. 44: Anregungsspektren der 000–000 und 001–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSH: (a) Übersichtsspektrum beider Banden; (b) 000–000 Bande mit höherer Auflösung (Farbstoff DCM gelöst in DMSO, Ramanzelle (80 bar H_2), Si-Filter und Bandpassfilter CWL 1768, spektrale Auflösung ≈ 0.3 bzw. 0.15 cm^{-1})

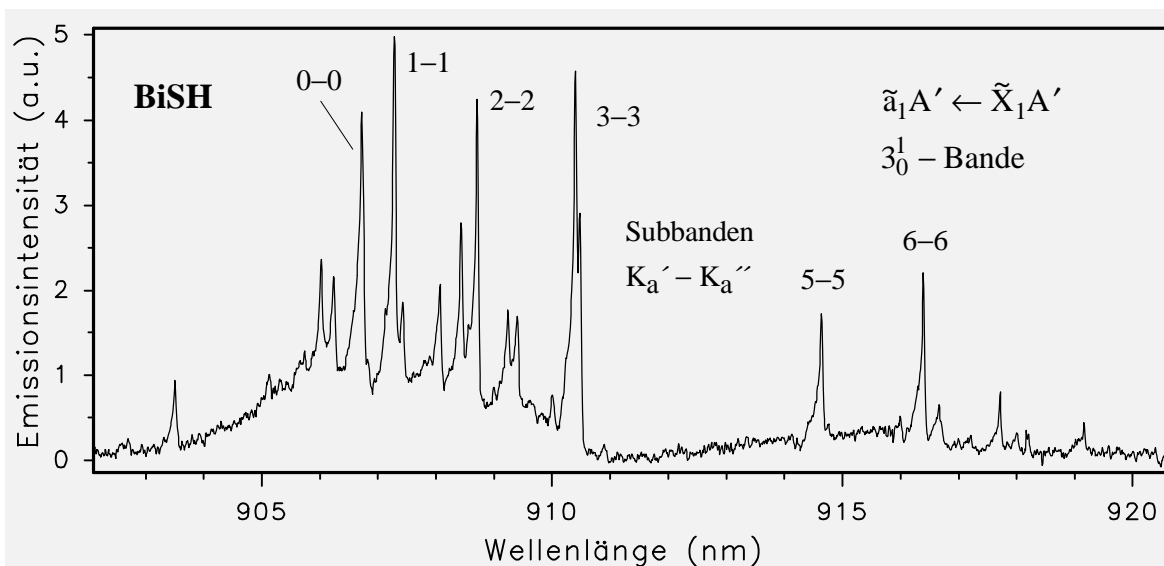


Abb. 45: Anregungsspektrum der 001–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSH (Farbstoff DCM gelöst in DMSO, Ramanzelle (80 bar H_2), Si-Filter und Bandpassfilter CWL1768, spektrale Auflösung $\approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$)

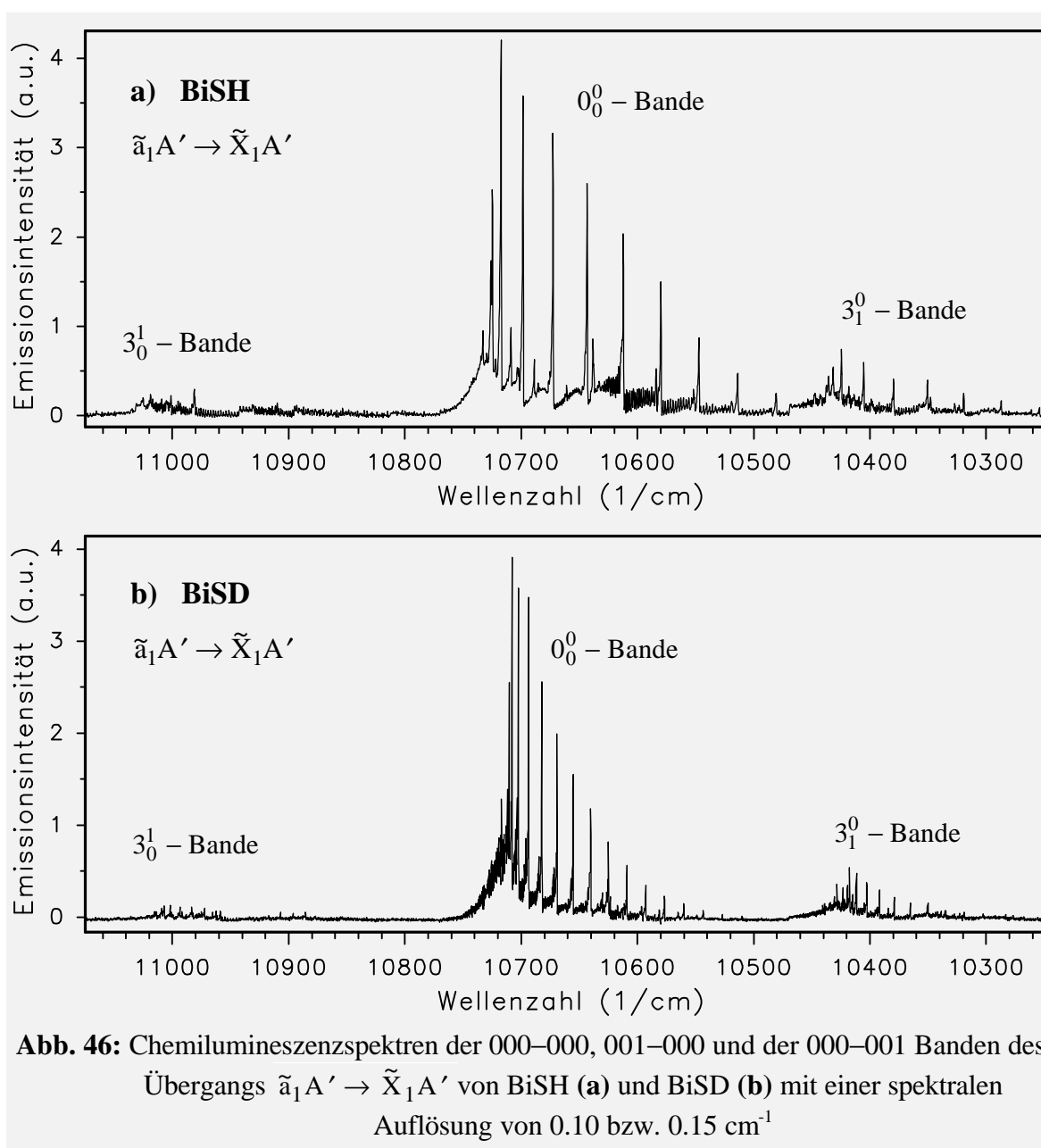
entstammen. Die Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ sind in Tab. 34 zusammengefaßt. Entsprechende LIF-Messungen zum Zustand \tilde{a}_1A' wurden beim BiSD nicht durchgeführt, da kein D_2S zur Verfügung stand. Auf die Erzeugung dieses Gases aus H_2 und elementarem Schwefel unter Verwendung einer Mikrowellenentladung wurde verzichtet, da sich bei LIF-Messungen dieser Weg, beim BiSH als alternative Darstellungsmethode mit der Erzeugung von H_2S aus den Elementen ausprobiert, als schwieriger erwies und als nicht zu vergleichbar guten Spektren führend heraus stellen sollte. Im Gegensatz hierzu führte die zweite Darstellungsmethode bei FTIR-Messungen zu guten Spektren, wie im nächsten Kapitel zu sehen ist.

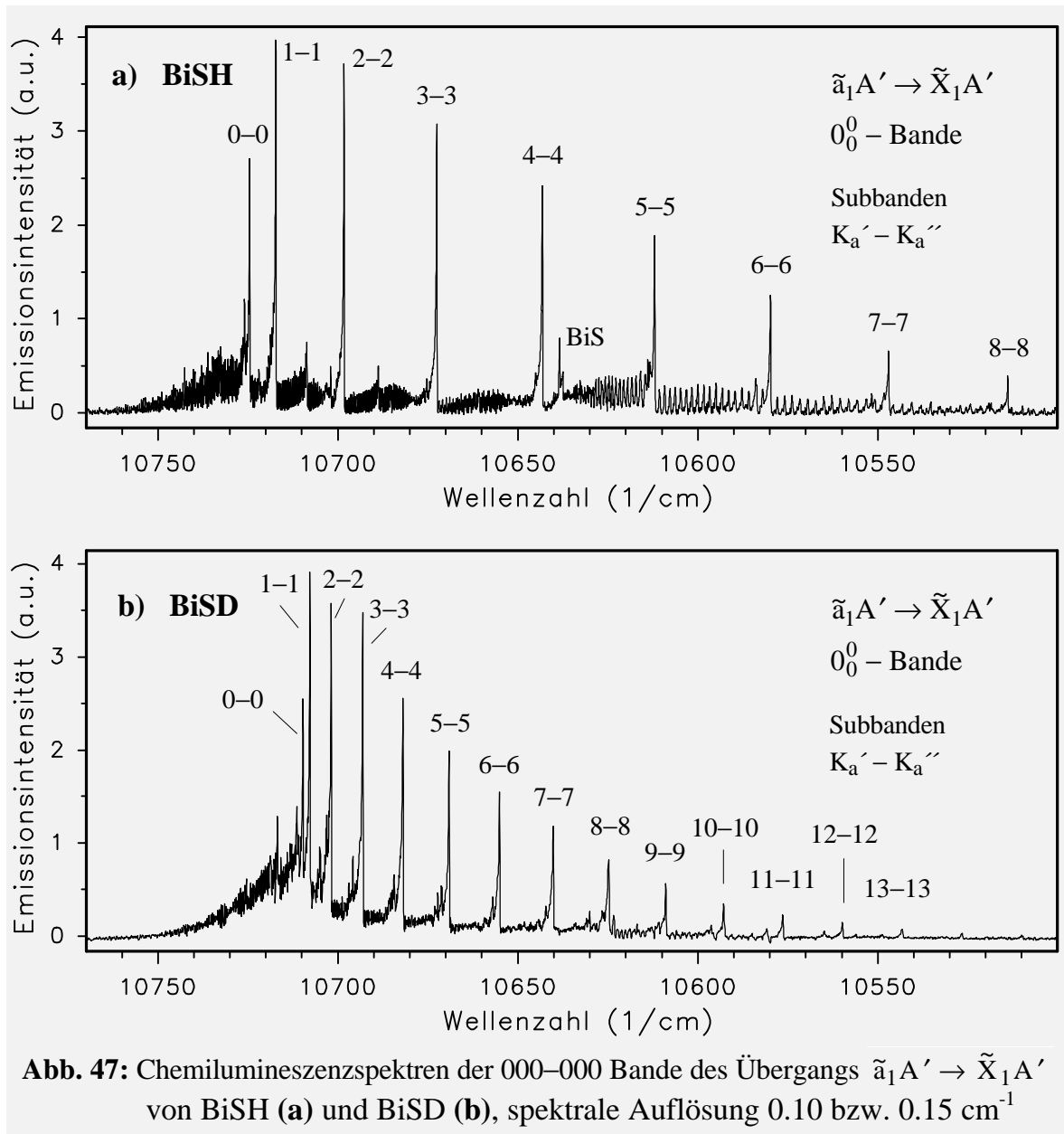
$K_a' - K_a''$	001–000	000–000
0–0	11025.29	10724.45
1–1	11018.42	10717.19
2–2	11001.29	10698.21
3–3	10980.45	10672.52
4–4		10643.07
5–5	10929.92	10612.07
6–6	10909.76	

Tab. 34: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{vac}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für den Übergang $\tilde{a}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSH

4.2.3.2 FT-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiSH/BiSD

Die Übersichtsspektren des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ für BiSH und BiSD im Bereich von 10250–11050 cm^{-1} sind in Abb. 46 dargestellt. Neben der 000–000 Bande sind mit erheblich geringerer Intensität die 0–1 und die 1–0 Bande der ν_3 -Schwingung zu sehen. Die 001–000 Bande vom BiSH ist jedoch so schwach, daß sie vom Untergrund bzw. von Banden vom BiS teilweise überlagert wird. Für BiSD wurde deshalb zusätzlich der Untergrund und das Spektrum von BiS jeweils mit gleicher Auflösung gemessen und dieses dann vom BiSD-Spektrum subtrahiert. Abb. 46b zeigt das erhaltene Differenzspektrum, in welchem auch die Struktur der 001–000 Bande von BiSD erkennbar wird. Die Struktur der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ läßt sich in Abb. 47 erkennen, in der die 000–000 Bande für BiSH und BiSD aus Abb. 46 vergrößert dargestellt ist. Neben den Bandenköpfen in den P-Zweigen sind





auch die Köpfe der Q-Zweige für $K_a > 0$ zu sehen. Im Spektrum der 000–000 Bande vom BiSH liegt der Kopf einer BiS-Bande bei 10640 cm^{-1} , deren Rotationslinien sich bis in die Subbande 8–8 vom BiSH überlagernd ausbreiten, für BiSD durch Subtraktion jedoch eliminiert werden konnten. Die bestimmten Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ sind in Tab. 35 zusammengefasst. In Analogie zum BiOH ließen sich die Bandenköpfe unter der Annahme einer *Renner-Teller-Störung*, berücksichtigt durch das Matrixelement $-2A\Lambda K_a$, für das BiSD fitten, wobei die aus der Analyse des Feinstrukturübergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow X_1A'$ (Kap. 4.2.2.2) für den Grundzustand \tilde{X}_1A' gewonnenen Parameter fest gehalten wurden. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten für das *Renner-Teller-Paar* $\tilde{a}_1A' / \tilde{a}_1A'$ sind in Tab. 36 dargestellt. Für das BiSH wurde aufgrund des Fehlens der entsprechenden Konstanten des Grundzustands ein solcher Fitt nicht durchgeführt.

$K_a' - K_a''$	000–000		000–001		001–000	
	BiSH	BiSD	BiSH	BiSD	BiSH	BiSD
0–0	10724.50	10709.44	10431.54	10418.98	11025.28	11008.72
1–1	10717.16	10707.43	10424.24	10416.99	11018.48	11006.78
2–2	10698.20	10701.70	10405.30	10411.26	11001.23	11001.39
3–3	10672.43	10692.85	10379.57	10402.39	10980.21	10993.08
4–4	10642.13	10681.67	10350.26	10391.27		10982.90
5–5	10611.90	10668.84	10319.11	10378.50		10972.00
6–6	10579.69	10654.79	10286.88	10364.40	10909.48	
7–7	10546.83	10639.96		10349.55		
8–8	10513.70	10624.47		10334.21		
9–9		10608.62		10318.28		
10–10		10592.44		10302.19		
11–11		10576.10				
12–12		10559.56				
13–13		10542.92				
14–14		10526.28				
15–15		10509.49				
16–16		10492.76				

Tab. 35: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für den Übergang $\tilde{a}_1 A' \rightarrow \tilde{X}_1 A'$ von BiSH und BiSD

Konstante	$\tilde{a}_1 A'$	$\tilde{a}_2 A''$
ν_0	10709.4	10882.6
A_{eff}	5.32	4.64
D_K	-0.0033	0.0010

Tab. 36: Spektroskopische Konstanten (cm^{-1}) der Zustände $\tilde{a}_1 A'$ und $\tilde{a}_2 A''$ für BiSD

4.2.3.3 FT-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiSeH/BiSeD

Die Übersichtsspektren des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ für BiSeH und BiSeD im Bereich von 10 150–10 625 cm^{-1} sind in Abb. 48 dargestellt. Neben der 000–000 Bande sind mit erheblich geringerer Intensität die 0–1 und die 1–0 Bande der ν_3 -Schwingung zu sehen. Die Wellenzahlen der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ sind für die 000–000 Banden beider isotopomerer Verbindungen in Tab. 37 zusammengefaßt. Wie zuvor schon in den entsprechenden Spektrum vom BiSH lassen sich weitere wesentlich intensitätsschwächere Bandenköpfe zwischen denen der Subbandenstruktur der 0_0^0 Bande erkennen, die vermutlich zu einem höheren Schwingungsübergang dieses elektronischen Übergangs gehören.

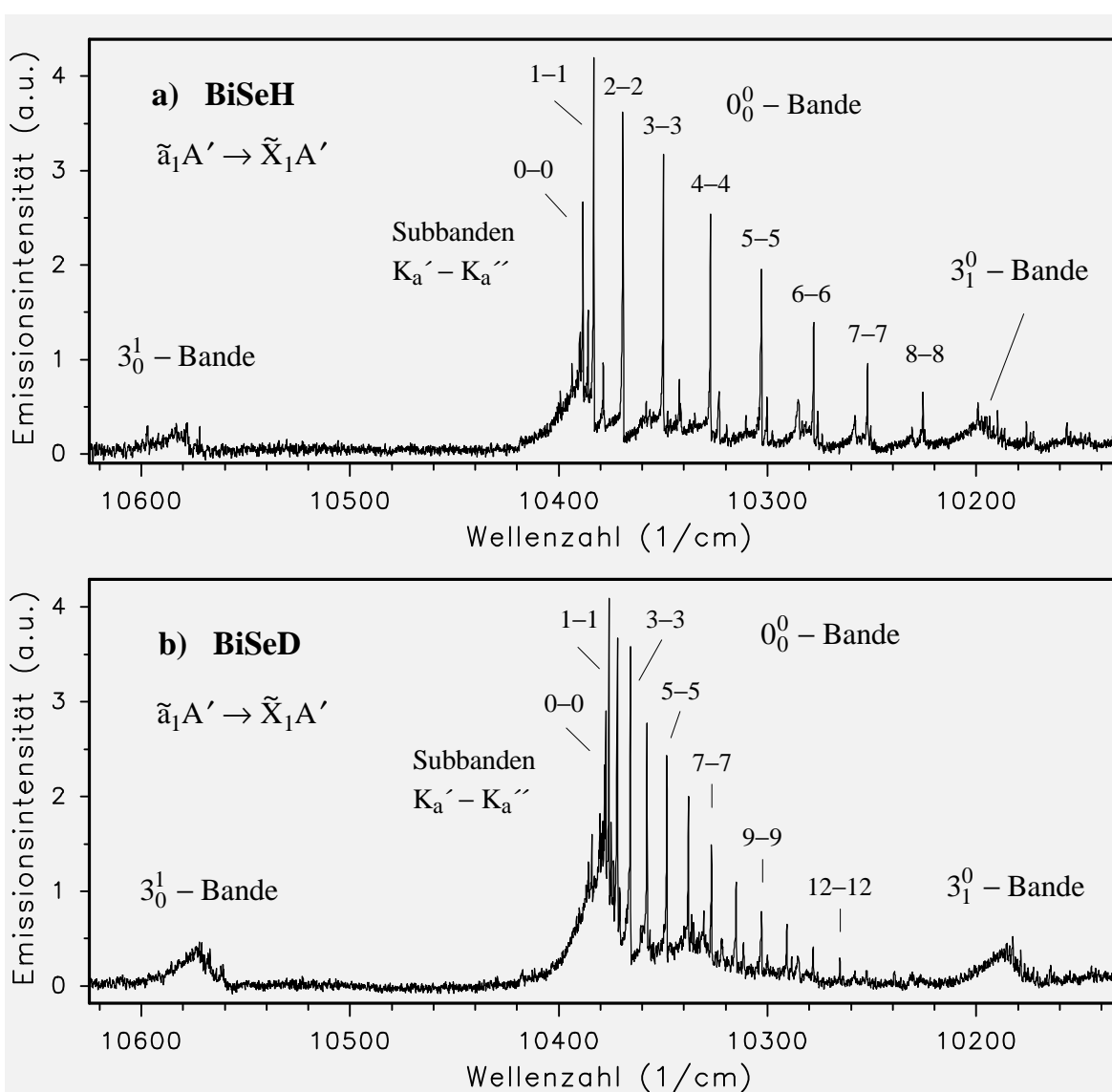


Abb. 48: Chemilumineszenzspektren der 000–000, 001–000 und der 000–001 Banden des Überganges $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSeH (a) und BiSeD (b) mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1}

$K_a' - K_a''$	000–000	
	BiSeH	BiSeD
0–0	10388.09	10376.99
1–1	10382.85	10375.62
2–2	10368.91	10371.63
3–3	10349.51	10365.38
4–4	10327.00	10357.33
5–5	10392.72	10347.97
6–6	10277.45	10337.58
7–7	10251.57	10326.44
8–8	10225.28	10314.74
9–9		10302.66
10–10		10290.27
11–11		10277.66
12–12		10264.85

Tab. 37: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für die 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiSeH und BiSeD

4.2.3.4 FT-Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{a}_1A' von BiTeH/BiTeD

Das Übersichtsspektrum des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ für BiTeD im Bereich von $9250\text{--}9650\text{ cm}^{-1}$ ist in Abb. 49 dargestellt. Neben der 000–000 Bande sind mit erheblich geringerer Intensität die 0–1 und die 1–0 Bande der ν_3 -Schwingung zu sehen.

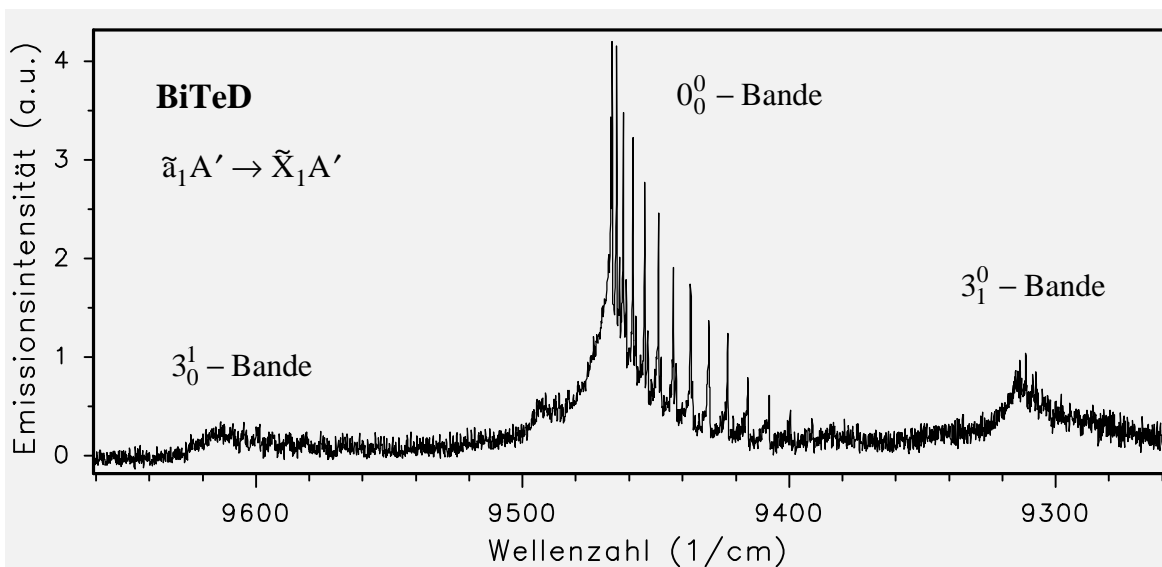


Abb. 49: Übersichtsspektrum des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiTeD mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1}

Aufgrund des wesentlich schlechteren Signal/Rauschverhältnisses in den entsprechenden Spektren für das BiTeH konnte nur die 000–000 Bande für dieses Molekül gemessen werden (Abb. 50 a). Zum Vergleich ist der entsprechende Wellenzahlenbereich für das BiTeD, entnommen aus dem Übersichtsspektrum (Abb. 49), ebenfalls entsprechend vergrößert dargestellt (Abb. 50 b). Die Wellenzahlen der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ sind in Tab. 38 zusammengefaßt.

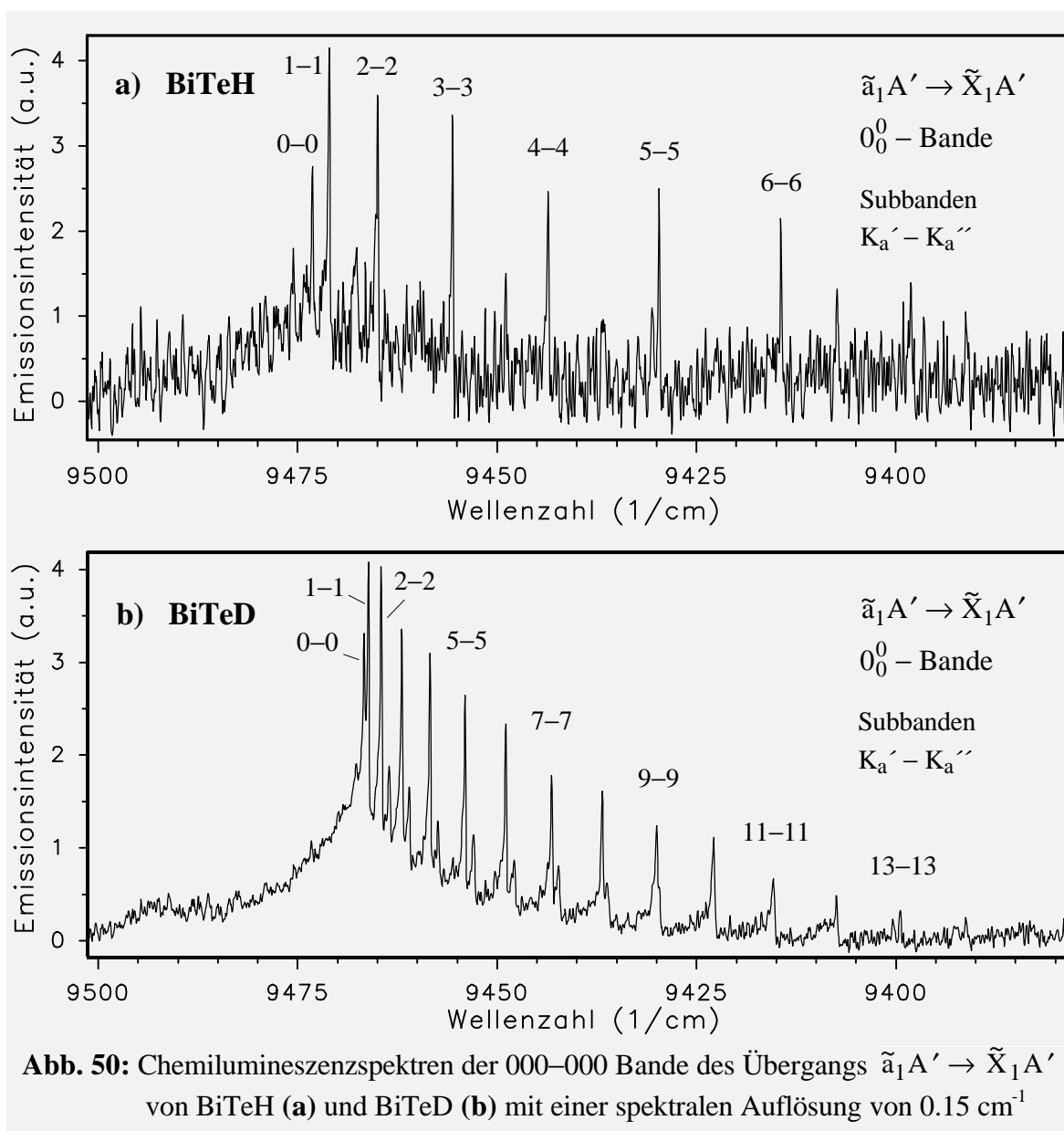


Abb. 50: Chemilumineszenzspektren der 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiTeH (a) und BiTeD (b) mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1}

$K_a' - K_a''$	000–000	
	BiTeH	BiTeD
0–0	9473.10	9466.59
1–1	9470.97	9466.06
2–2	9464.88	9464.42
3–3	9455.45	9461.85
4–4	9443.46	9458.27
5–5	9429.55	9453.89
6–6	9414.21	9448.76
7–7	9397.92	9443.01
8–8	9380.91	9436.68
9–9	9363.31	9429.78
10–10		9422.66
11–11		9415.14
12–12		9407.31
13–13		9399.30
14–14		9391.02

Tab. 38: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für die 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiTeH und BiTeD

4.2.4 Der elektronische Zustand \tilde{A}_1A' von BiOH und BiOD

Die Anregungsspektren für den Übergang $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ für BiOH und BiOD sind im Bereich von 430-450 nm in Abb. 50 dargestellt. Neben der 000-Bande sind drei weitere Schwingungsbanden zu erkennen, die der 1-0, 1-1 und 0-1 Bande der ν_3 -Valenzschwingung zugeordnet werden konnten. Die Rotationsstruktur dieser Banden ist in Abb. 51 am Beispiel der 000- und 001-Banden dargestellt und läßt die Bandenköpfe in den R-Zweigen der Subbanden $\Delta K_a = 0$ erkennen. Die Richtigkeit der Bandenzuordnung in Abb. 50 wird bestätigt durch die mit niedriger Auflösung gemessenen Fluoreszenzspektren, bei deren Messung jeweils die 000-000 Bande der Moleküle bei 438.3 bzw. 438.2 nm angeregt wurden (Abb. 52 und 54).

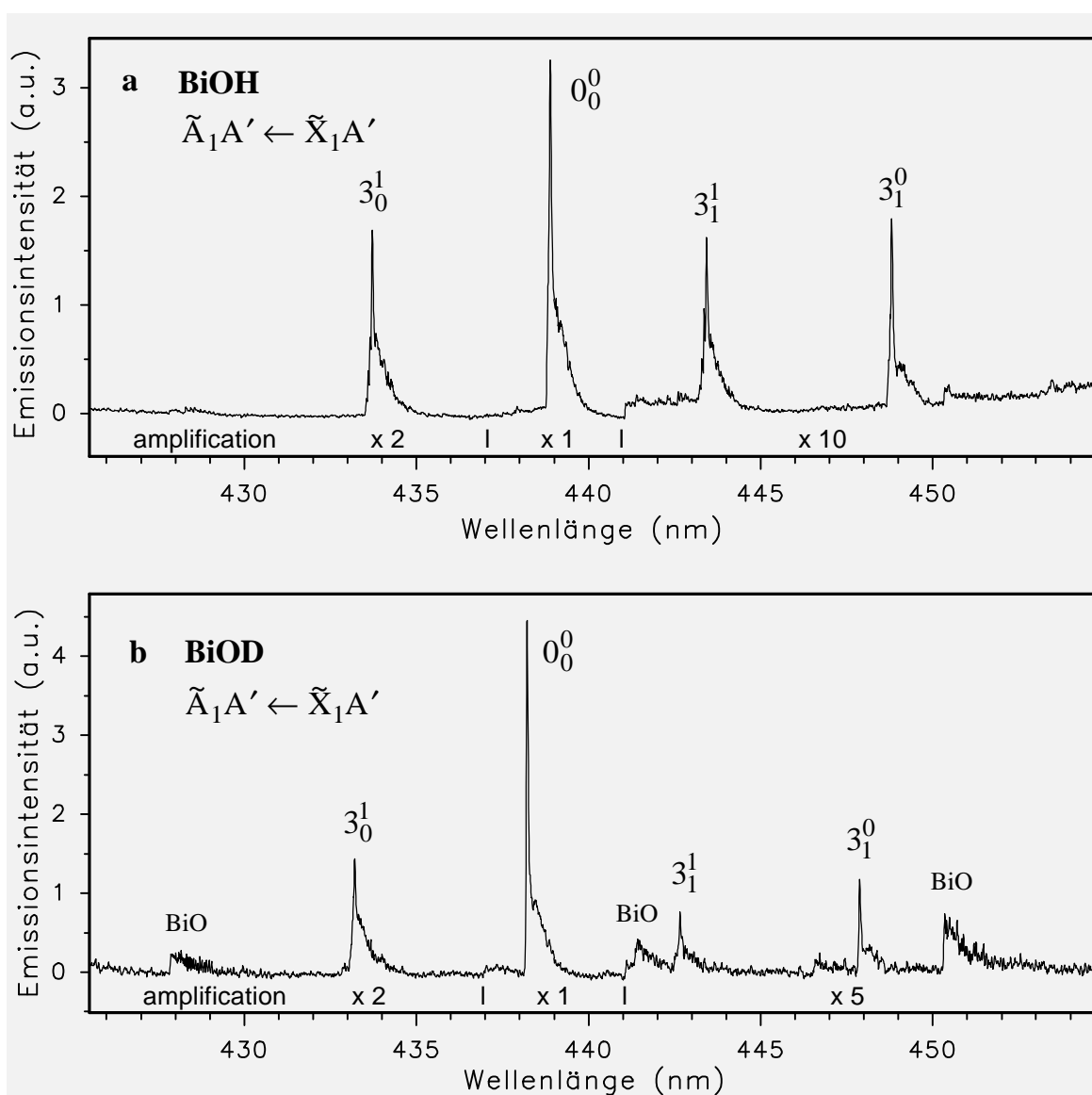


Abb. 50: Anregungsspektren des Übergangs $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH (a) und BiOD (b) (Farbstoff Coumarin 120, Breitbandinterferenzfilter NBP 600 ± 13 nm, spektrale Auflösung ≈ 0.7 cm⁻¹)

Die Spektren zeigen drei kurze $v_3' = 0, v_3''$ -Progressionen, die zu Übergängen in drei tieferliegende Elektronenzustände gehören: $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$, $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_3A'$ und $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{a}_1A'$. Außerdem sind sehr schwache Banden der Progression $v_3' = 1, v_3''$ zu beobachten, die durch eine stoßinduzierte Anregung des Niveaus $\tilde{A}_1A', n_3' = 1$ entstanden sind. Neben diesen Banden, die alle der v_3 -Valenzschwingung zuzuordnen sind, wurden Banden bei 523 nm (BiOH, Abb. 52a) und bei 496 nm (BiOD, in Abb. 52b aufgrund zu später Umstellung auf die größere Verstärkung nur ansatzweise in dieser Spektrengroße zu erkennen) beobachtet, die vermutlich den Übergängen $\tilde{A}_1A', 000 \rightarrow \tilde{X}_1A', 100$ entsprechen.

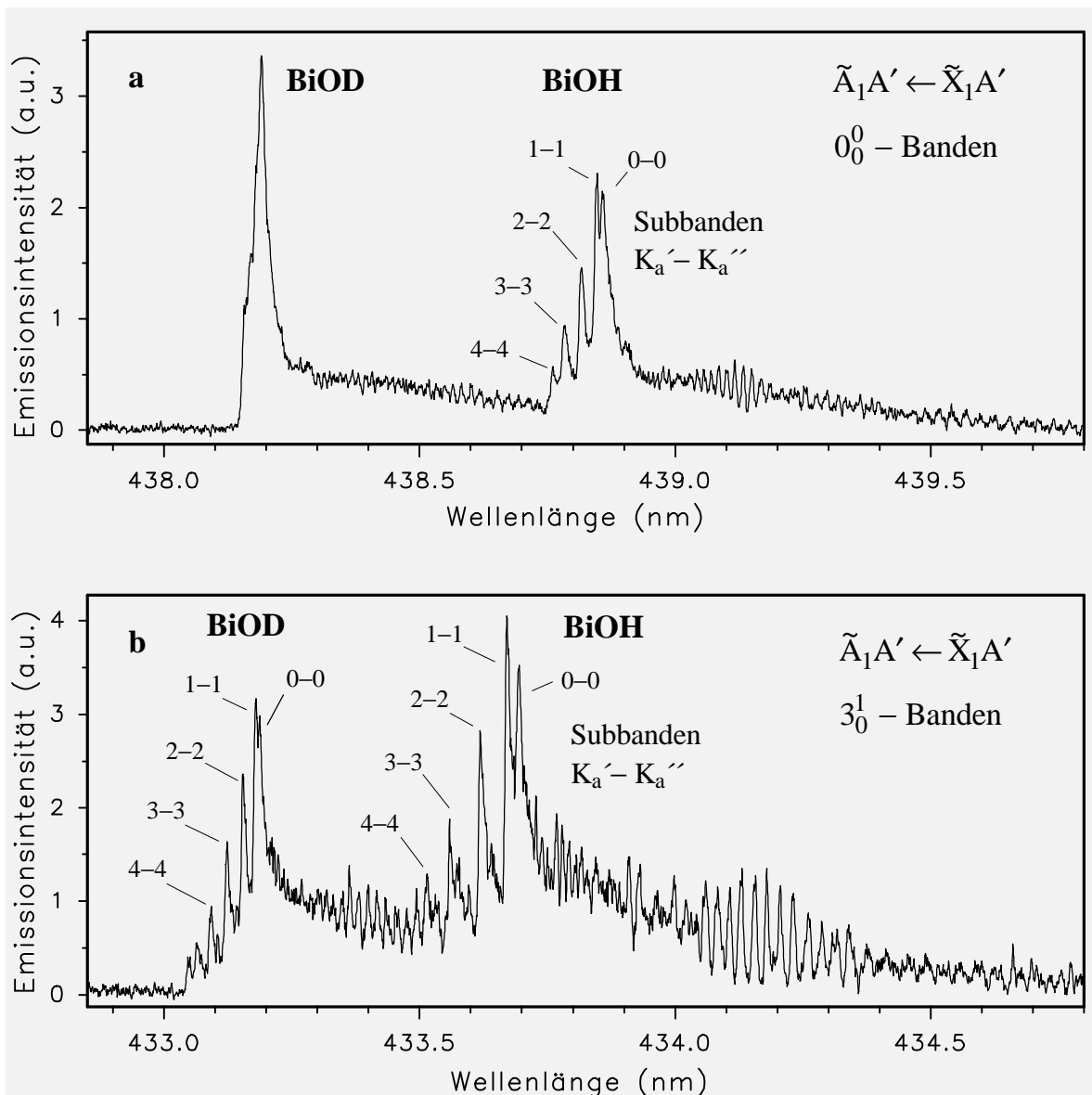


Abb. 51: Rotationsstruktur der 000–000 Banden (a) und der 001–000 Banden (b) des Übergangs $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH und BiOD (Farbstoff Coumarin 120, Breitbandinterferenzfilter NBP 600 ± 13 nm, spektrale Auflösung ≈ 0.15 cm^{-1} , Zugabe von H_2O und D_2O im Verhältnis 1:1)

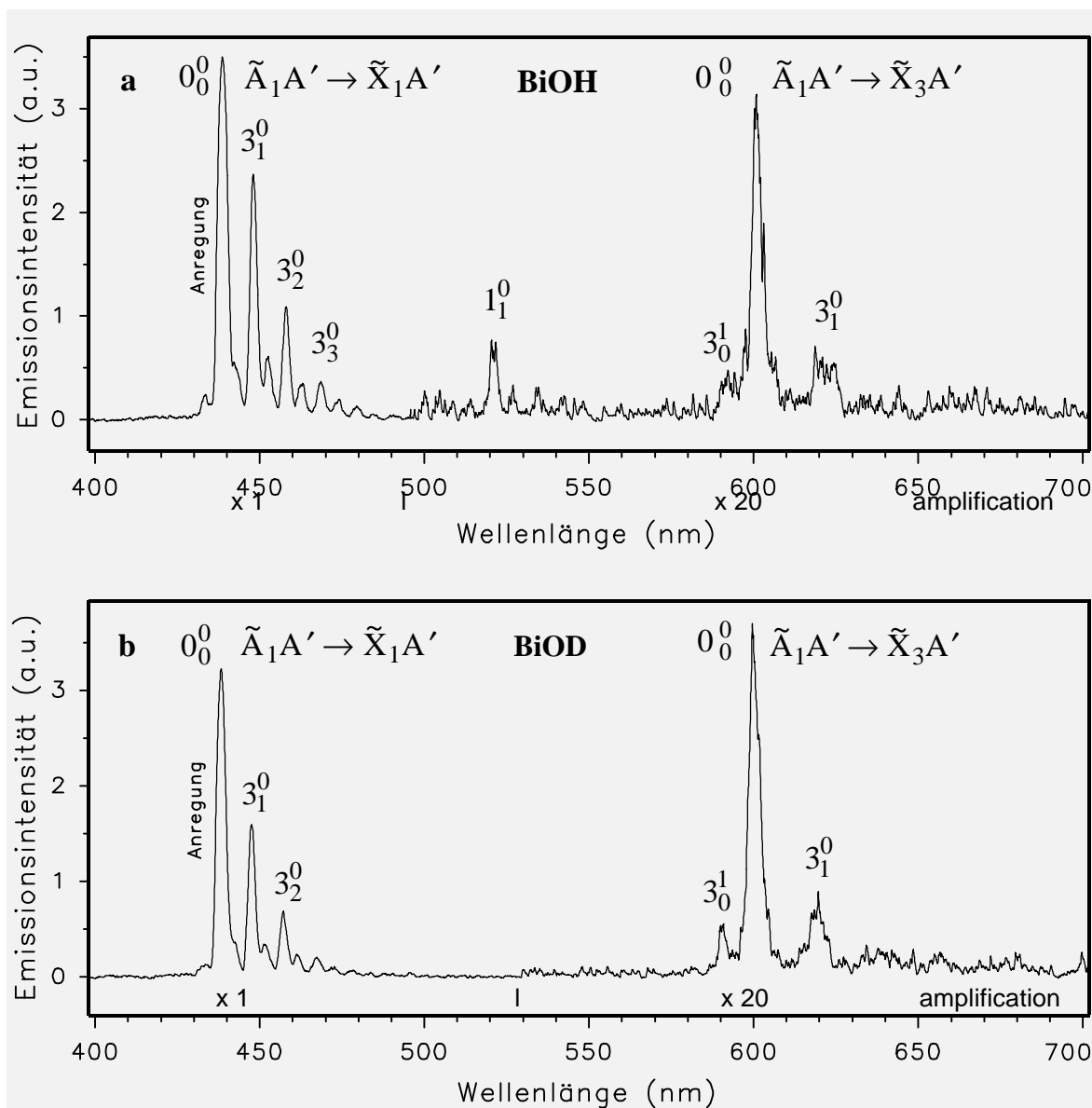
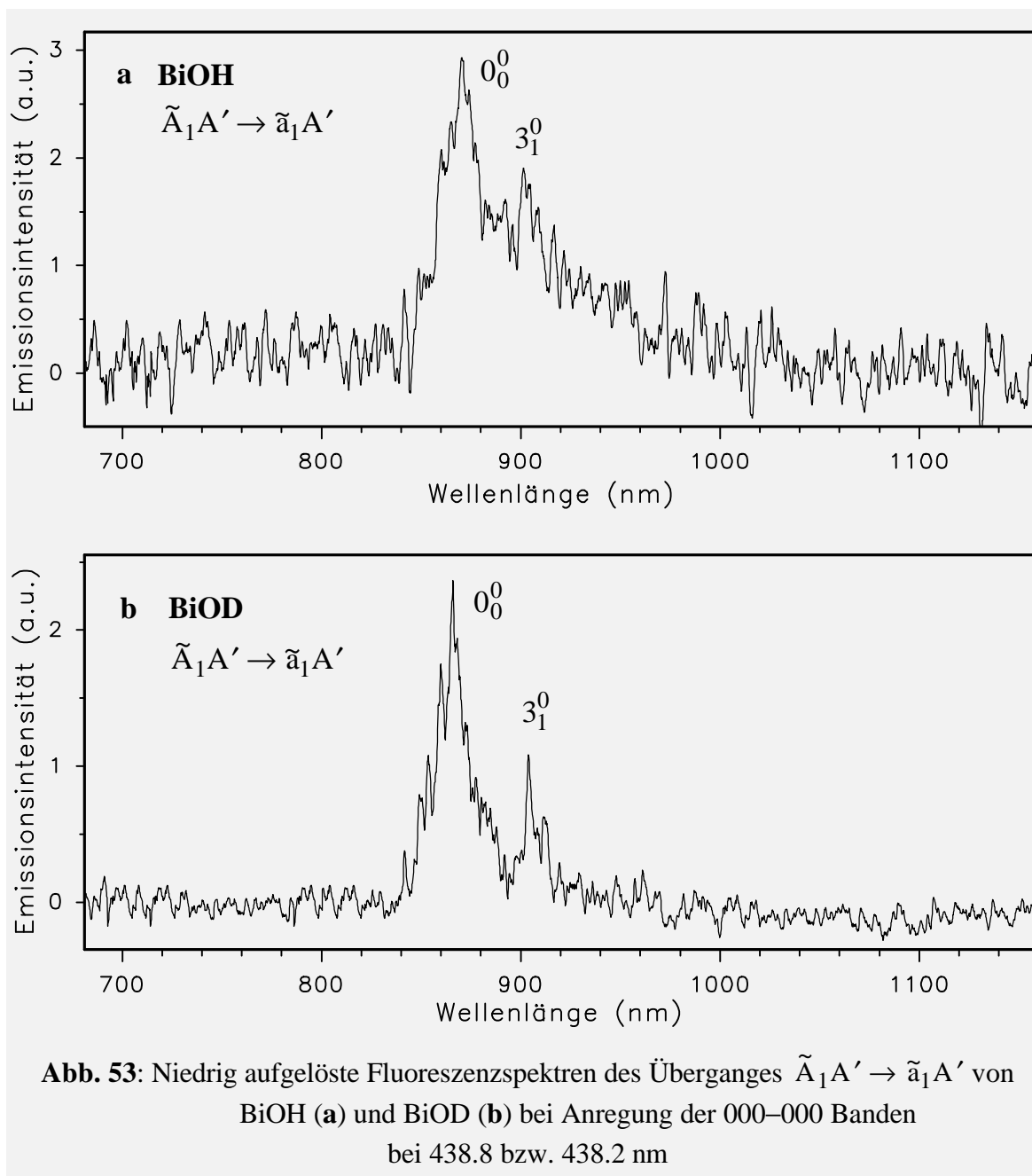


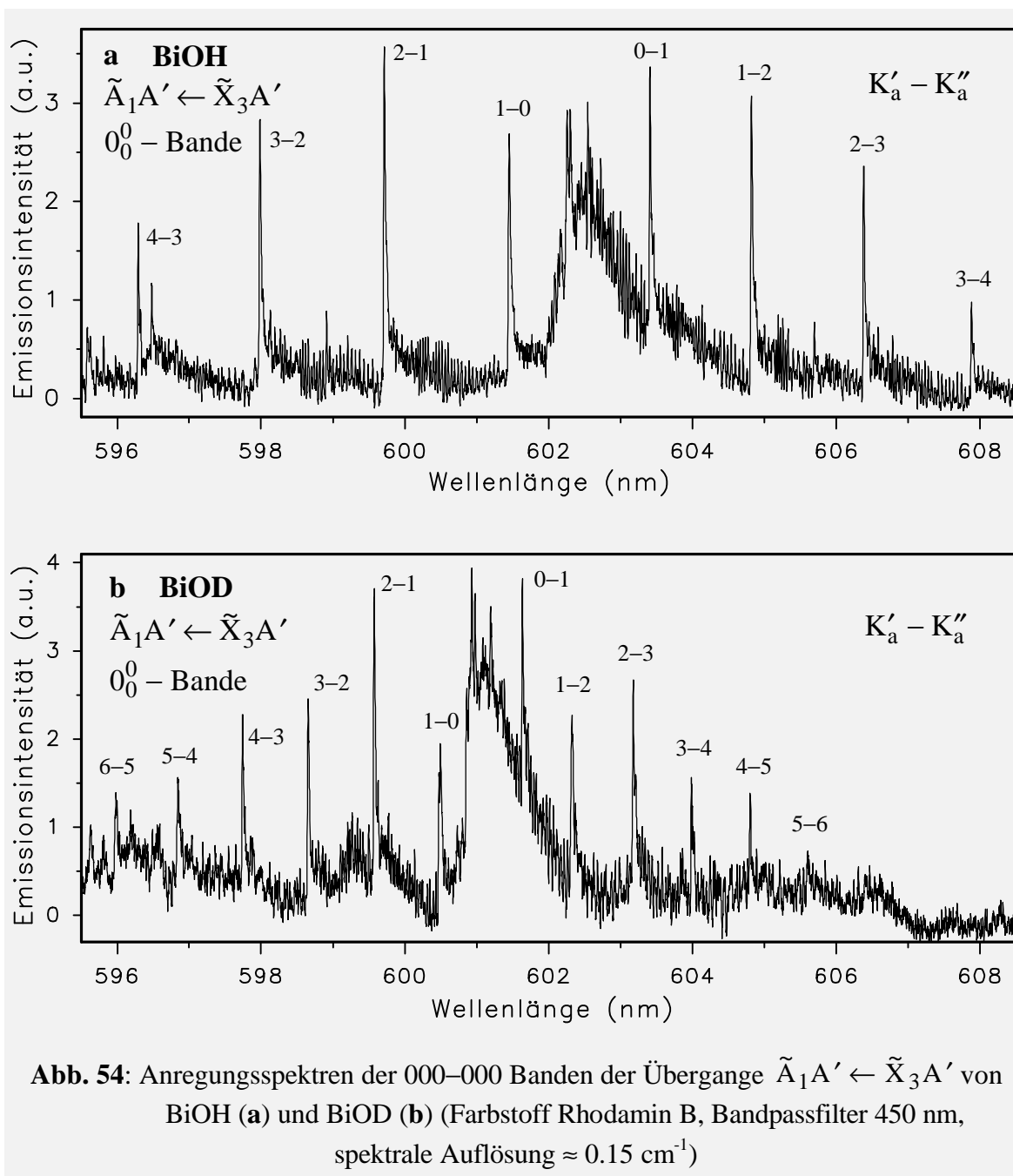
Abb. 52: Niedrig aufgelöste Fluoreszenzspektren der Übergänge $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ und $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_3A'$ von BiOH (a) und BiOD (b) bei Anregung der 000–000 Banden bei 438.8 bzw. 438.2 nm

Außer den bisher besprochenen Anregungsspektren, bei denen die Moleküle aus ihrem elektronischen Grundzustand heraus angeregt worden sind, wurden auch Anregungsspektren aufgenommen, bei denen die Moleküle aus dem bereits angeregten Zustand \tilde{X}_3A' heraus Laserlicht absorbiert haben. Zum Erzielen hoher Konzentrationen an BiOH/BiOD in diesem Zustand wurden analog den Chemilumineszenzmessungen am FTIR-Gerät zusätzlich durch eine Mikrowellenentladung angeregte $^1\Delta_g$ -Sauerstoffmoleküle in das Strömungssystem gegeben. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Anregungsspektren der 000–000 Banden (Abb. 54) und 001–000 Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ zeigen eine Serie von Subbanden mit $\Delta K_a = \pm 1$, während die Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ im Bandenzentrum überlappen.



Sowohl die Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ als auch jene mit $\Delta K_a = \pm 1$ zeigen Bandenköpfe in den R-Zweigen, wobei letztere keine bzw. sehr schwache Q-Zweige aufweisen.

Die ermittelten Wellenzahlen der für BiOH und BiOD gemessenen Banden und Subbanden aus den gemessenen Anregungs- und Fluoreszenzspektren sind in den folgenden Tabellen (Tab. 39 bis Tab. 41) zusammengefasst. Aus diesen Werten wurden die spektroskopischen Konstanten T_0 , $A-1/2$ (B+C) und D_K für die einzelnen Schwingungsniveaus berechnet (Tab. 42), indem diese Größen beim Einsetzen der Wellenzahlen der Bandenköpfe in die Gleichung zur Beschreibung annähernd symmetrischer Kreisel vom Prolate-Typ (Gl. 50) angeglichen wurden. Bei der Analyse der Spektren des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ wurden die Konstanten für den unteren Zustand auf die erheblich genaueren Werte (Tab. 42) fixiert, die bei der



Analyse der FTIR-Emissionsspektren des Überganges $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ im NIR-Bereich (Kap. 4.2.2.1) erhalten wurden. Die Fits wurden mit den Werten von 12 (BiOH, Standardabweichung: 0.44 cm^{-1}) bzw. 11 (BiOD) Bandenköpfen (Tab. 41) durchgeführt, wobei im Gegensatz zum BiOH beim BiOD die Bandenköpfe der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ wegen ungenügender Auflösung nicht auswertbar waren.

Die Rotationskonstanten für den Zustand \tilde{A}_1A' wurden sowohl aus der Analyse der Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ wie auch des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ bestimmt, wobei letztere geringfügig kleiner sind. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen von $\leq 0.2 \text{ cm}^{-1}$ für Anregungsspektren mittlerer Auflösung (0.15 cm^{-1}) kann jedoch von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden.

$K_a' - K_a''$	000–000		000–001		001–001		001–000	
	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD
0–0	22783.16	22816.87	22278.70	22324.42	22549.14		23054.04	23080.92
1–1	22783.88		22279.49	22324.71	22550.41	22588.83	23055.26	23081.56
2–2	22785.44		22281.23	22325.16	22553.31	22590.21	23057.92	23082.89
3–3	22787.21		22283.26	22325.76	22556.52	22591.94	23061.01	23084.76
4–4	22788.40		22284.71	22326.11	22559.21	22593.52	23063.45	23086.57
5–5				22326.36		22595.11		23087.95
6–6						22595.46		23088.91

Tab. 39: Wellenzahlen ($\tilde{n}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den R-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0$ für den Übergang $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH und BiOD

Bande	$\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$		$\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_3A'$		$\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{a}_1A'$	
	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD
000–000	22783	22815	16604	16646	11452	11518
000–001	22301	22345	16065	16133	10998	10998
000–002	21819	21871	15575	15640		
000–003	21325	21403	15084	15198		
000–004	20836	20911	14637	14743		
000–005	20365	20478		14288		
000–006				13763		
000–100	19115	20156				
001–000	23057	23078	16882	16916		
001–001	22578	22608				
001–002	22074	22142				
001–003	21592	21667				
001–004	21087	21172				
001–005	20626	20707				
001–006		20221				
001–007		19781				

Tab. 40: Wellenzahlen ($\tilde{n}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Maxima der Fluoreszenzbanden der Übergänge $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$, $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{X}_3A'$ und $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{a}_1A'$ von BiOH und BiOD

$K_a' - K_a''$	000–000		000–001		001–001	
	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD
0–0	16598.92					
1–1	16600.19					
2–2	16602.78					
3–3	16605.04					
4–4	16607.41					
5–5						
6–6	16603.61					
1–0	16622.78*	16649.62*	16100.27*		16894.46*	16914.46*
2–1	16670.72	16674.48	16148.22		16943.61	16940.47
3–2	16718.93	16700.12	16196.65		16993.15	16967.26
4–3	16765.96	16725.73	16243.81		17041.40	16994.32
5–4		16751.05			17087.43	17020.72
6–5		16775.09				17045.89
7–6		16798.38				
0–1	16568.88*	16617.39*	16046.32*		16840.24*	16881.94*
1–2	16530.05	16598.57	16007.67		16801.81	
2–3	16487.49	16575.41	15965.46		16760.37	
3–4	16446.63	16552.77				
4–5		16530.45				
5–6						

Tab. 41: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Bandenköpfe in den R-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = 0, \pm 1$ für den Übergang $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ von BiOH und BiOD

Die bisher dargestellten Ergebnisse der Messungen an dem elektronischen Zustand \tilde{A}_1A' der Moleküle BiOH und BiOD lassen die anschließenden Schlußfolgerungen zu:

Die Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH und BiOD müssen aufgrund der berechneten gleichen Symmetrie beider Zustände die Struktur eines parallelen Überganges aufweisen [15]. Die zu diesem Übergang gemessenen LIF-Anregungsspektren bestätigen dies eindeutig. Ebenso eindeutig ist die Bandenzuordnung in diesen Spektren, die durch die gut beobachtbare Isotopenverschiebung untermauert wird. So liegt die Verschiebung bei den isotopomeren Verbindungen für die ν_3 -Schwingung bei 12.1 cm^{-1} für den Zustand \tilde{A}_1A' bzw. bei 6.4 cm^{-1} für den Zustand \tilde{X}_1A' . Diese gemessenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen

	\tilde{X}_1A'		\tilde{X}_3A'		\tilde{a}_1A'		\tilde{A}_1A'	
	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD	BiOH	BiOD
T₀								
000	0	0	6183.8(3) ^a	6179.3(2) ^a	11326 ^b	11294 ^b	22782(1) ^c	22815(1) ^c
001	504.7 ^{c,d}	492.6 ^{c,d}			11846 ^b	11814 ^b	23054(1) ^c	23081(1) ^c
002	974 ^b	940 ^b						
003	1461 ^b	1411 ^b						
004	1959 ^b	1906 ^b						
005	2425 ^b	2354 ^b						
006		2858 ^b						
007		3298 ^b						
100	3669 ^b	2662 ^b						
A-1/2 (B+C)								
000	23.47(6) ^a	12.49(2) ^a	23.09(6) ^a	12.37(2) ^a			24.08(2) ^d	12.68(2) ^d
							23.99(5) ^c	12.69(2) ^c
001	23.40(4) ^d	12.51(2) ^d	23.20(8) ^c				24.53(5) ^d	12.94(2) ^d
							24.25(8) ^c	12.93(2) ^c
D_K								
000	0.027(4) ^a	0.005(2) ^a	0.020(4) ^a	0.005(2) ^a			0.045(1) ^d	0.0089(6) ^d
							0.040(3) ^c	0.0085(4) ^c
001	0.026(3) ^d	0.0052(4) ^d	0.034(7) ^c				0.054(3) ^d	0.012(6) ^d
							0.039(3) ^c	0.011(5) ^c

Tab. 42: Berechnete spektroskopische Konstanten für BiOH und BiOD (Angaben in cm^{-1})

- a Daten aus der Analyse von Banden des Überganges $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$
- b Daten aus niedrig aufgelösten Spektren (Fehlergrenzen $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$)
- c Daten aus der Analyse von Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$
- d Daten aus der Analyse von Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$

mit den näherungsweise nach der Formel für zweiatomige Moleküle berechneten Verschiebungen überein.

Nicht mehr so eindeutig möglich ist die Spektreninterpretation bei den Banden in der Nähe von 600 nm aufgrund des energetisch als sehr gering berechneten Abstandes der Zustände \tilde{X}_2A'' und \tilde{X}_3A' von 29 cm^{-1} [15]. Dadurch ist es denkbar, daß die in den Fluoreszenz- und Anregungsspektren gemessenen Banden entweder durch eine Überlagerung des parallelen Überganges $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_3A'$ mit dem senkrechten Übergang $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_2A''$ entstehen oder Hybridbanden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_3A'$ darstellen. Letztere Möglichkeit basiert auf Ergebnissen der theo-

retischen Berechnungen [15], nach denen der Zustand \tilde{A}_1A' einen Mischungscharakter von vier verschiedenen Λ -S Zuständen ($1^3A''$, $2^3A''$, $1^3A'$ und $2^1A'$) aufweist. Für die Beobachtung von Hybridbanden bei 600 nm spricht außerdem die Tatsache, daß sich die Bandenköpfe in den R-Zweigen der Subbanden sowohl mit $\Delta K_a = 0$ als auch mit $\Delta K_a = \pm 1$ mit einer Standardabweichung von nur 0.44 cm^{-1} fitten lassen. Die theoretischen Berechnungen [15] ergeben, daß die parallelen Übergänge bei diesen Molekülen wesentlich größere Übergangsmomente erwarten lassen. Dies stützt die Annahme, daß die Spektren im Bereich um 600 nm die Hybridbanden des parallelen Überganges $\tilde{A}_1A' \leftrightarrow \tilde{X}_3A'$ zeigen.

Die mit niedriger Auflösung gemessenen Fluoreszenzbanden bei 900 nm (Abb. 53) gehören zum Übergang $\tilde{A}_1A' \rightarrow \tilde{a}_1A'$, was sowohl durch die Anregungsspektren aus LIF-Messungen als auch durch die FTIR-Emissionsmessungen zum Übergang $\tilde{a}_1A' - \tilde{X}_1A'$ bei 11300 cm^{-1} (Kap. 4.2.3.1) bestätigt wird.

4.2.4.1 Kinetische Messungen zum elektronischen Zustand \tilde{A}_1A'

Die zeitaufgelöst gemessene Abklingkurve der Fluoreszenz des Zustands \tilde{A}_1A' , $v_3' = 0$ von BiOH (Abb. 55) zeigt ein einfaches exponentielles Verhalten. Bei diesen Messungen zeigte sich, daß die effektive Abklingzeit τ_{eff} stark abhängt von den verwendeten Drücken an Argon und Wasser (Abb. 56). Die Abklingzeiten wurden gemessen mit Partialdrücken an Wasser im Bereich von 0 – 80 mTorr bzw. 1.28 –

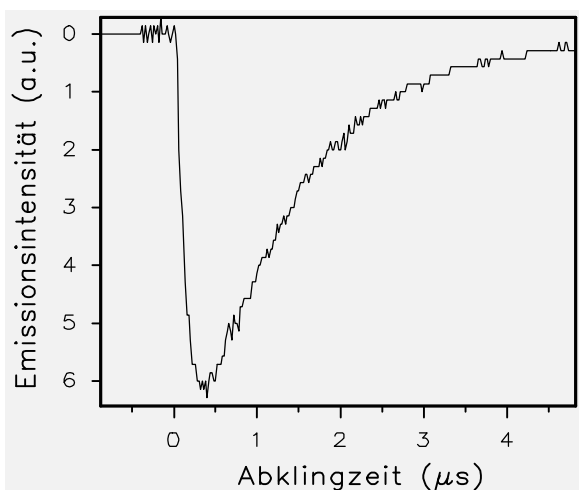


Abb. 55: Zeitaufgelöste Abklingkurve des Zustandes \tilde{A}_1A' , $v_3' = 0$ von BiOH (Anregung bei 438.838 nm, Gesamtdruck Argon $\cong 1.4$ Torr)

2.88 Torr für Argon. Die Strahlungslebensdauer bei Extrapolation der Drücke für Wasser und Argon auf null ergab einen Wert von $0.92 \pm 0.03 \mu\text{s}$ für diesen Zustand.

Aus der Steigung der Geraden bei Auftragung von $1/\tau_{\text{eff}}$ gegen verschiedene Partialdrücke an Wasser bzw. Argon (Abb. 56) wurden die Löschgeschwindigkeitskonstanten für diese Gase bestimmt mit $k_q^{\text{H}_2\text{O}} = (5.0 \pm 0.8) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_q^{\text{Ar}} = (10.3 \pm 0.4) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ebenso zeigten He, N₂, H₂, D₂ und CO₂ in qualitativen Messungen starke Löscheffekte für diesen Zustand.

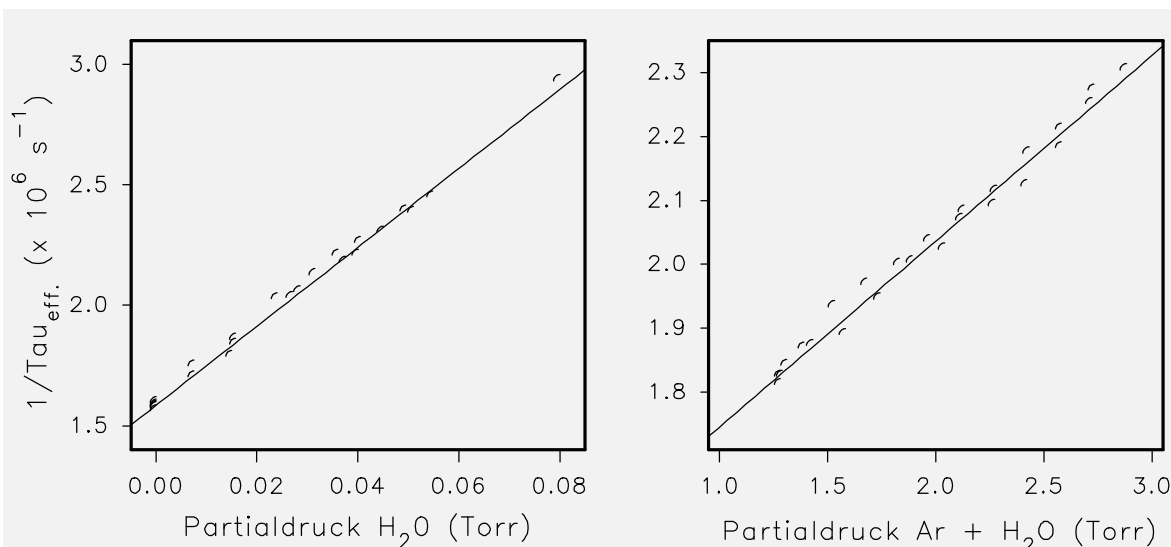


Abb. 56: Bestimmung der Löschgeschwindigkeitskonstanten des Zustandes \tilde{A}_1A' , $v_3' = 0$ von BiOH mit den Gasen Wasser und Argon aus der Steigung der Geraden, die man bei Auftragung von $1/\tau_{\text{eff}}$ gegen verschiedene gemessene Gasdrücke erhält

4.2.5 Diskussion

Aus der Reihe der in dieser Arbeit untersuchten dreiatomigen Bismuthydride stellt das BiOH das am besten untersuchte Molekül dar. Insgesamt fünf verschiedene Übergänge (Abb. 60) einschließlich des hochaufgelöst gemessenen Feinstrukturübergangs konnten analysiert werden. BiOH läßt sich somit in gewisser Weise als ein Musterbeispiel für die spektroskopische Erforschung dreiatomiger Hydrid-Moleküle auffassen. Zum einen ist das Vorhandensein mehrerer stabiler, tief liegender Elektronenzustände, deren Verwandtschaft mit dem isoelektronischen zweiatomigen BiF gegeben ist, ein glücklicher Umstand. Da beim BiOH keine die Spektren unübersichtlich machenden Isotope vorliegen und zudem die Spin-Bahn-Aufspaltung bei diesem Molekül vergleichbar groß wie beim BiF ist, so daß der Feinstrukturübergang gerade noch im Einsatzbereich des hochempfindlichen Germaniumdetektors liegt, konnte erstmals eine detaillierte Rotationsanalyse dieses Übergangs für ein dreiatomiges Hydrid vorgenommen werden. Zahlreiche spektroskopische Details, wie Hyperfeinstrukturaufspaltung, magnetische Dipolstrahlung und Störungen, deren Ursache in einer *Renner-Teller-Wechselwirkung* vermutet wird, konnten beim BiOH beobachtet werden. Ein Vergleich der gemessenen Elektronenzustände mit den für das BiOH berechneten [15] zeigt Abb. 60. Auffällig ist, daß nicht ein einziger Übergang zwischen zwei Zuständen beobachtet werden konnte, an denen die elektronische Rasse A'' beteiligt ist. Offensichtlich ist hier für solche Übergänge die Übergangswahrscheinlichkeit zu gering.

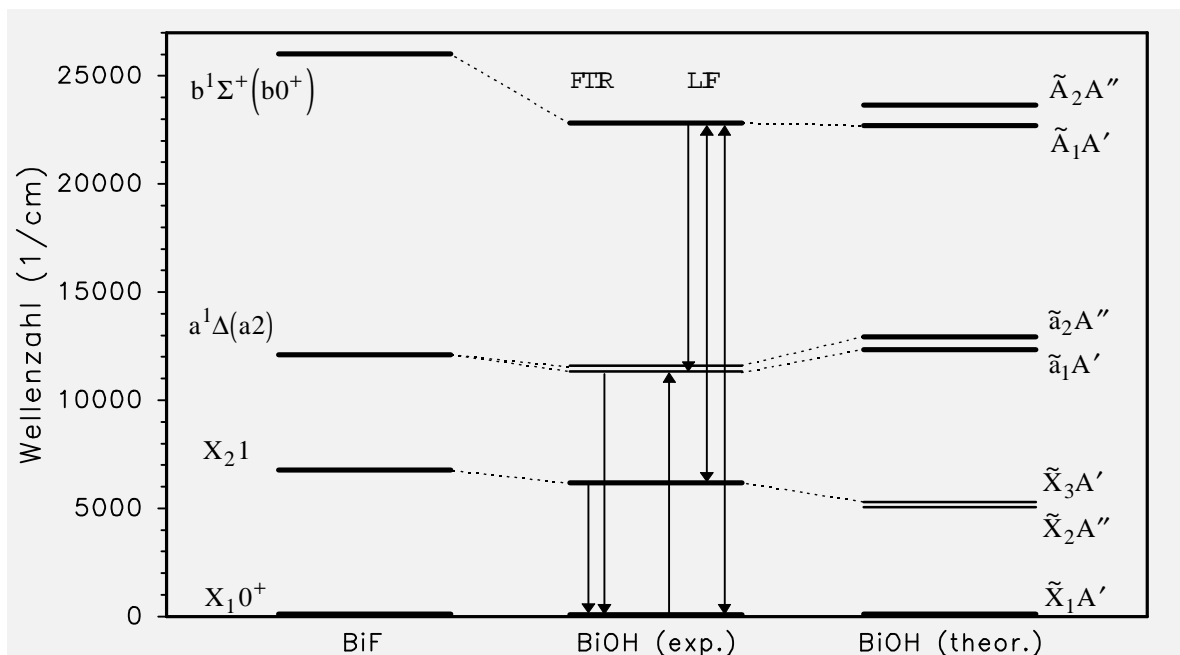


Abb. 60: Energieniveauschema von BiOH mit den experimentellen Werten im Vergleich zu den berechneten Zuständen [15] sowie im Vergleich mit den verwandten Zuständen des isoelektronischen BiF [86]; die eingezeichneten Pfeile beschreiben die in dieser Arbeit nach der FTIR- bzw. LIF-Methode untersuchten Übergänge

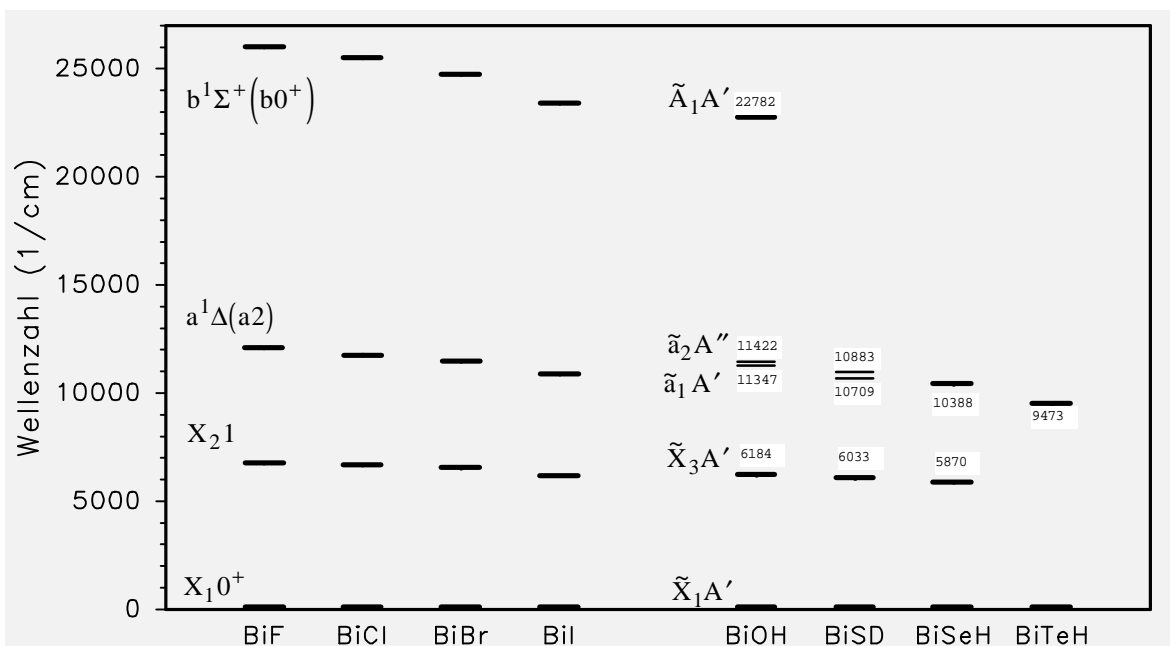


Abb. 61: Energieniveaudiagramm der tiefliegenden Elektronenzustände der zweiatomigen Bismuthalogenide im Vergleich zu denen der isoelektronischen dreiatomigen Bismuthydride [86] (die Zahlen entsprechen den Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Ursprünge der 000–000 Bande bei BiOH und BiSD bzw. den Wellenzahlen des Bandenkopfs im P-Zweig der Subbande 0–0 der jeweiligen 000–000 Bande beim BiSeH und BiTeH)

Im Vergleich zum BiOH wird die spektroskopische Zugänglichkeit des nächstschwereren Moleküls dieser Reihe, dem BiSH bzw. BiSD, direkt von mehreren Faktoren erschwert. Zum einen liegt der Feinstrukturübergang $\tilde{X}_3 \rightarrow \tilde{X}_1$ um etwa 150 cm^{-1} niedriger als beim BiOH und damit nicht mehr im Bereich des Germaniumdetektors. Eine weitere Konsequenz der Zunahme an Masse im Molekül ist eine dichter beieinander liegende Subbandenstruktur, die zu wesentlich stärkerer Überlagerung in der Rotationsstruktur und damit zu einer Unauswertbarkeit in den Spektren führt. Hinzu kommt außerdem, daß beim BiSH trotz mehrerer Versuche mit der LIF-Methode keine Anregungsspektren des Übergangs $\tilde{A}_1 \leftarrow \tilde{X}_1$, der im Bereich von $22\,000 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten ist, gemessen werden konnten. Die Ursache hierfür könnten theoretische Berechnungen zum BiSH erklären. Ohne diese läßt sich zur Zeit nur spekulieren, ob der Zustand $\tilde{A}_1 A'$ repulsiv, durch einen anderen kreuzenden Zustand analog wie beim BiH prädissoziiert oder einfach nur die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Übergang zu klein ist. Alle diese eine genaue spektroskopische Analyse beim BiSH/BiSD erschwerenden Faktoren sind bei den schwereren Homologen BiSeH/BiSeD und BiTeH/BiTeD natürlich von noch größerer Bedeutung, und die zur Verfügung stehenden spektroskopischen Untersuchungsmethoden können hier für die nächste Zeit keine großen Fortschritte erwarten lassen. Somit stellen die für das BiSD näherungsweise erhaltenen Rotationskonstanten der Zustände $\tilde{X}_1 A'$, $\tilde{X}_3 A'$, $\tilde{a}_1 A'$ und $\tilde{a}_2 A'$ (Tab. 43) die Grenze des zur Zeit machbaren innerhalb der untersuchten Reihe dar.

		$\tilde{\chi}_1 A'$	$\tilde{\chi}_3 A'$	$\tilde{a}_1 A'$	$\tilde{a}_2 A''$	$\tilde{A}_1 A'$
BiOH	ν_0	0	6183.97	11346.7	11421.9	22782
	A_{eff}	23.81	23.34	22.10	24.94	24.08
	D_K	0.037	0.020	0.075	-0.071	0.045
BiSD	ν_0	0	6033.19	10709.4	10882.6	–
	A_{eff}	5.72	5.90	5.32	4.64	–
	D_K	-0.0019	-0.0057	-0.0033	0.0010	–

Tab. 43: Zusammenfassung der spektroskopischen Konstanten (in cm^{-1}) aus der Analyse der jeweiligen 0_0^0 -Banden

Ein Vergleich der Reihe der Bismuthalogenide mit der Reihe der dreiatomigen Bismuthydride (Abb. 61) zeigt aufgrund der Massezunahme in den Molekülen für die energetische Lage der tiefliegenden Elektronenzustände praktisch identische Tendenzen.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die Aufnahme von niedrig aufgelösten Fluoreszenzspektren und mittelmäßig bis hochaufgelösten Anregungsspektren mittels der LIF-Methode gelang erstmals das Messen des Zustandes $b^1\Sigma^+$ bei den Molekülen SbH/SbD und NI in der Gasphase, indem die Elektronenübergänge aus diesem Zustand in die beiden Komponenten X_10^+ und X_21 des infolge Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Grundzustandes $X^3\Sigma^-$ beobachtet wurden. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten des Zustandes $b^1\Sigma^+$ sowie die ebenfalls bestimmten Lebensdauern und mit einigen Gasen ermittelten Löschgeschwindigkeitskonstanten vervollständigen den spektroskopischen Wissensstand für die schwereren Homologen innerhalb der beiden Reihen der zweiatomigen Gruppe V-Hydride/-Deuteride und der Stickstoffmonohalogenverbindungen.

Obwohl der Übergang $b^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^3\Sigma^-$ in der Reihe der Gruppe V-Hydride als letzter für das SbH/SbD gemessen wurde, so ist er bei diesem Molekül dennoch besonders interessant. Stellt doch dieser elektronische Übergang den einzigen aller bisher gemessenen $b-X$ Übergänge von zweiatomigen Hydriden dar, in dessen Spektrum neben der normalen elektrischen Dipolstrahlung gleichzeitig Linien magnetischer Dipolstrahlung beobachtet wurden.

Für das BiH und BiD konnte eine starke v' - und J' -Abhängigkeit bei der Lebensdauer des Zustandes $b^1\Sigma^+$ festgestellt werden, was zusammen mit der gleichzeitig beim BiH beobachteten anomalen Intensitätsverteilung der Rotationslinien in der 2-0 Bande des Anregungsspektrums $B0^+ \leftarrow X_10^+$ auf einen sehr effektiven strahlungslosen Deaktivierungskanal schließen läßt.

Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten für den Zustand $b^1\Sigma^+$ von NI entsprechen ziemlich genau den Werten, die bei Extrapolation der Konstanten für die leichteren homologen Stickstoffmonohalogenverbindungen auf das NI als schwerstes Molekül dieser Reihe zu erwarten waren. Lediglich die Tatsache, daß bei einem Vergleich von berechneten mit beobachteten Linienintensitäten bei einer Anwendung vom Hundschen Kopplungsfall a wesentlich realitätsnähere Ergebnisse erhalten wurden als bei einer Beschreibung des Grundzustandes $X^3\Sigma^-$ nach Fall c, ist vielleicht in anbetracht der Schwere des Moleküls nicht so offensichtlich.

Alle in dieser Arbeit untersuchten dreiatomigen Moleküle der homologen Reihe BiXH/D (X = Elemente der VI. Hauptgruppe) sind in der Literatur noch nicht bekannt und somit im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals spektroskopisch untersucht worden. Dabei zeichnet sich gerade diese Gruppe von Molekülen durch eine Reihe stabiler tiefliegender Elektronenzustände aus, deren Verwandtschaft zu denen der zweiatomigen isoelektronischen Monohalogenverbindungen mit den Elementen der V. Hauptgruppe (NF, NCl, ..., BiBr, BiI) frappierend ist. So konnte der bei schwereren Molekülen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in die einzelnen Multipllettkomponenten aufgespaltene Grundzustand für die ersten drei Hydride und

Deuteride der BiXH/D-Gruppe (mit $X = O, S, Se$) in Form von Hybridbanden des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ gemessen werden. Für BiOH erlaubte die Auswertung eines hochaufgelöst gemessenen Chemilumineszenzspektrums eine Rotationsanalyse dieses Übergangs, in der von der 0_0^0 -Bande mehrere Subbanden des senkrechten Anteils der Hybridbande, gekennzeichnet durch die Auswahlregel $\Delta K_a = \pm 1$, nach dem Modell des asymmetrischen Rotors gemeinsam gefittet werden konnten. Für das BiSD konnte eine wesentlich vereinfachte Analyse, in der nur die Bandenköpfe in den P-Zweigen der Subbanden mit $\Delta K_a = \pm 1$ nach dem Modell eines annähernd symmetrischen Rotors gefittet wurden, zum Erhalten von Näherungswerten für A_{eff} und D_K beider Zustände genutzt werden.

Der erste angeregte elektronische Zustand \tilde{a}_1A' konnte für die gesamte Reihe der untersuchten dreiatomigen Moleküle beobachtet und durch Emissionsspektren des Übergangs $\tilde{a}_1A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ gemessen werden. Die Spektren zeigen eine für einen parallelen Übergang typische Subbandenstruktur mit $\Delta K_a = 0$, die dazugehörigen Bandenköpfe ließen sich für BiOH und BiSD jedoch nicht nach dem Modell eines annähernd symmetrischen Rotors mit den aus der Analyse des Überganges $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ erhaltenen und fixierten Konstanten des Zustandes \tilde{X}_1A' fitten. Unter Annahme einer Störung des Zustandes \tilde{a}_1A' durch den nicht beobachteten Zustand \tilde{a}_2A'' , die ein sogenanntes *Renner-Teller-Paar* zu bilden scheinen, konnte unter Verwendung eines Störelementes in der Matrix ein Formalismus gefunden werden, nach welchem sich die Subbanden gut fitten lassen und wodurch eine näherungsweise Bestimmung der spektroskopischen Konstanten ν_0 , A_{eff} und D_K beider Zustände des *Renner-Teller-Paares* ermöglicht wurde.

Der nächsthöhere Elektronenzustand \tilde{A}_1A' , welcher bei den isoelektronischen zweiatomigen Molekülen dem Zustand $b0^+$ entspricht, konnte durch die Messung von Anregungs- und Fluoreszenzspektren nach der LIF-Methode für die Moleküle BiOH und BiOD beobachtet werden, während dies für BiSH bereits nicht mehr gelang. In den Anregungsspektren des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_1A'$ bestehen die einzelnen Banden aus einer parallelen Subbandenstruktur mit $\Delta K_a = 0$, während hingegen in den Banden des Überganges $\tilde{A}_1A' \leftarrow \tilde{X}_3A'$ eine Hybridbandenstruktur zu erkennen ist. Für den Zustand \tilde{A}_1A' von BiOH und BiOD konnten Rotationskonstanten durch Fitten nach dem Modell eines annähernd symmetrischen Kreiselmoleküls vom Prolate-Typ erhalten und Strahlungslebensdauern und Löschgeschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen Gasen bestimmt werden.

6 Ausblick auf weitere Untersuchungen

Die in dieser Arbeit untersuchten dreiatomigen Moleküle der homologen Reihe BiXH/D ($X =$ Elemente der VI. Hauptgruppe) zeichnen sich durch die Verwandtschaft der tiefliegenden Elektronenzustände zu denen der zweiatomigen isoelektrischen Bismuthalogenide aus. Letztere sind spektroskopisch bereits größtenteils bestens charakterisiert. Gleiches gilt auch für die zweiatomigen Halogenide von Antimon, Blei und Tellur, so daß sich hier die Frage stellt, in wieweit von diesen Metallhalogeniden die isoelektronischen dreiatomigen Hydroxide stabile Elektronenzustände aufweisen und ob sich diese beobachten lassen. Erste Anhaltspunkte hierfür sind bereits gegeben, da bei FTIR-Messungen im NIR-Bereich am Feinstrukturübergang $X_2^2\Pi_{3/2}-X_1^2\Pi_{1/2}$ der Bleimonohalogenide [124] ein Bandensystem beobachtet wurde, daß vermutlich einem Übergang zwischen den Multiplettkomponenten des aufgespaltenen Grundzustands von PbOH bzw. PbOD zuzuordnen ist. Für eine systematische Erforschung der Moleküle PbOH/D , SbOH/D und TeOH/D sowie deren schwerere Homologe wären jedoch zuvor durchgeführte theoretische Berechnungen dringend wünschenswert, da nur durch solche Vorinformationen, -gerade auch bei Experimenten nach der LIF-Methode-, wirklich gezielt nach neuen Übergängen gesucht werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Haken, H. C. Wolf
Atom- und Quantenphysik
Springer-Verlag, 5. Auflage, Berlin (1993)
- [2] G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules
Van Nostrand, New York (1950)
- [3] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay and M. Vervloet
A New Band Spectrum of BiO in the Near-Infrared Region
Chem. Phys. Lett. **179**, 103-108 (1991)
- [4] O. Shestakov, R. Breidohr, H. Demes, K. D. Setzer, and E. H. Fink
Electronic States and Spectra of BiO
J. Mol. Spectrosc. **190**, 28-77 (1998)
- [5] K.P. Huber and G. Herzberg
Constants of Diatomic Molecules
Van Nostrand, Princeton (1979)
- [6] R. E. Miller
High-Resolution Emission Vegard-Kaplan Bands of Nitrogen
J. Chem. Phys. **43**, 1695-1701 (1965)
- [7] D. E. Shemansky and N. P. Carleton
Lifetime of the N₂ Vegard-Kaplan System
J. Chem. Phys. **51**, 682-688 (1969)
- [8] D. E. Shemansky
N₂ Vegard-Kaplan System in Absorption
J. Chem. Phys. **51**, 689-700 (1969)
- [9] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov and E. H. Fink
The a¹Δ (a₂) State of BiCl, BiBr and BiI
J. Mol. Spectrosc. **175**, 48-53 (1996)
- [10] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov, and E. H. Fink
The a¹Δ – X³Σ⁻ Transitions of PH and PD
Chem. Phys. Lett. **249**, 183-190 (1996)

- [11] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov, and E. H. Fink
The $a^1\Delta - X^3\Sigma^-$ Transitions of AsH and AsD
J. Mol. Spectrosc. **178**, 165-171 (1996)
- [12] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov, and E. H. Fink
The $a^1\Delta(a_2) - X^3\Sigma^-(X_2 1)$ Transitions of SbH and SbD
J. Mol. Spectrosc. **179**, 79-84 (1996)
- [13] J. M. Brown, E. A. Colburn, J. K. Watson and F. D. Wayne
An Effective Hamiltonian for Diatomic Molecules
J. Mol. Spectrosc. **74**, 294-318 (1979)
- [14] G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure
III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules
Krieger Publ. Comp., Malabar, FL (1991)
- [15] Y. Khandogin, A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, G. Hirsch, and R. J. Buenker
Ab initio Relativistic CI Calculations of the Spectroscopic Constants and Transition Probabilities for the Low-lying States of the BiOH/HBiO
J. Mol. Spectrosc. **108**, 22-33 (1997)
- [16] Ch. Jungen and A. J. Merer
Molecular Spectroscopy: Modern Research Vol. II, Chapter 3: The Renner-Teller Effect
Edited by K. Narahari Rao, Academic Press, Inc. (1976)
- [17] W. Demtröder
Grundlagen und Techniken der Laserspektroskopie
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg (1977)
- [18] N. J. Dovichi, D. S. Moore, and R. A. Keller
Use of the Optogalvanic Effect and the Uranium Atlas for Wavelength Calibration of Pulsed Lasers
Appl. Optics **21**, 1468 (1982)
- [19] J. R. Nestor
Optogalvanic Spectra of Neon and Argon in Glow Discharge Lamps
Appl. Optics **21**, 4154 (1982)
- [20] G. A. Bickel and K. K. Innes
Near Infrared and Visible Two-Photon Transitions in the Optogalvanic Spectrum of Neon
Appl. Optics **24**, 3620 (1985)

- [21] S. H. Ashworth and J. M. Brown
An Atlas of Optogalvanic Transitions in Neon
Science and Engineering Research Council, RAL-91-069 (1991)
- [22] A. N. Nesmeyanov
Vapor Pressure of the Chemical Elements
Elsevier Publishing Company, Washington D.C. (1963)
- [23] E. H. Fink, O. Shestakov, and K. D. Setzer
Fine Structure Transitions of BiOH in the Near-infrared Region
J. Mol. Spectrosc. **183**, 163-167 (1997)
- [24] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov, and E. H. Fink
The $a^1\Delta(a_2) - X^3\Sigma^-(X_2 1)$ Transitions of BiH and BiD
to be published
- [25] W. Hack and Th. Mill
Spectroscopic Constants of NH ($a^1\Delta$) from the $c^1\Pi(v'=0) - a^1\Delta(v''\leq 3)$
Laser-Induced Fluorescence Spectra
J. Mol. Spectrosc. **144**, 358-365 (1990)
- [26] R. S. Ram and P. F. Bernath
Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy of ND and PH
J. Mol. Spectrosc. **176**, 329-336 (1996)
- [27] C. Zetsch und F. Stuhl
Emissionen von NH und ND $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ aus der fensterlosen
Einwirkung einer Ar-Entladung in einem Strömungssystem
Berichte der Bunsen-Gesellschaft **80**, 1348-1354 (1976)
- [28] C. Zetsch und F. Stuhl
Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung von NH ($b^1\Sigma^+$) und ND ($b^1\Sigma^+$)
Berichte der Bunsen-Gesellschaft **80**, 1354-1364 (1976)
- [29] U. Blumenstein, F. Rohrer, and F. Stuhl
Radiative Lifetime of Metastable NH ($b^1\Sigma^+$)
Chem. Phys. Lett. **107**, 347-350 (1984)
- [30] G. Di Stefano, M. Lenzi, A. Margani, and C. Nguyen Xuan
The ($b^1\Sigma^+$) State of PH in the Vacuum Ultraviolet Photolysis of Phosphine
J. Chem. Phys. **68**, 959-963 (1978)
- [31] A. T. Droege and P. C. Engelking
The $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Transition of PH: A Measurement of the Term Energy, Bond
Length, and Vibrational Frequency of a Phosphinidene Metastable
J. Chem. Phys. **80**, 5926-5929 (1984)

- [32] C. Nguyen Xuan, G. Di Stefano, M. Lenzi, A. Margani, and A. Mele
Radiative Lifetime and Collisional Relaxation of PH ($b^1\Sigma^+$)
Chem. Phys. Lett. **57**, 207-210 (1978)
- [33] M. Lenzi, A. Margani, C. Nguyen Xuan, and G. Di Stefano
Collisional Deactivation of PH ($b^1\Sigma^+$) by Some Diatomic Molecules
Chem. Phys. Lett. **63**, 86-89 (1979)
- [34] A. Margani, C. Nguyen Xuan, G. Di Stefano, and M. Lenzi
Collisional Deactivation of PH ($b^1\Sigma^+$) by Rare Gases
J. Chem. Phys. **75**, 4912-4920 (1981)
- [35] M. N. Ashfold, R. N. Dixon and R. J. Stickland
Multiphon Ionisation Detection of PH (PD) Radicals in their $b^1\Sigma^+$ Electronic State
Chem. Phys. Lett. **111**, 226-233 (1984)
- [36] M. Arens and W. Richter
Spectroscopic Observation of the $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$ Transition of AsH
J. Chem. Phys. **93**, 7094-7096 (1990)
- [37] A. Heimer
Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids
Z. Phys. **95**, 328-336 (1935)
- [38] A. Heimer
Über das Bandenspektrum des Wismutdeuterids
Z. Phys. **103**, 621-626 (1936)
- [39] H. Neuhaus
Die Hyperfeinstruktur der BiH- und BiD-Banden
Z. Naturforsch. A **21**, 2113-2114 (1966)
- [40] O. Shestakov, R. Gielen, A. M. Pravilov, K. D. Setzer, and E. H. Fink
LIF Study of the $b^1\Sigma^+ (b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^- (X_1 0^+, X_2 1)$ Transition of SbH and SbD
J. Mol. Spectrosc. **191**, 199-205 (1998)
- [41] P. Bollmark and B. Lindgren
Absorption Spectra of SbH and SbD Radicals
Chem. Phys. Lett. **1**, 480 (1967)
- [42] P. Bollmark and B. Lindgren
Rotational Analysis of the Spectra of SbH and SbD
Physica Scripta **10**, 325-330 (1974)

- [43] P. Bollmark, B. Lindgren, and U. Sassenberg
Absorption spectra of the SbH and SbD Radicals in the Vacuum Ultraviolet Region
Physica Scripta **24**, 542-550 (1981)
- [44] K. Balasubramanian, N. Tanpipat, and J. E. Bloor
Spectroscopic Properties of SbH
J. Mol. Spectrosc. **124**, 458-463 (1987)
- [45] V. Stackmann, K. Lipus, and W. Urban
The Infrared Laser Magnetic Resonance Spectrum of SbH ($X^3\Sigma^-$)
Mol. Phys. **80**, 635-645 (1993)
- [46] R. D. Urban, K. Essig, and H. Jones
The Molecular Parameters of the Antimony Monodeuteride Radical from Diode Laser Spectroscopy
J. Chem. Phys. **99**, 1591-1596 (1993)
- [47] A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. M. Lingott, O. Bludsky, and R. J. Buenker
The Spectrum of Antimony Hydride: An *Ab Initio* Configuration Interaction Study Employing a Relativistic Effective Core Potential
J. Chem. Phys. **108**, 7695-7706 (1998)
- [48] A. Heimer and E. Hulthen
Band Spectra of Bismuth Hydride
Nature **127**, 557 (1931)
- [49] E. Hulthen
Spectrum of Bismuth Hydride
Nature **129**, 56-57 (1932)
- [50] E. Hulthen und A. Heimer
Spectrum of Bismuth Hydride
Nature **129**, 399 (1932)
- [51] E. Hulthen and H. Neuhaus
Magnetic Hyperfine Structure of Bismuth Hydride and Deuteride
Phys. Rev. **102**, 1415-1416 (1956)
- [52] M. A. Khan and Z. M. Khan
Rotational Analysis of Bands of a New Absorption System of BiH
Proc. Phys. Soc. (London) **88**, 211-215 (1966)
- [53] B. Lindgren and Ch. Nilsson
On the Spectra of BiH and BiD
J. Mol. Spectrosc. **55**, 407-419 (1975)

- [54] K. Balasubramanian
Relativistic Configuration Interaction Calculations of the Low-Lying States of BiH
Chem. Phys. Lett. **114**, 201-204 (1984)
- [55] K. Balasubramanian
Relativistic Quantum Calculations of Spectroscopic Properties of BiH
J. Mol. Spectrosc. **115**, 258-268 (1986)
- [56] A. F. Ramos, N. C. Pyper, and G. L. Malli
Relativistic Effects in Bonding and Dipole Moments for the Diatomic Hydrides of the Sixth-Row Heavy Elements
Phys. Rev. **38**, 2729-2739 (1988)
- [57] E. H. Fink, K. D. Setzer, D.A. Ramsay, M. Vervloet, and J. M. Brown
High-Resolution Study of the $A1 - X0^+$ Emission System of Bismuth Hydride
J. Mol. Spectrosc. **142**, 108-116 (1990)
- [58] R.-D. Urban, P. Polomsky, and H. Jones
A Reassessment of the Ground-State Infrared Spectrum of BiH and BiD
Chem. Phys. Lett. **181**, 485-490 (1991)
- [59] H. G. Hedderich and P. F. Bernath
Infrared Emission Spectroscopy of Bismuth Monohydride and Bismuth Monodeuteride
J. Mol. Spectrosc. **158**, 170-176 (1993)
- [60] A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, H.-P. Liebermann, and G. Hirsch
Spin-Orbit Configuration Interaction Study of the Potential Energy Curves and Radiative Lifetimes of the Low-Lying States of Bismuth Hydride
J. Chem. Phys. **100**, 2989-3001 (1994)
- [61] M. Beutel, K. D. Setzer, O. Shestakov and E. H. Fink
Low-Lying Electronic Transitions of BiH and BiD
to be published
- [62] G. A. Dilabio and P.A. Christiansen
Low-lying 0^+ States of Bismuth Hydride
Chem. Phys. Lett. **277**, 473-477 (1997)
- [63] A. Elliott
A Band Spectrum Attributed to NBr
Proc. Roy. Soc. London Ser. A **169**, 469-475 (1939)
- [64] R. V. Milton, N. B. Dunford, and A. E. Douglas
Spectrum of NBr Excited in Active Nitrogen
J. Chem. Phys. **35**, 1202-1211 (1961)

- [65] A. E. Douglas and W. E. Jones
The $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ Band System of NF
Can. J. Phys. **44**, 2251-2258 (1966)
- [66] W. E. Jones
The $a^1\Delta - X^3\Sigma^-$ Band System of NF
Can. J. Phys. **45**, 21-26 (1967)
- [67] R. Colin and W. E. Jones
The $b^1\Sigma^+ - X^3\Sigma^-$ Band System of NCl
Can. J. Phys. **45**, 301-309 (1967)
- [68] D. E. Milligan and M. E. Jacox
Infrared Spectra of NF, NCl, and NBr
J. Chem. Phys. **40**, 2461-2466 (1964)
- [69] R. Minkwitz and F. W. Froben
Low Temperature Infrared Measurements of NI
Chem. Phys. Lett. **39**, 473-475 (1976)
- [70] A. T. Pritt, Jr., and R. D. Coombe
Azide Mechanismus for the Production of NCl Metastables
Int. J. Chem. Kinet. **XII**, 741-753 (1980)
- [71] A. T. Pritt, Jr., D. Patel, and R. D. Coombe
Visible and Near-Infrared Electronic Transitions in NCl and NBr
J. Mol. Spectrosc. **87**, 401-415 (1981)
- [72] A. T. Pritt, Jr.
Spin-Spin and Spin-Rotation Constants of NBr ($X^3\Sigma^-$)
J. Mol. Spectrosc. **130**, 54-61 (1988)
- [73] J. C. Miller and L. Andrews
The $b^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^3\Sigma^-$ Transitions of NI, NBr, and NCl in Solid Argon at 12 K
J. Chem. Phys. **71**, 5276-5286 (1976)
- [74] A. C. Becker, J. Langen, H. M. Oberhoffer, and U. Schurath
Spectra, Lifetimes, and Kinetics of Matrix-Isolated NI $b^1\Sigma^+$ and $a^1\Delta$
J. Chem. Phys. **84**, 2907-2916 (1986)
- [75] H. Kruse
Phil. Diss.
BUGH Wuppertal (1985)

- [76] G. Bednarek
Phil. Diss.
BUGH Wuppertal (1989)
- [77] O. Shestakov, R. Gielen, K. D. Setzer, and E. H. Fink
Gas Phase LIF Study of the $b^1\Sigma^+(b0^+) \leftrightarrow X^3\Sigma^-(X_10^+, X_21)$ Transition of NI
J. Mol. Spectrosc. **192**, 139-147 (1998)
- [78] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, J. P. Towle and J. M. Brown
High-Resolution Study of the $X_21 \rightarrow X_10^+$ Fine-Structure Transition of BiF
J. Mol. Spectrosc. **178**, 143-156 (1996)
- [79] D. Boudjaadar, J. Brion, P. Chollet, G. Guelachvili and M. Vervloet
Infrared Emission Spectra of Five $\Delta v = 1$ Sequence Bands of the Free Radical NH in Its $X^3\Sigma^-$ State
J. Mol. Spectrosc. **119**, 352-366 (1986)
- [80] C. R. Brazier, R. S. Ram and P. F. Bernath
Fourier Transform Spectroscopy of the $A^3\Pi-X^3\Sigma^-$ Transition of NH
J. Mol. Spectrosc. **120**, 381-402 (1986)
- [81] Gmelin
Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry
N Suppl. Vol. **B1**, 32, Springer-Verlag (1993)
- [82] F. L. Whittaker
The $c^1\Pi-b^1\Sigma^+$ Band System of NH and ND
J. Phys. B Ser. **2**, 977-982 (1968)
- [83] R. S. Ram and P. F. Bernath
Infrared Fourier Transform Spectroscopy of PH
J. Mol. Spectrosc. **122**, 275-281 (1987)
- [84] K. D. Hensel, R. A. Hughes and J. M. Brown
IR Spectrum of the AsH Radical in its $X^3\Sigma^-$ State Recorded by Laser Magnetic Resonance
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 2999-3004 (1995)
- [85] M. Beutel
Phil. Diss.
BUGH Wuppertal (1999)
- [86] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, and M. Vervloet
The $X_21 - X_10^+$ Electronic Band Systems of Bismuth Monohalides in the Near Infrared
Chem. Phys. Letters **179**, 95-102 (1991)

- [87] C. N. Jarman, W. T. Fernando and P. F. Bernath
Laser Spectroscopy of the $\tilde{A}^1A' - \tilde{X}^1A'$ System of CuOH and CuOD
J. Mol. Spectrosc. **145**, 151-163 (1991)
- [88] C. N. Jarman, W. T. Fernando and P. F. Bernath
Further Analysis of the $\tilde{B}^1A'' - \tilde{X}^1A'$ System of CuOH and CuOD
J. Mol. Spectrosc. **144**, 286-303 (1990)
- [89] M. Trkula and D. O. Harris
Laser Spectroscopy of the $^1A'' - \tilde{X}^1A'$ System of CuOH and CuOD
J. Chem. Phys. **79**, 1138-1144 (1983)
- [90] R. L. Kuczkowski, D. R. Lide, Jr., and L. C. Krisher
Mikrowave Spectra of Alkali Hydroxides: Evidence of Linearity of CsOH and KOH
J. Chem. Phys. **44**, 3131-3132 (1966)
- [91] C. Matsumura and D. R. Lide, Jr.
Structure of the Alkali Hydroxides. III. Microwave Spectra of RbOH and RbOD
J. Chem. Phys. **50**, 71-75 (1969)
- [92] D. R. Lide, Jr. and C. Matsumura
Structure of the Alkali Hydroxides. IV. Interpretation of Vibration-Rotation Interactions in CsOH and RbOH and Refinement of Structures
J. Chem. Phys. **50**, 3080-3086 (1969)
- [93] D. R. Lide, Jr. and R. L. Kuczkowski
Structure of the Alkali Hydroxides. I. Microwave Spectrum of Gaseous CsOH
J. Chem. Phys. **46**, 4768-4774 (1967)
- [94] B. P. Nuccio, A. J. Apponi and L. M. Ziurys
Millimeter-Wave Rotational Spectroscopy of MgOD and CaOD ($X^2\Sigma^+$)
J. Chem. Phys. **103**, 9193-9199 (1995)
- [95] W. L. Barclay, Jr., M. A. Anderson and L. M. Ziurys
The Millimeter-Wave Spectrum of the MgOH Radical ($X^2\Sigma^+$)
Chem. Phys. Lett. **196**, 225-232 (1992)
- [96] M. Li and J. A. Coxon
High-Resolution Analysis of the Fundamental Bending Vibrations in the $\tilde{A}^2\Pi$ and $\tilde{X}^2\Sigma^+$ States of CaOH and CaOD
J. Chem. Phys. **102**, 2663-2674 (1995)
- [97] J. A. Coxon, M. Li and P. I. Presunka
Laser Spectroscopy of the $(010)^2\Sigma^{(+)}, ^2\Sigma^{(-)} - (000)^2\Sigma^+$ Parallel Bands in the $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ System of CaOH
J. Mol. Spectrosc. **164**, 118-128 (1994)

- [98] C. T. Scurlock, D. A. Fletcher and T. C. Steimle
Hyperfine Structure in the (000) $\tilde{X}^2\Sigma^+$ State of CaOH Observed by Pump/Probe
Microwave-Optical Double Resonance
J. Mol. Spectrosc. **159**, 350-356 (1993)
- [99] M. Li and J. A. Coxon
Laser Spectroscopy of the CaOH $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ (020)–(000) Band
J. Chem. Phys. **97**, 8961-8969 (1992)
- [100] C. N. Jarman and P. F. Bernath
High Resolution Laser Spectroscopy of the $\tilde{C}^2\Delta - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of CaOH and
CaOD
J. Chem. Phys. **97**, 1711-1718 (1992)
- [101] T. C. Steimle, D. A. Fletcher, K. Y. Jung and C. T. Scurlock
A Supersonic Molecular Beam Optical Stark Study of CaOH and SrOH
J. Chem. Phys. **96**, 2556-2564 (1992)
- [102] L. M. Ziurys, W. L. Barclay, Jr. and M. A. Anderson
The Millimeter-Wave Spectrum of the CaOH Radical ($\tilde{X}^2\Sigma^+$)
Astrophys. J. **384**, L63-L66 (1992)
- [103] J. A. Coxon, M. Li and P. I. Presunka
Laser Fluorescence Excitation Spectroscopy of CaOH and CaOD: The $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$
(100)–(000) Band System and the (100)–(020) Fermi Resonance
J. Mol. Spectrosc. **150**, 33-45 (1991)
- [104] R. A. Hailey, C. N. Jarman, W. T. Fernando and P. F. Bernath
The $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of CaOD
J. Mol. Spectrosc. **147**, 40-45 (1991)
- [105] P. F. Bernath and C. R. Brazier
Spectroscopy of CaOH
Astrophys. J. **288**, 373-376 (1985)
- [106] P. F. Bernath and S. Kinsey-Nielson
Dye Laser Spectroscopy of the $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of CaOH
Chem. Phys. Lett. **105**, 663-666 (1984)
- [107] R. C. Hilborn, Z. Qingshi and D.O. Harris
Laser Spectroscopy of the A–X Transitions of CaOH and CaOD
J. Mol. Spectrosc. **97**, 73-91 (1983)

- [108] R. F. Wormsbecher, M. Trkula, C. Martner, R. E. Penn and D. O. Harris
Chemiluminescent Reactions of Alkaline-Earth Metals with Water and Hydrazine
J. Mol. Spectrosc. **97**, 29-36 (1983)
- [109] P. I. Presunka and J. A. Coxon
Laser Spectroscopy of the $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of SrOH
J. Chem. Phys. **101**, 201-222 (1994)
- [110] M. A. Anderson, W. L. Barclay and L. M. Ziurys
The Millimeter-Wave Spectrum of the SrOH and SrOD Radicals
Chem. Phys. Lett. **196**, 166-172 (1992)
- [111] C. R. Brazier and P. F. Bernath
Laser and Fourier Transform Spectroscopy of the $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of SrOH
J. Mol. Spectrosc. **114**, 163-173 (1985)
- [112] J. Nakagawa, R. F. Wormsbecher and D. O. Harris
High-Resolution Laser Excitation Spectra of Linear Triatomic Molecules: Analysis of the
 $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ System of SrOH and SrOD
J. Mol. Spectrosc. **97**, 37-64 (1983)
- [113] M. A. Anderson, M. D. Allen, W. L. Barclay, Jr. and L. M. Ziurys
The Millimeter and Sub-Millimeter Spectrum of the BaOH Radical
Chem. Phys. Lett. **205**, 415-422 (1993)
- [114] T. Gustavsson, C. Alcaraz, J. Berlande, J. Cuvellier, J.-M. Mestdagh, P. Meynadier,
P. DePujo, O. Sublemontier and J.-P. Visticot
On the Perturbations in the (000-000) Band of the BaOH $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition
J. Mol. Spectrosc. **145**, 210-221 (1991)
- [115] W. T. Fernando, M. Douay and P. F. Bernath
Vibrational Analysis of the $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ and $\tilde{A}'^2\Delta - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transitions of BaOH and
BaOD
J. Mol. Spectrosc. **144**, 344-351 (1990)
- [116] S. Kinsley-Nielsen, C. R. Brazier and P. F. Bernath
Rotational Analysis of the $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ Transition of BaOH and BaOD
J. Chem. Phys. **84**, 698-708 (1986)
- [117] C. T. Scurlock, T. Henderson, S. Bosely, K. Y. Jung and T. C. Steimle
Molecular Beam Optical Stark Spectroscopy of CaSH
J. Chem. Phys. **100**, 5481-5490 (1994)

- [118] C. N. Jarman and P. F. Bernath
A High-Resolution Analysis of the $\tilde{A}^2A' - \tilde{X}^2A'$ Transition of CaSH by Laser Excitation Spectroscopy
J. Chem. Phys. **98**, 6697-6703 (1993)
- [119] W. T. Fernando, R. S. Ram, L. C. O'Brien and P. F. Bernath
Gas-Phase Inorganic Chemistry: Laser Spectroscopy of Calcium and Strontium Monothiolates and Monohydrosulfides
J. Phys. Chem. **95**, 2665-2668 (1991)
- [120] O. Shestakov, R. Gielen, and E. H. Fink
LIF Studies of the \tilde{A}_1A' States of BiOH and BiOD
J. Mol. Spectrosc. **192**, 111-118 (1998)
- [121] E. H. Fink and D. A. Ramsay
High-Resolution Study of the $\tilde{A}^2A' - \tilde{X}^2A''$ Transition of HO₂: Analysis of the 000-000 Band
J. Mol. Spectrosc. **185**, 304-324 (1997)
- [122] M. Paplewski
Phil. Diss.
BUGH Wuppertal (1995)
- [123] S. R. Polo
Energy Levels of Slightly Asymmetric Top Molecules
Can. J. Phys. **35**, 880-885 (1957)
- [124] K. Ziebarth, R. Breidohr, O. Shestakov and E. H. Fink
The Electronic Band Systems of Lead Monohalides in the Near Infrared
Chem. Phys. Lett. **190**, 271-278 (1992)

8 Anhang: Rotationslinientabellen

Anmerkungen:

- * Linien mit diesem Symbol sind im Fit nicht berücksichtigt worden
- ^a Die Zahlen in runden Klammern beschreiben die Abweichung (Differenz beobachteter Wert – berechneter Wert) in den letzten Nachkommastellen
- ^b Die Zahlen in eckigen Klammern sind berechnete Werte

Tab. A1: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Rotationslinien aus der Analyse der 0–0 Bande des Übergangs $b^1\Sigma^+ \leftarrow X^3\Sigma^-$ von SbH und SbD

J	$^S R(J)$	$^O P(J)$	$^O Q_{\text{ef}}(J)$	$^O R(J)$	$^O P(J)$
SbH					
0	13765.244(12) ^a				
1	13777.145(-6)	13742.850(-4)		13121.141(-6)	13086.851(0)
2	13789.559(11)	13732.407(5)	13098.820(-9)	13131.892(6)	13074.730(-10)
3	13802.405(8)	13722.448(4)	13099.033(1)	13142.283(7)	13062.304(-3)
4	13815.747(-12)	13712.979(3)	13099.302(-1)	13152.327(8)	13049.556(3)
5	13829.482(-19)*	13703.989(-6)	13099.645(2)	13162.036(-16)	13036.514(0)
6	13843.711(-17)	13695.479(-17)	13100.055(5)	13171.364(-19)*	13023.186(1)
7	13858.276(21)*	13687.478(9)	13100.528(3)	13180.403(-16)	13009.594(4)
8	13873.304(-12)	13679.894(-11)	13101.075(7)	13189.137(0)	12995.763(13)
9	13888.664(7)	13672.794(-3)	13101.692(10)	13197.542(3)	12981.671(-14)
10	13904.373(0)	13666.138(7)	13102.368(4)	13205.640(-17)	12967.420(4)
11	13920.412(-4)	13659.887(-8)	13103.119(5)	13213.498(11)	12952.967(1)
12	13936.768(3)	13654.075(0)	13103.933(-2)		12938.366(8)
13	13953.400(-5)		13104.811(14)		
SbD					
0	13759.947(-3)				
1	13765.887(0)	13748.487(-18)*		13105.363(4)	13087.969(-7)
2	13771.948(-17)*	13743.004(5)		13111.018(8)	13082.041(-4)
3	13778.169(-14)*	13737.642(3)	13094.050(3)	13116.597(7)	13076.042(-4)
4	13784.532(-6)	13732.428(4)	13094.176(-10)	13122.080(-17)*	13069.990(6)
5	13791.033(4)	13727.353(-5)	13094.355(-4)	13127.534(5)	13063.861(2)
6	13797.672(19)*	13722.428(-10)	13094.562(-5)	13132.889(1)	13057.675(2)
7	13804.408(0)	13717.667(2)	13094.805(-6)	13138.176(2)	13051.428(3)
8	13811.292(0)	13713.041(1)	13095.088(0)	13143.384(2)	13045.142(9)
9	13818.306(-3)	13708.559(-2)	13095.405(4)	13148.526(-1)	13038.792(9)
10	13825.440(3)	13704.225(-5)	13095.748(-2)	13153.591(-1)	13032.374(-10)
11	13832.695(4)	13700.049(4)	13096.142(8)	13158.580(-7)	13025.932(-9)
12	13840.065(2)	13695.987(-19)*	13096.569(16)*	13163.506(-6)	13019.466(12)
13	13847.554(6)	13692.089(-22)*	13097.005(-5)	13168.343(-23)*	13012.926(-3)
14	13855.141(-4)	13688.377(16)*	13097.511(10)	13173.146(-6)	13006.368(0)
15	13862.863(13)	13684.758(2)	13098.020(-8)	13177.894(22)*	12999.784(7)
16	13870.652(-6)	13681.286(-5)	13098.593(-1)	13182.530(4)	12993.165(7)
17	13878.595(-28)*	13677.966(-2)	13099.199(6)		12986.508(-8)
18	13886.574(2)	13674.812(27)*	13099.825(-5)		
19	13894.673(-3)	13671.742(-1)			

Magnetische Dipollinien $^P Q_{\text{cc}}(J=1-7)$ von SbH: 13098.286(2)*, 13097.608(4)*, 13096.586(-3)*, 13095.268(21)*, 13093.593(7)*, 13091.635(17)*, 13089.365(9)*

Tab. A2: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ in cm^{-1}) der Rotationslinien aus der Analyse der 0–0, 1–0 und 2–0 Bande des Übergangs $\text{b}0^+ \leftarrow \text{X}_10^+$ von BiH und BiD

Bande	0–0		1–0		2–0	
	$^{\text{S}}\text{R}(\text{J})$	$^{\text{Q}}\text{P}(\text{J})$	$^{\text{S}}\text{R}(\text{J})$	$^{\text{Q}}\text{P}(\text{J})$	$^{\text{S}}\text{R}(\text{J})$	$^{\text{Q}}\text{P}(\text{J})$
BiH						
0	21288.76(-29) ^a		22931.49(-5)		24468.73(17)	
1	21299.57(-19)	21268.72(22)	22941.62(10)	22911.41(6)	24477.81(2)	24448.74(-2)
2	21310.75(-1)	21258.83(16)	22951.68(28)	22901.14(-2)	24486.47(-5)	24438.18(-19)
3	21322.07(2)	21249.16(1)	22961.43(23)	22890.74(-16)	24494.71(-1)	24427.18(-2)
4	21333.66(4)	21239.89(-5)	22970.92(3)	22880.32(-25)	24502.48(12)	24415.70(18)
5	21345.69(22)	21231.10(6)	22980.49(1)	22869.97(-22)	24509.57(11)	24403.71(-4)
6	21357.87(27)	21222.49(3)	22990.06(11)	22859.79(5)	24516.10(-3)	24391.20(-25)
7	21369.83(-17)	21214.16(-7)	22999.54(23)	22849.28(5)		
8	21382.44(-22)	21206.12(-19)	23008.83(28)	22838.44(-23)		
9	21395.52(-6)	21198.58(-16)	23017.90(20)	22827.75(-30)		
10	21408.63(-13)	21191.66(15)	23026.75(-2)	22817.21(-19)		
11	21422.04(-12)	21184.88(26)		22806.57(-17)		
12	21435.84(7)	21178.26(18)				
13	21449.56(-2)	21171.86(0)				
BiD						
0	21281.56(-22)		22466.40(15)		23601.48(0)	
1	21286.86(-34)	21271.67(30)	22471.45(4)	22456.15(16)	23606.50(11)	23591.26(-7)
2	21292.54(-23)	21266.68(28)	22476.49(-8)	22450.95(7)	23611.28(10)	23585.98(-12)
3	21298.26(-22)	21261.83(26)	22481.64(-10)	22445.71(-7)	23615.87(2)	23580.58(-18)
4	21304.18(-15)	21257.08(18)	22486.83(-10)	22440.58(-12)	23620.34(-6)	23575.12(-19)
5	21310.33(1)	21252.49(11)	22492.11(-2)	22435.49(-16)	23624.74(-9)	23569.93(18)
6	21316.45(-1)	21248.03(2)	22497.37(4)	22430.49(-11)	23629.03(-7)	23564.38(31)
7	21322.69(-2)	21243.75(-4)	22502.63(10)	22425.57(-2)	23633.18(-5)	23558.53(25)
8	21329.06(-4)	21239.65(-7)	22507.87(12)	22420.61(2)	23637.20(-2)	23552.47(10)
9	21335.64(3)	21235.75(-5)	22513.13(17)	22415.64(2)	23641.06(2)	23546.31(-1)
10	21342.39(15)	21231.98(-5)	22518.32(14)	22410.73(6)	23644.76(7)	23540.03(-12)
11	21349.27(27)	21228.36(-3)	22523.43(4)	22405.80(5)	23648.34(15)	23533.64(-18)
12	21356.20(33)	21224.88(-3)	22528.60(-1)	22400.87(2)	23651.77(25)	23527.18(-18)
13	21363.12(27)	21221.55(-3)	22533.87(4)	22395.90(-8)	23654.96(28)	23520.63(-15)
14	21369.83(-13)	21218.31(-8)	22539.14(10)	22390.95(-19)		23513.96(-8)
15	21376.97(-23)	21215.22(-13)	22544.38(14)	22386.07(-25)		23507.06(-11)
16	21384.54(-1)	21212.34(-12)	22549.65(22)	22381.29(-25)		23500.04(-15)
17	21392.17(12)	21209.64(-9)	22554.92(32)	22376.58(-19)		
18	21399.90(23)	21207.08(-8)	22559.96(21)	22371.92(-12)		
19	21407.64(17)	21204.73(-4)	22564.99(11)	22367.21(-11)		
20	21415.48(6)	21202.44(-11)	22569.96(-3)	22362.48(-15)		
21	21423.49(-7)	21200.39(-15)		22357.77(-19)		

Die Daten stammen aus LIF-Spektren, die ohne eine präzise absolute und relative Eichung der Wellenlängen mittels externem Fabry-Perot-Etalon gemessen worden sind. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten in Tab. 14, S.59 sind die gemittelten Werte aus jeweils drei Einzelmessungen für jede Bande, von denen Tab. A2 die Linienpositionen der jeweiligen Einzelmessung enthält, deren gefittete Konstanten die beste Übereinstimmung mit den gemittelten Konstanten ergab.

Tab. A3: Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der Rotationslinien aus der Analyse der 0–0 Bande des Übergangs $\text{b}^1\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^3\Sigma^-$ von NI

J	$^s\text{R}(J)$	$^{\text{Q}}\text{P}(J)$	$^{\text{Q}}\text{R}(J)$	$^{\text{O}}\text{P}(J)$
1	13665.960(8) ^a	[13663.784] ^b	[13578.598]	[13576.414]
2	13666.798(-2)	[13663.156]	[13579.383]	[13575.743]
3	13667.667(8)	[13662.579]	[13580.196]	[13575.099]
4	13668.605(-1)	[13662.052]	[13581.038]	[13574.485]
5	13669.590(-6)	[13661.575]	[13581.908]	[13573.899]
6	13670.614(-1)	[13661.148]	[13582.807]	[13573.342]
7	13671.690(3)	[13660.772]	[13583.734]	[13572.813]
8	13672.820(2)	[13660.446]	13584.694(-4)	[13572.313]
9	13674.003(-2)	[13660.169]	13585.664(10)	[13571.842]
10	13675.233(-2)	[13659.944]	13586.692(-5)	[13571.399]
11	13676.506(3)	[13659.768]	13587.723(6)	[13570.987]
12	13677.841(-3)	[13659.641]	13588.795(5)	[13570.602]
13	13679.229(-12)	[13659.565]	13589.888(12)	[13570.248]
14	13680.650(-5)	[13659.538]	13591.031(-3)	[13569.922]
15	13682.129(-7)	[13659.561]	13592.188(-2)	[13569.626]
16	13683.655(-6)	[13659.634]	13593.384(-10)	[13569.360]
17	13685.229(-5)	[13659.756]	13594.592(-1)	[13569.123]
18	13686.852(-3)	[13659.928]	13595.841(-2)	[13568.917]
19	13688.530(-7)	[13660.149]	13597.117(-2)	[13568.741]
20	13690.251(-6)	[13660.419]	13598.414(7)	[13568.595]
21	13692.030(-13)	[13660.738]	13599.747(11)	[13568.479]
22	13693.838(-1)	[13661.106]	13601.124(2)	[13568.394]
23	[13695.705]	[13661.523]	13602.519(3)	[13568.340]
24	[13697.622]	[13661.988]	13603.950(1)	[13568.318]
25	13699.582(5)	[13662.503]	13605.406(4)	[13568.326]
26	13701.608(-8)	[13663.066]	13606.888(11)	[13568.366]
27	13703.671(-10)	[13663.678]	13608.432(-12)	[13568.437]
28	13705.767(3)	13664.322(16)	13609.975(-3)	[13568.541]
29	13707.921(5)	13665.037(9)	13611.551(5)	[13568.676]
30	13710.125(6)	13665.793(9)	13613.161(11)	[13568.843]
31	13712.378(3)	13666.590(16)	13614.804(16)	[13569.044]
32	13714.679(2)	13667.451(7)	13616.492(7)	[13569.276]
33	13717.027(-1)	13668.350(7)	13618.219(-8)	13569.537(5)
34	13719.429(-10)	13669.288(17)	13619.972(-16)	13569.840(1)
35	13721.864(-5)	13670.298(2)	13621.745(-13)	13570.182(-9)
36	13724.348(-2)	13671.345(-3)	13623.560(-18)	13570.550(-11)
37	13726.883(-4)	13672.432(0)	13625.404(-19)	13570.950(-12)
38	[13729.459]	13673.565(3)	13627.271(-9)	13571.389(-18)
39	[13732.085]	13674.750(3)	13629.155(16)	13571.861(-22)
40	[13734.757]	13675.972(12)	13631.104(11)	13572.352(-11)
41	[13737.476]	13677.254(8)	13633.081(11)	13572.884(-6)
42	[13740.241]	13678.592(-5)	13635.078(26)	13573.462(-13)
43	[13743.052]	13679.949(9)	13637.143(6)	13574.066(-10)
44	[13745.909]	13681.381(-4)	13639.207(22)	13574.708(-10)
45	[13748.811]	13682.837(6)	13641.333(12)	13575.373(2)
46	[13751.759]	13684.357(-3)	13643.508(-14)	13576.082(6)
47	[13754.753]	13685.914(-2)	13645.695(-16)	13576.830(7)
48	[13757.793]	13687.519(-3)	[13647.898]	13577.618(5)
49	[13760.877]	13689.177(-10)	[13650.154]	13578.417(27)
50	[13764.007]	13690.874(-9)	[13652.445]	13579.294(8)
51		13692.616(-9)	[13654.772]	13580.195(1)
52		13694.401(-4)	[13657.135]	13581.110(18)
53		[13696.232]	[13659.535]	13582.096(2)
54		[13698.114]	[13661.970]	13583.121(-17)

Tab. A4: Berechnete Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{\text{vac.}}$ in cm^{-1}) der jeweils ersten Rotationslinien der Q-Zweige in den Subbanden $K_a' - K_a''$ mit $\Delta K_a = \pm 1$ aus der Analyse der 000–000 Bande des Übergangs $\tilde{X}_3A' \rightarrow \tilde{X}_1A'$ von BiOH

$K_a' - K_a''$	Ursprung
0–1	6160.443
1–0	6207.586
1–2	6113.377
2–1	6252.540
2–3	6066.960
3–2	6296.585
3–4	6022.705
4–3	6339.334