

Instabile Halogenphosphane FPO, FPS und PH₂Br:

Erzeugung und rotations-schwingungs- spektroskopische Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

– *Dr. rer. nat.* –

im Fachbereich Chemie der

Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von

Peter Paplewski

aus Gevelsberg

Wuppertal 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Jensen

Eingereicht am: 24. September 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 2001

Meinen Eltern in Dankbarkeit für die geleistete Unterstützung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1997 bis September 2001 im Fachbereich Chemie (Anorganische Chemie) der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bürger.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die Anregung zu dieser Arbeit, den gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas, das stete Interesse an den Untersuchungen und die jederzeit gewährte Unterstützung.

Herrn Priv. Doz. Dr. H. Beckers gilt ebenso mein besonderer Dank für wertvolle Diskussionen und Anregungen sowie die tatkräftige Unterstützung bei Organisation und Durchführung einiger Experimente.

Herrn Dr. M. Bogey danke ich für die gewährten Arbeitsmöglichkeiten am Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PHLAM, CERLA) der Universität Lille. Den Herren Dr. P. Dréan und Dr. A. Walters vom CERLA danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der Millimeterwellenspektren von FPO und FPS und die freundliche Einbindung in die Arbeitsgruppe während zahlreicher Aufenthalte in Frankreich.

Den Herren Prof. Dr. W. Thiel und Dr. J. Breidung vom Max Plank Institut für Kohlenforschung (Mülheim a. d. R.) sowie Dr. J. Demaison vom Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne der Universität Lille gilt mein Dank für die gute Kooperation bei verschiedenen Projekten.

Herrn Dr. H. S. P. Müller vom Ersten Physikalischen Institut der Universität zu Köln danke ich für seine Hinweise zum Pickett-Programmpaket.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem DAAD/A.P.A.P.E.-PROCOPE- und dem Fond der Chemischen Industrie danke ich für die zur Verfügung gestellten Sach- und Reisemittel, die eine wesentlich Hilfe zur Durchführung der Projekte waren.

Weiterhin danke ich Herrn F. Lücker für die Zusammenarbeit bei der Aufnahme hochaufgelöster FTIR-Spektren sowie allen Mitarbeitern des Fachbereichs, die durch ihre Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und ein freundliches Arbeitsklima zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abstract

This thesis deals with the generation of the free unstable molecules PH_2Br , FPO and FPS in the gas phase, their identification by means of rotationally resolved IR spectroscopy, and their characterization by rotational analysis of the obtained infrared and millimeter wave spectra.

- For this purpose PH_2Br was formed by reaction of P_2H_4 with HBr in the gas phase, and high resolution FTIR spectra (resolution ca. $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) of the products in the $360\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ region have been recorded for the first time. The formation and degradation of PH_2Br was found to be much slower than that of PH_2I generated by the analogous reaction. While the PH stretching and bending modes were completely hidden under absorptions of the precursors, the two *a*-type fundamentals ν_3 and ν_4 of PH_2Br were identified unambiguously. However, the ν_3 region is seriously blended by absorptions of P_2H_4 , and considerable efforts had to be taken in order to record reliable spectra.
- The ν_4 band near 399 cm^{-1} is accompanied by the hot band $2\nu_4 - \nu_4$, and the rotational and rovibrational constants of the obviously unperturbed $\nu_4 = 1$ and 2 states have been obtained by rotational analysis of these bands.
- Owing to the limited quality of the available spectra the analysis of the ν_3 band centered at about 812 cm^{-1} was very difficult. However, the obtained results are completely satisfactory and confirm a predicted Coriolis perturbation of the ν_3 band by levels of ν_6 located near 795 cm^{-1} . Although no absorptions of ν_6 were observed in the spectra its vibrational parameters were obtained in addition to the parameters of ν_3 .
- A new, selective and convenient route (with side product PF_3) to the short-lived, elusive species FPO and FPS was developed by pyrolysis of the μ -chalkogeno-bisdifluorophosphines $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ and $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$, respectively, in a flow of Ar carrier gas. $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ and $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$ were prepared by the reaction of PF_2I with Cu_2O and HgS , respectively.
- High resolution FTIR spectra ($\Delta\tilde{\nu} = 6\text{-}10 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) of FPO and FPS covering the fundamentals ν_1 (1297.5 cm^{-1} and 803.2 cm^{-1}) and ν_2 (819.6 cm^{-1} and 726.3 cm^{-1}) were recorded and analyzed. Rotational parameters of the ν_1 and ν_2 states of FPO and FPS were obtained as well as estimated values for the band centers of the ν_3 bands at 413.2 cm^{-1} and 314.4 cm^{-1} , respectively.
- Ground state as well as $\nu_3 = 1$ parameters up to sextic centrifugal distortion terms were obtained for the main isotopic species FP^{16}O and FP^{32}S , respectively, through analysis of their millimeter wave spectra in the 300-370 GHz region. Furthermore the ground state parameters of FP^{34}S could be determined analogously.
- The $1/e$ lifetimes of FPO and FPS generated by modulated electric discharges in precursor/noble gas (1:20) mixtures at total pressures of 8-10 Pa were 8 ms and 2 s, respectively.
- Accurate experimental equilibrium structures of FPO and FPS were determined using the obtained molecular constants:
FPO: $r(\text{PO}) = 145.28(2) \text{ pm}$, $r(\text{PF}) = 157.27(1) \text{ pm}$, $\angle(\text{FPO}) = 110.16(2)^\circ$;
FPS: $r(\text{PS}) = 188.86(4) \text{ pm}$, $r(\text{PF}) = 158.70(3) \text{ pm}$, $\angle(\text{FPS}) = 109.28(2)^\circ$.
These experimental structures are in excellent agreement with their *ab initio* calculated counterparts. The availability of theoretical data facilitated the identification and characterization of these molecules in an essential manner.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie	3
2.1	Quantenmechanische Grundlagen	3
2.2	Einteilung der Moleküle bezüglich der Rotation: Kreiseltypen	6
2.3	Ableitung des Rovibronischen Hamiltonoperators	8
2.3.1	Der Rotations-Hamiltonoperator in A- und S-Reduktion	13
2.3.2	Energien der Rotations-Schwingungs-Niveaus	17
2.3.3	Wang-Transformation: Faktorisierung der Energiematrix	20
2.4	Bezeichnung und Symmetrie der Rotationsniveaus	23
2.5	Repräsentationen asymmetrischer Kreisel	26
2.6	Intensitäten und Auswahlregeln	28
2.6.1	Bezeichnung der Rotations-Schwingungsübergänge	31
2.6.2	Grundzustandskombinationsdifferenzen (GSCDs)	31
2.7	Resonanzen	33
2.7.1	Fermi-Resonanzen	34
2.7.2	Coriolis-Resonanzen	36
2.8	Verschiedenes	40
2.8.1	Trägheitsdefekt	40
2.8.2	Strukturbestimmung	41
3	Geometrien und Schwingungen der untersuchten Moleküle	45
3.1	Schwingungen und Struktur von PH ₂ Br	45
3.2	Schwingungen und Dipolmomente von FPO und FPS	51
4	Experimentelle Aspekte der FTIR-Spektroskopie	55
4.1	Aufbau und Funktionsprinzip des FTIR-Spektrometers	56
4.2	Verwendete Zellentypen	60

4.3 Instrumentelle Parameter der Spektrenaufnahme	64
4.4 Beschreibung der Thermolysevorrichtung	65
5 Gasphasenreaktionen zur Darstellung kurzlebiger Phosphane in situ	67
5.1 Reaktionen einiger Halogenphosphane: Übersicht	67
5.1.1 PH ₂ F und PH ₂ Cl	70
5.2 Synthesen der Monohalogenphosphane PH₂Br und PH₂I	72
Exkurs: IR-Banden der Edukte und Nebenprodukte	73
5.2.1 Optimierung der Gasphasenreaktion	77
5.3 Chalkogenohalogenphosphane	80
5.3.1 Neuere Untersuchungen an XPO und XPS in der Gasphase	83
5.4 Synthesen von FPO und FPS	86
5.4.1 IR-spektroskopischer Nachweis von FPO durch Reaktion von FBr ₂ P=O mit Ag	86
5.4.2 Blitzthermolyse der μ -Chalkogeno-bisdifluorphosphane: Ein neuer, selektiver Zugang zu FPO und FPS	89
5.4.2.1 Durchführung und Optimierung der Thermolyse	92
5.5 Darstellung der Vorstufen	96
5.5.1 Allgemeine Arbeitshinweise	96
5.5.2 Darstellung von Diphosphan	97
5.5.2.1 Versuche zur Reindarstellung von P ₂ H ₄ durch Hydrolyse von P ₂ (SiMe ₃) ₄	98
5.5.3 Darstellung von P(O)FBr ₂	100
5.5.3.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von P(O)Br ₃	102
5.5.3.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von P(O)FBr ₂	103
5.5.4 Synthese der Vorstufen (F ₂ P) ₂ O und (F ₂ P) ₂ S	104
5.5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PF ₂ I	109
5.5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von F ₂ POPF ₂	110
Exkurs: Kernresonanz- und Schwingungsspektren von (F ₂ P) ₂ O und (F ₂ P) ₂ S	111
5.5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von F ₂ PSPF ₂	118

6	Millimeterwellen-Untersuchungen an FPO und FPS	119
6.1	Aufbau und Durchführung der MMW-Experimente	119
6.2	Identifizierung von FPS	121
6.2.1	Der Grundzustand von FPS	125
6.2.2	Der $\nu_3=1$ Zustand von FPS	127
6.3	Identifizierung von FPO	128
6.3.1	Der Grundzustand von FPO	129
6.3.2	Der $\nu_3 = 1$ Zustand von FPO	131
6.4	Lebensdauer-Messungen an FPO und FPS	132
6.4.1	Diskussion und Interpretation der Lebensdauer-Messungen	137
7	Analyse der Rotations-Schwingungsspektren	139
7.1	Monobromphosphan: PH₂Br	142
7.1.1	Analyse der PBr-Streckschwingung (ν_4)	144
7.1.2	Analyse der HPBr-Deformationsschwingung (ν_3)	152
7.1.2.1	Beschreibung der Bandenstruktur	153
7.1.2.2	Rotationsanalyse	156
7.2	Oxofluorphosphan: FPO	167
7.2.1	Analyse der PO-Streckschwingung (ν_1)	167
7.2.2	Analyse der PF-Streckschwingung (ν_2)	172
7.2.3	Fermi-Resonanzen: Entstörung der effektiven Rotationskonstanten	174
7.3	Thiofluorphosphan: FPS	181
7.3.1	Analyse der PF-Streckschwingung (ν_1)	181
7.3.2	Analyse der PS-Streckschwingung (ν_2)	185
8	Experimentelle r_e-Struktur von FPO und FPS	189
9	Zusammenfassung	192
10	Literaturverzeichnis	194
11	Anhang	202
A1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	202

A2	<i>Ab initio</i> Rechnungen an P_2H_4	203
A3	Ausgewählte, theoretische Parameter einiger Chalkogeno- halogenphosphane	206
A4	Berechnete Dipolmomente von FPO und FPS	208
A5	Millimeterwellendaten	208
A5.1	Experimentelle Rotationsübergänge von FPS	208
A5.2	Experimentelle Rotations-Übergänge von $FP^{16}O$	215
A6	Termwerte von Ober- und Kombinationstönen	221

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Synthese, der experimentelle Nachweis und die Charakterisierung reaktiver, kurzlebiger Moleküle ist für die chemische Grundlagenforschung von großer Bedeutung, da solche Untersuchungen zum generellen Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften ganzer Verbindungsklassen und ihrer Verwendbarkeit für die Synthese neuer Stoffe beitragen können. Die oftmals als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen postulierten Moleküle sind meist hochreaktiv, da kinetisch nicht stabilisiert und ihre Charakterisierung erfordert oftmals spezielle Synthesen und eine ständige Verbesserung der verwendeten experimentellen Methoden und Geräte.

In der Gasphase können die gesuchten Spezies prinzipiell nach verschiedenen Verfahren generiert werden. So stehen konventionellen chemischen Synthesen, deren Produkte nur selten frei von störenden Nebenprodukten sind, eine Vielzahl physikalischer Methoden wie die elektrische bzw. Mikrowellen-Entladung, Thermolyse oder Photolyse geeigneter gasförmiger Vorstufen gegenüber. Während es sich bei den Entladungen um hochenergetische und daher unselektive Prozesse handelt, können Thermolyse und Photolyse wesentlich selektiver geführt werden, sofern geeignete Vorstufen zur Verfügung stehen.

Während der eigentliche Nachweis kleiner, reaktiver Moleküle durch eine Vielzahl empfindlicher spektroskopischer Methoden wie Matrixisolation mit anschließender IR/Raman/UV-VIS-Spektroskopie, Massenspektroskopie, (UV)-Photoelektronenspektroskopie, usw. erfolgen kann, ist die Zahl der Methoden die gleichzeitig detaillierte Informationen über Potentialfunktion, Struktur und Lebensdauer liefern können, begrenzt. In diesem Zusammenhang erweisen sich die Rotations- sowie die rotationsaufgelöste Schwingungsspektroskopie als sehr leistungsfähige Methoden, zumal die erhaltenen Daten auch in der Astrophysik (Planetologie, Radioastronomie) und Gasphasenanalytik (Atmosphärenchemie) verwendbar sind. Die (reine) Rotationsspektroskopie kann in Form der Mikrowellen- und Millimeterwellen-Spektroskopie genaue Molekülparameter liefern, die eine akkurate Strukturbestimmung ermöglichen. Die an sich schon hohe Empfindlichkeit und Selektivität der Methode kann zudem mittels Fourier-Transform(FT)-Technik im Molekularstrahl („supersonic jet“) weiter gesteigert werden. Die von Hause aus weniger empfindliche rotationsaufgelöste Schwingungsspektroskopie

bietet in Form der hochaufgelösten FTIR-Spektroskopie und Diodenlaserspektroskopie den Vorteil, daß auch größere Teilchen ohne bzw. mit einem sehr kleinen permanenten Dipolmoment untersucht werden können. Anzahl, Lage und Kontur der Schwingungsbanden lassen direkte Rückschlüsse über Art, Anzahl und Anordnung der Atome im untersuchten Molekül zu. Die Analyse der Rotationsstruktur liefert neben der Molekülsymmetrie die Parameter der angeregten Zustände, die Informationen über Moleküldynamik und Potentialfunktionen liefern. Schließlich stellt insbesondere die Kombination der etablierten rotations-schwingungsspektroskopischen Methoden mit modernen quantenmechanischen Berechnungen, welche die theoretische Chemie mit den *ab initio* Methoden zur Verfügung stellt, ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung neuartiger Moleküle dar.

Das Thema dieser Arbeit ist auf die Synthese kleiner, kurzlebiger phosphorhaltiger Moleküle ausgerichtet. Diese sollten mit Hilfe der Rotations- und rotationsaufgelösten Schwingungsspektroskopie soweit wie möglich charakterisiert werden. Im Einzelnen wurden folgende Ziele verfolgt:

- I) Die in der Diplomarbeit begonnenen experimentellen Arbeiten zur spektroskopischen Untersuchung von Monobromphosphan PH_2Br sollten durch Aufnahme hochaufgelöster IR-Spektren im Bereich der P–Br Streckschwingung komplettiert werden. Durch Rotationsanalyse der gemessenen Banden, insbesondere der gestörten ν_3 -Bande bei 812 cm^{-1} , sollten erstmalig Molekülparameter der schwingungsangeregten Zustände von $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$ und $\text{PH}_2^{81}\text{Br}$ bestimmt werden.

- II) Über die als PH funktionalisierte Derivate der Phosphenigsäure bzw. Thiophosphenigsäure besonders interessanten Säurefluoride, Oxofluorphosphan $\text{FP}=\text{O}$ und Thiofluorphosphan $\text{FP}=\text{S}$, lagen bislang nur spärliche bzw. keine Daten über die Gasphase vor. Diese Moleküle sollten durch hochaufgelöste FTIR-Spektroskopie in der Gasphase identifiziert und durch Kombination von IR und Millimeterwellenspektren über ihre energie- und strukturelevanten Molekülkonstanten charakterisiert werden. Zu diesem Zweck sollten geeignete Synthesen dieser Moleküle entwickelt und hierzu die Vorstufen in ausreichender Menge dargestellt werden. Die benötigte Gerätetechnik mußte entwickelt bzw. verbessert werden. Neben den Grundzustandsparametern wie denen aller schwingungsangeregten Zustände sollten die zur experimentellen Strukturbestimmung notwendigen Daten isotopomerer Moleküle gewonnen sowie Aussagen über die Lebensdauern der Moleküle gemacht werden.

2 Grundlagen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

2.1 Quantenmechanische Grundlagen

Das grundlegende Postulat der Quantenmechanik ist die Wellenfunktion. Sie beschreibt ein System vollständig, einschließlich der gesamten Information über dessen dynamische Eigenschaften. Ist die Wellenfunktion eines Systems einmal bekannt, können aus ihr alle Observablen¹⁾ berechnet werden. Die Wellenfunktion für ein gegebenes Molekül läßt sich durch Lösung (bzw. Näherung) der Schrödingergleichung erhalten, wobei die Energiequantelung aus den auferlegten Randbedingung resultiert. Im Rahmen der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie ist dabei nur die zeitunabhängige Schrödingergleichung von Bedeutung. Diese Schrödingergleichung der räumlichen Bewegung der Teilchen ist gegeben durch:

$$\hat{H} \psi_{ne}(R_n, r_e) = E_{ne} \psi_{ne}(R_n, r_e), \quad (2.1)$$

wobei die Indizes „ne“ andeuten, daß Energiebeiträge von Kern- und Elektronen-Bewegung mit berücksichtigt werden. Der Hamiltonoperator, \hat{H} (Operator der Gesamtenergie) setzt sich dabei additiv aus den Beiträgen der kinetischen Energie der Kerne, \hat{T}_n , und der Elektronen, \hat{T}_e , sowie der potentiellen Energie (Coulombenergie) $V(R_n, r_e)$ des Moleküls zusammen:

$$\left[\hat{T}_n + \hat{T}_e + V(R_n, r_e) \right] \psi_{ne}(R_n, r_e) = E_{ne} \psi_{ne}(R_n, r_e). \quad (2.2)$$

Leider läßt sich (2.2) in dieser Form nicht lösen. Dazu muß zunächst eine Separation der Kern- und Elektronen-Koordinaten vorgenommen werden. Dies erreicht man durch Anwendung der *Born-Oppenheimer* Näherung. Zunächst schreibt man die Wellenfunktion $\psi_{ne}(R_n, r_e)$ als Produkt zweier Faktoren:

$$\psi_{ne}(R_n, r_e) = \psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e), \quad (2.3)$$

¹⁾ Observable: Physikalisch meßbare Größe. In der Quantenmechanik existiert zu jeder Observablen (z.B. Dipolmoment, Impuls, etc.) ein entsprechender Operator, mit dessen Hilfe sich der zugehörige Erwartungswert berechnen läßt.

wobei die Rotations-Schwingungs-Wellenfunktion, $\psi_n(R_n)$, nur von den Kernkoordinaten abhängt, während die Wellenfunktion der Elektronenbewegung, $\psi_e(R_n, r_e)$, von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängt. Einsetzen von (2.3) in (2.2) liefert:

$$\hat{T}_n \psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e) + \underbrace{\left[\left(\hat{T}_e + V(R_n, r_e) \right) \psi_e(R_n, r_e) \right]}_{=V_e(R_n^0) \psi_e(R_n^0, r_e)} \psi_n(R_n) = E_{ne} \psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e). \quad (2.4)$$

Der Term in der eckigen Klammer von (2.4) entspricht genau der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung, die für festgehaltene Kernkoordinaten $R_n = R_n^0$ gelöst wird. Die traditionelle *ab initio* Theorie beschäftigt sich ausschließlich mit der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (2.5), d.h. der Berechnung der Wellenfunktionen $\psi_e(R_n, r_e)$ und der zugehörigen Eigenwerte V_{e, R_n^0} , die in ihrer Gesamtheit (über alle Kernkoordinaten) die Funktion $V_e(R_n)$ liefern, die als *Born-Oppenheimer Kern-Potentialfunktion* bezeichnet wird.

$$\left[\hat{T}_e + V(R_n^0, r_e) \right] \psi_e(R_n^0, r_e) = V_{e, R_n^0} \psi_e(R_n^0, r_e) \quad (2.5)$$

Mit der Annahme, daß man die elektronische Schrödingergleichung für willkürliche Sätze von Kernkoordinaten lösen kann, wurden noch keinerlei Näherungen eingeführt. Jedoch ermöglicht diese Annahme, den Term $\left(\hat{T}_e + V(R_n, r_e) \right) \psi_e(R_n, r_e)$ in (2.4) durch $V_e(R_n) \psi_e(R_n, r_e)$ zu ersetzen:

$$\left[\hat{T}_n + V_e(R_n) \right] \psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e) = E_{ne} \psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e). \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der *Born-Oppenheimer Näherung* (2.7), bei der die Wirkung des Differentialoperators \hat{T}_n auf die elektronische Wellenfunktion $\psi_e(R_n, r_e)$ vernachlässigt wird:

$$\hat{T}_n \left[\psi_n(R_n) \psi_e(R_n, r_e) \right] \approx \psi_e(R_n, r_e) \left[\hat{T}_n \psi_n(R_n) \right], \quad (2.7)$$

läßt sich (2.6) durch $\psi_e(R_n, r_e)$ dividieren, und man erhält folgende vereinfachte Schrödingergleichung, die keine Elektronenkoordinaten mehr enthält und so formal die Be-

wegung der Kerne in einem, durch die Potentialfunktion $V_e(R_n)$ bestimmten, Kraftfeld beschreibt:

$$\left[\hat{T}_n + V_e(R_n) \right] \psi_n(R_n) = E_{ne} \psi_n(R_n) . \quad (2.8)$$

Die Eigenwerte E_{ne} von (2.8) sind aber die vollständigen Energien mit Beiträgen der gesamten Kern- und Elektronenbewegung. Durch Anwendung der in (2.7) enthaltenen Näherung wird erreicht, daß die Effekte der Elektronenbewegung ausschließlich durch die Potentialfunktion $V_e(R_n)$ beschrieben werden. Physikalisch läßt sich die Born-Oppenheimer Näherung wie folgt interpretieren: Aufgrund der großen Massendifferenz erfolgt die Bewegung der Elektronen viel schneller als die der Kerne. Aus Sichtweise der Elektronen sind die Kerne quasi unbeweglich und der augenblickliche Elektronenzustand hängt nur von den Positionen der Kerne, nicht aber von deren Geschwindigkeiten ab. Dieser quasi-stationäre Elektronenzustand wird durch die Wellenfunktion $\psi_e(R_n, r_e)$ beschrieben, die die Bewegung der Elektronen im Coulombfeld der unbeweglichen Kerne (und im Coulombfeld der anderen Elektronen) beschreibt. Der Beitrag der Elektronenbewegung zur Gesamtenergie E_{ne} , ist im Rahmen dieser Näherung genau $V_e(R_n)$.

Die vereinfachte Schrödingergleichung der Kernbewegung (2.8) ist von großer Bedeutung für die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie, denn die Wellenfunktion $\psi_n(R_n)$ ist identisch mit der für die Rotation-Vibration ψ_{rotvib} :

$$\hat{H} \psi_{\text{rotvib}} = E_{ne} \psi_{\text{rotvib}} . \quad (2.9)$$

2.2 Einteilung der Moleküle bezüglich der Rotation: Kreiseltypen

Nach der klassischen Mechanik gilt für den Gesamtdrehimpuls, \mathbf{J} , eines starren Moleküls aus N Kernen:

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i). \quad (2.10)$$

Berechnet man das doppelte Kreuzprodukt in (2.10), so erhält man für die Komponenten J_α in einem molekülfesten, kartesischen Koordinatensystem mit den Koordinaten x , y , z (der Massenschwerpunkt des Moleküls liege im Ursprung):

$$\begin{aligned} J_x &= I_{xx}\omega_x + I_{xy}\omega_y + I_{xz}\omega_z, \\ J_y &= I_{yx}\omega_x + I_{yy}\omega_y + I_{yz}\omega_z, \\ J_z &= I_{zx}\omega_x + I_{zy}\omega_y + I_{zz}\omega_z \end{aligned} \quad (2.11)$$

oder in Tensorschreibweise:

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} .$$

Die Diagonalelemente (Trägheitsmomente, $I_{\alpha\alpha}$) des Trägheitstensors \mathbf{I} sind durch (2.13), seine Nichtdiagonalelemente (Trägheitsprodukte, $I_{\alpha\beta}$) durch (2.14) gegeben.

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad I_{yy} = \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + z_i^2) \quad I_{zz} = \sum_{i=1}^N m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.13)$$

$$I_{\alpha\beta} = - \sum_{i=1}^N m_i \alpha_i \beta_i \quad (2.14)$$

Wählt man die Orientierung der Achsen x , y , z des molekülfesten Koordinatensystems relativ zum Molekül so, daß alle Trägheitsprodukte, $I_{\alpha\beta}$, Null werden, liegt der Träg-

heitstensor \mathbf{I} diagonalisiert vor (2.15), und man spricht von einem *Hauptachsensystem*. Die *Hauptträgheitsachsen* werden mit a, b, c , die Elemente des diagonalisierten Trägheitstensors analog als *Hauptträgheitsmomente* I_a, I_b, I_c bezeichnet.

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Die Moleküle werden bei der Rotation bezogen auf ihre Hauptträgheitsmomente I_α eingeteilt. Konventionsgemäß wählt man die Hauptträgheitsachsen so, daß:

$$I_a \leq I_b \leq I_c, \quad (2.16)$$

und differenziert zwischen den folgenden Kreiseltypen:

$I_a = 0, \quad I_b = I_c$	lineares Molekül	
$I_a = I_b = I_c$	Kugelkreisel	
$I_a = I_b \neq I_c$	abgeplatteter (<i>oblate</i>) symmetrischer Kreisel	(2.17)
$I_a \neq I_b = I_c$	verlängerter (<i>prolate</i>) symmetrischer Kreisel	
$I_a \neq I_b \neq I_c$	asymmetrischer Kreisel.	

Bei einem asymmetrischen Kreisel sind alle drei Hauptträgheitsmomente unterschiedlich groß und von Null verschieden. Besitzt ein Molekül eine drei- oder höherzählige Drehachse, kann es sich folglich nicht um einen asymmetrischen Kreisel handeln²⁾. Die Hauptträgheitsmomente (in atomaren Einheiten) gehen dabei wie folgt in die Berechnung der Rotationskonstanten (A_e, B_e, C_e bzw. allgemein X_e) ein:

$$X_e / \text{MHz} = \frac{h}{8\pi^2 I_x^e} \quad \text{bzw.} \quad X_e / \text{cm}^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 c I_x^e}. \quad (2.18)$$

²⁾ Der Umkehrschluß (ein Molekül ohne drei- oder höherzählige Drehachse sei automatisch ein asymmetrischer Kreisel) gilt dagegen nicht (Bspl.: Allen). Mögliche Punktgruppen für asymmetrische Kreisel sind: $C_2, C_s, C_i (= S_2), C_{2v}, D_2$ und D_{2h} .

Als Maß für die Asymmetrie eines Moleküls dient der Ray'sche Asymmetrieparameter κ :

$$\kappa = \frac{2B_e - A_e - C_e}{A_e - C_e} \quad \text{mit: } (-1 \leq \kappa \leq 1), \quad (2.19)$$

der für einen verlängerten (*prolate*) Kreisel den Wert -1 , für einen abgeplatteten (*oblate*) Kreisel den Wert 1 und für ein völlig asymmetrisches Molekül den Wert 0 annimmt. Die beiden symmetrischen Kreiseltypen können folglich auch als Grenzfälle eines asymmetrischen Kreisels aufgefaßt werden.

Da eine geschlossene Energieformel für einen asymmetrischen Kreisels nicht existiert, geht man bei der Rotationsanalyse der Spektren in nullter Näherung von der Hypothese aus, daß die Spektren asymmetrischer Kreisel denen symmetrischer Kreiseln ähneln. Je nach Größe von κ versucht man, im Spektrum die Merkmale eines *prolate* bzw. *oblate* Kreisels zu identifizieren, um eine erste Zuordnung vorzunehmen. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind asymmetrische Kreisel mit κ -Werten nahe -1 (*prolate*-Näherung).

2.3 Ableitung des Rovibronischen Hamiltonoperators

Zur Beschreibung eines Systems mit N Kernen werden normalerweise $3N$ Freiheitsgrade benötigt. Durch Einführung eines raumfesten Laborkoordinatensystems können die drei Raumachsen der Translationsbewegung eliminiert werden und die notwendigen Freiheitsgrade reduzieren sich auf $3N - 3$. Dadurch erreicht man eine Separation des Operators der kinetischen Energie \hat{T}_n in einen Translationsterm und einen Rotations-Schwingungsterm:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{T}_{\text{rotvib}} + V(R_n) = \hat{T}_{\text{trans}} + \hat{H}_{\text{rotvib}}, \quad (2.20)$$

wobei die Energieeigenwerte E_{ne} ebenfalls der Summe eines Translations-, E_{trans} , und eines Rotations-Schwingungsanteils, E_{rotvib} , entsprechen:

$$E_{ne} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rotvib}} . \quad (2.21)$$

Die Translationsenergie wird in der Spektroskopie nicht betrachtet, da sich in Abwesenheit äußerer Felder die relative Energie innerhalb des Moleküls durch eine Translation nicht verändert und ein durch elektromagnetische Strahlung induzierter (spektroskopischer) Übergang den Translationszustand nicht ändern kann. Man erhält so die zeitunabhängige Schrödingergleichung der Rotation und Vibration:

$$\hat{H}_{\text{rotvib}} \psi_{\text{rotvib}} = E_{\text{rotvib}} \psi_{\text{rotvib}} . \quad (2.22)$$

Eine weitere Separation des rovibronischen Hamiltonoperators, \hat{H}_{rotvib} , in Terme der Rotations- und der Schwingungsenergie ist nicht mehr vollständig möglich, da stets ein Wechselwirkungsterm, \hat{T}_{rest} , in Gleichung (2.23) übrig bleibt, der die Schwingung an die Rotation koppelt:

$$\hat{H}_{\text{rotvib}} = \hat{T}_{\text{rot}} + \left\{ \hat{T}_{\text{vib}} + V(R_n) \right\} + \hat{T}_{\text{rest}} . \quad (2.23)$$

Der Term \hat{T}_{rest} ist mehr vernachlässigbar aber durch geschickte Wahl des Koordinatensystems kann er soweit minimiert werden, daß er störungstheoretisch behandelt werden kann. Zu diesem Zweck wird ein *molekülfestes* Koordinatensystem (mit den Koordinaten x, y, z bzw. später a, b, c) definiert, in dem die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls beschrieben wird. Über die drei Euler-Winkel (θ, ϕ, χ) [1] gelingt mit Hilfe der Eckart-Bedingungen [2] die Transformation des molekülfesten in das *raumfeste* Koordinatensystem (mit den Koordinaten X, Y, Z). Von den bisher benötigten $3N - 3$ inneren Koordinaten können dann die drei Euler-Winkel als Rotationskoordinaten abgezogen werden und es verbleiben $3N - 6$ Schwingungskoordinaten³⁾. Sind die Schwingungsamplituden klein gegenüber den linearen Abmessungen der Gleichgewichtsgeometrie, lassen sich durch Einführung von Normalkoordinaten die Kopplungen zwischen verschiedenen Schwingungsmoden im Term $\left\{ \hat{T}_{\text{vib}} + V(R_n) \right\}$ minimieren.

³⁾ Für ein lineares Molekül ist der Winkel χ nicht definiert, da das Trägheitsmoment entlang der Molekülachse gleich Null ist. Daraus folgen direkt $3N - 5$ Schwingungs- bzw. Normalkoordinaten.

Der rovibronische Hamiltonoperator \hat{H}_{rotvib} wurde von Darling und Dennison [3] abgeleitet. Eine geschlossene Lösung der Schrödingergleichung (2.22) ist mit ihm aber nicht möglich. Nach Amat et al. [4] läßt sich der Hamiltonoperator jedoch als Taylor-Reihe aus Schwingungs- und Rotationsoperatoren entwickeln. Der resultierende Hamiltonoperator \hat{H}_{rotvib} ist ähnlich dem in Gleichung (2.23) separiert.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{rotvib}} &= \hat{H}_{20} + \hat{H}_{30} + \hat{H}_{40} + \dots && \text{(Schwingungsterme)} \\ &+ \hat{H}_{21} + \hat{H}_{31} + \hat{H}_{41} + \dots && \text{(Coriolisterme)} \\ &+ \hat{H}_{02} + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{22} + \dots && \text{(Rotationsterme)}\end{aligned}\quad (2.24)$$

Die Bezeichnung der einzelnen Terme entspricht der von Aliev und Watson [5] eingeführten Schreibweise. Jeder Operator $\hat{H}_{m,n}$ besteht aus dem Produkt eines Schwingungsoperators (Normalkoordinaten \hat{Q}_r , Impulse \hat{P}_r) der Ordnung m und eines Rotationsoperators (Komponenten der Drehimpuls \hat{J}_α) der Ordnung n . Aufgrund der eingeführten Eckart-Bedingungen fällt der Coriolisterm nullter Ordnung, \hat{H}_{11} , weg. Nach Goldsmith et al. [6] gilt für den Ordnungsgrad L eines Gliedes:

$$L = m + n - 2 \quad (m \hat{=} \text{vib}, n \hat{=} \text{rot}) \quad (2.25)$$

Der Ordnungsgrad L wurde dabei so gewählt, daß der Beitrag eines Operators $\tilde{H}_{m,n}$ zur Rotations-Schwingungsenergie von der Größenordnung

$$\Delta E_{n,m} \approx k^L \omega \quad \text{mit: } k = 4 \sqrt{\frac{m_e}{m_N}} \approx 0.1 \quad (2.26)$$

ist. In (2.26) ist k der Born-Oppenheimer Entwicklungsparameter, m_e die Elektronenmasse und m_N eine typische Kernmasse. Die harmonische Schwingungswellenzahl ω (typischer Wert: 1000 cm^{-1}) ist gegeben durch:

$$\omega = \frac{1}{hc} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.27)$$

wobei μ für die reduzierte Masse zweier Kerne mit den Massen m_1 und m_2 steht:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.28)$$

Nach dem Ordnungsschema (2.25) sind die beiden Terme \hat{H}_{20} und \hat{H}_{02} (2.24) von nullter Ordnung ($L = 0$) und ihre Eigenwerte entsprechen den Energien eines harmonischen Oszillators (2.29) bzw. eines starren Rotators (2.30):

$$\hat{H}_{20} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} (\hat{P}_r^2 + \hat{Q}_r^2) \quad \Rightarrow \quad E^0(v) = \sum_r hc\omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \quad (2.29)$$

$$\hat{H}_{02} = \sum_{\alpha=x,y,z} B_\alpha^e \hat{J}_\alpha^2 \quad \Rightarrow \quad E^0(J) = \sum_\alpha B_\alpha^e J_\alpha(J_\alpha + 1) = \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2hcI_\alpha^e} J_\alpha(J_\alpha + 1). \quad (2.30)$$

Die Ableitungen der Terme höherer Ordnung finden sich in der Literatur [7]. Unter Anwendung des Ordnungsschemas (2.25) läßt sich der Operator \hat{H}_{rotvib} aus (2.24) vereinfachen, indem alle Terme gleicher Ordnung, L , zu jeweils einem Operator zusammengefaßt werden:

$$\hat{H}'_{\text{rotvib}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots = \sum_{L=0}^{\infty} \hat{H}_L, \quad (2.31)$$

mit:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}_{20} + \hat{H}_{02} \\ \hat{H}_1 &= \hat{H}_{30} + \hat{H}_{21} + \hat{H}_{12} \\ &\vdots \\ \hat{H}_L &= \hat{H}_{L+2,0} + \hat{H}_{L+1,1} + \hat{H}_{L,2} \quad . \end{aligned}$$

In neueren Arbeiten wird der Term des starren Rotators, \hat{H}_{02} , nicht mehr \hat{H}_0 zugeordnet, sondern als Teil der Störung mitbehandelt, woraus eine weitere Verbesserung der Separation von Schwingung und Rotation resultiert [7]. Um die Hamiltonmatrix wenigstens teilweise zu diagonalisieren, wird der Operator \hat{H}'_{rotvib} (2.31) zwei sogenannten Kontakttransformationen unterworfen [4-7]. Im ersten Schritt werden dabei alle Nebendiagonalelemente der Schwingungsquantenzahl v entfernt (Schwingungs-Kontakttransformation): Durch geschickte Wahl eines (hermiteschen) Transformationsoperators \hat{S} :

$$\tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet} = e^{i\hat{S}} \hat{H}'_{\text{rotvib}} e^{-i\hat{S}}, \quad (2.32)$$

können diejenigen Matrixelemente, die Schwingungszustände unterschiedlicher Energien miteinander koppeln, eliminiert werden. Man erhält einen effektiven Hamiltonoperator, $\tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet}$, dessen Matrix teilweise in blockdiagonaler Form vorliegt. Die Operatoren \hat{H}'_{rotvib} und $\tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet}$ besitzen identische Eigenwerte, aber unterschiedliche Eigenfunktionen (ψ bzw. ϕ):

$$\phi = e^{-i\hat{S}} \psi \quad \Rightarrow \quad \tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet} \phi = E_{\text{rotvib}} \phi. \quad (2.33)$$

In ausgeschriebener Form besitzt der effektive Hamiltonoperator folgendes Aussehen:

$$\tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet} = \tilde{H}_0^{\bullet} + \tilde{H}_1^{\bullet} + \tilde{H}_2^{\bullet} + \tilde{H}_3^{\bullet} + \dots, \quad (2.34)$$

mit:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0^{\bullet} &= \hat{H}_0 \\ \tilde{H}_1^{\bullet} &= \hat{H}_1 + i(\hat{S}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{S}) \\ \tilde{H}_2^{\bullet} &= \hat{H}_2 + i(\hat{S}\hat{H}_1 - \hat{H}_1\hat{S}) - \frac{1}{2}(\hat{S}^2\hat{H}_0 + \hat{H}_0\hat{S}^2) + \hat{S}\hat{H}_0\hat{S} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Nach der Schwingungs-Kontakttransformation liegt nur noch der Term des harmonischen Oszillators, \hat{H}_0 , unverändert vor. In Abwesenheit von Resonanzen kann \hat{S} so gewählt werden, daß der Term \tilde{H}_1^{\bullet} vollständig wegfällt:

$$\tilde{H}_1^{\bullet} = \hat{H}_1 + [i\hat{S}, \hat{H}_0]_{\text{v}} = 0. \quad (2.35)$$

Die Störungsrechnung nach diesem Verfahren ist bis zur zweiten Ordnung möglich und liefert Korrekturen bis hin zu quartischen Termen. Sollen Energiekorrekturen höherer Ordnung mit einbezogen werden (z.B. sextische Zentrifugaldehnungskonstanten), so ist mindestens eine Störungsrechnung vierter Ordnung erforderlich. In diesem Fall wird ganz analog eine weitere Kontakttransformation durchgeführt:

$$\tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ} = e^{i\hat{P}} \tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet} e^{-i\hat{P}}. \quad (2.36)$$

Die höheren Terme, sowie die Koeffizienten des Transformationsoperators \hat{P} , wurden von Amat et al. für verschiedene Molekültypen abgeleitet und die Matrixelemente von $\tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ}$ berechnet und tabelliert [4, 8]. Der Operator \hat{P} kann dabei so gewählt werden, daß der Term \tilde{H}_3° keine Nebendiagonalelemente mehr enthält und alle anderen Matrixelemente bis zur vierten Ordnung hinsichtlich v diagonalisiert vorliegen.

2.3.1 Der Rotations-Hamiltonoperator in A- und S-Reduktion

Nach den Schwingungskontakttransformationen fallen die Matrixelemente \tilde{H}_1° und \tilde{H}_3° aus $\tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ}$ (Gleichung (2.36)) weg. Die restlichen Terme bestehen nur noch aus Rotationsoperatoren, die von den Komponenten der Drehimpulsquantenzahl J abhängen. Zentrifugaldehnungseffekte werden in Form quartischer Korrekturen (durch \tilde{H}_2°) und sextische Korrekturen (durch \tilde{H}_4°) berücksichtigt. Die resultierende Matrix liegt teilweise geblockt vor, wobei jeder Sub-Block hinsichtlich v diagonalisiert ist und einem bestimmten, isolierten Schwingungszustand zugeordnet werden kann. Die Berechnung der Rotationsenergien eines Schwingungsniveaus vereinfacht sich deshalb auf die Lösung der Eigenwertgleichung eines reinen Rotations-Hamiltonoperators mit geeigneten Koeffizienten:

$${}^{vv} \tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ} \hat{=} \tilde{H}_{\text{rot}} = \langle v | \tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ} | v \rangle = \sum_{p,q,r} h_{pqr}^v \left(J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p \right). \quad (2.37)$$

Mit $n = p + q + r$ ergeben sich zunächst 3^n Koeffizienten. Durch Beachtung von Randbedingungen kann diese Anzahl auf $1/8 (n + 2) (n + 4)$ reduziert werden. Diese Koeffizienten sind aber untereinander abhängig, so daß eine weitere Reduktion des effektiven Hamiltonoperators ${}^{vv} \tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ}$ auf die physikalisch sinnvolle Anzahl an bestimmbar Koeffizienten, notwendig wird. Welche dieser Parameter physikalisch gleichzeitig bestimmbar sind, ergibt sich in der Quantenmechanik aus dem Wert ihrer Kommutatoren⁴⁾, z.B.:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -[\hat{J}_y, \hat{J}_x] = (\hat{J}_x \hat{J}_y) \psi - (\hat{J}_y \hat{J}_x) \psi = -i \hat{J}_z. \quad (2.38)$$

Die Reduktion gelingt mit der von Wilson et al. [9, 10] eingeführten und später von Watson [11] erweiterten Methode der Rotations-Kontakttransformation. Dazu wird der Rotations-Hamiltonoperator (2.37) zunächst in expandierter Form ausgedrückt:

$$\tilde{H}_{\text{rot}} = \hat{H}_{02} + \tilde{H}_{04} + \tilde{H}_{06} + \dots, \quad (2.39)$$

mit:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{02} &= XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2 \\ \tilde{H}_{04} &= T_{xx}J_x^4 + T_{yy}J_y^4 + T_{zz}J_z^4 + T_{yz}(J_y^2J_z^2 + J_z^2J_y^2) \\ &\quad + T_{xz}(J_x^2J_z^2 + J_z^2J_x^2) + T_{xy}(J_x^2J_y^2 + J_y^2J_x^2) \\ \tilde{H}_{06} &= \Phi_{xxx}J_x^6 + \Phi_{yyy}J_y^6 + \Phi_{zzz}J_z^6 + \Phi_{xxy}(J_x^4J_y^2 + J_y^2J_x^4) \\ &\quad + \Phi_{xxz}(J_x^4J_z^2 + J_z^2J_x^4) + \Phi_{yyz}(J_y^4J_z^2 + J_z^2J_y^4) \\ &\quad + \Phi_{yyx}(J_y^4J_x^2 + J_x^2J_y^4) + \Phi_{zzx}(J_z^4J_x^2 + J_x^2J_z^4) \\ &\quad + \Phi_{zzy}(J_z^4J_y^2 + J_y^2J_z^4) + \Phi_{xyz}(J_x^2J_y^2J_z^2 + J_z^2J_y^2J_x^2). \end{aligned}$$

Der Operator \hat{H}_{02} entspricht dem eines starren Rotators, während die anderen Terme quartische, \tilde{H}_{04} , bzw. sextische, \tilde{H}_{06} , Energiekorrekturen darstellen, die als Potenzreihe bis zum vierten bzw. sechsten Grad in Komponenten von J entwickelt werden. Die Konstanten X, Y, Z entsprechen den effektive Rotationskonstanten A_v, B_v, C_v , und die Koeffizienten T bzw. Φ sind mit den quartischen (Δ, δ) bzw. sextischen (Φ, ϕ) Zentrifugaldehnungskonstanten verknüpft. Korrekturen noch höherer Ordnung werden in dieser Arbeit nicht benötigt und sind in der Literatur [12] tabelliert.

Anschließend wird die Rotations-Kontakttransformation (2.41) mit einem Operator \hat{U} (2.40) durchgeführt, der selbst ebenfalls als Potenzreihe in J entwickelt wurde und vier Transformationsparameter, s_{pqr} , enthält:

⁴⁾ Ist der Wert des Kommutators zweier Größen gleich Null, besteht zwischen diesen Größen keine Unschärfebeziehung und ihre Observablen sind gleichzeitig genau bestimmbar. Im gewählten Beispiel (2.38) kommutieren \hat{J}_x und \hat{J}_y nicht und sind somit nicht unabhängig voneinander.

$$\hat{U} = e^{iS_3} e^{iS_5}, \quad (2.40)$$

mit:

$$S_3 = s_{111} (J_x J_y J_z + J_z J_y J_x)$$

$$S_5 = s_{311} (J_x^3 J_y J_z + J_z J_y J_x^3) + s_{131} (J_x J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x) + s_{113} (J_x J_y J_z^3 + J_z^3 J_y J_x).$$

$$\tilde{H}_{\text{rot}}^* = \hat{U}^{-1} \tilde{H}_{\text{rot}} \hat{U} = \tilde{H}_{02}^* + \tilde{H}_{04}^* + \tilde{H}_{06}^*, \quad (2.41)$$

mit:

$$\tilde{H}_{02}^* = \hat{H}_{02}$$

$$\tilde{H}_{04}^* = \tilde{H}_{04} + i[\hat{H}_{02}, S_3]$$

$$\tilde{H}_{06}^* = \tilde{H}_{06} + i[\hat{H}_{02}, S_5] + i[\tilde{H}_{04}, S_3] - \frac{1}{2}[[\hat{H}_{02}, S_3], S_3].$$

Durch geschickte Wahl der s_{pqr} -Parameter erreicht man eine Reduktion des transformierten Hamiltonoperators \tilde{H}_{rot}^* . Dabei unterscheidet man zwei grundlegende Reduktionsverfahren: *A*-(**a**symmetrische-Kreisel)-Reduktion nach Watson [11] und *S*-(**s**ymmetrische-Kreisel)-Reduktion nach Van Eijck [13]. Der Anwendungsbereich beider Reduktionen hängt vom untersuchten Molekül ab. Die *A*-Reduktion eignet sich besonders für stärker asymmetrische Moleküle, während die *S*-Reduktion bei Molekülen nahe der Grenze zu symmetrischen Kreiseln Vorteile aufweist. Mit der *S*-Reduktion ist auch die Behandlung von symmetrischen Kreisel-molekülen möglich, bei der die *A*-Reduktion versagen würde. Zum Beispiel hängt die Reduktionsgüte des quartischen Terms \tilde{H}_{04}^* in (2.41) von der Eliminierung des Koeffizienten s_{111} im Transformationsoperator S_3 (2.40) ab. Setzt man für die Koeffizienten $T_{\alpha\beta}$ in (2.39) die entsprechenden quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten und die Molekülparameter R_5 bzw. R_6 ein, erhält man für s_{111} nach der Transformation die Ausdrücke [14]:

$$\begin{aligned} \text{A-Reduktion:} \quad s_{111} &= -\frac{4R_6}{X-Y} \\ \text{S-Reduktion:} \quad s_{111} &= \frac{2R_5}{2Z-X-Y}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Die Koeffizienten s_{111} werden so gewählt, daß R_5 bzw. R_6 gegen Null gehen. Im Fall der *A*-Reduktion werden dadurch alle Matrixelemente mit $\Delta K = \pm 4$ (bzw. ± 6) elimi-

niert und die Matrix erhält eine tridiagonale Form, mit jeweils nur noch $(n + 1)$ unabhängigen Koeffizienten n -ter Ordnung:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\text{red}} &= \tilde{H}_{02}^*(J^2) + \tilde{H}_{04}^*(J^4) + \tilde{H}_{06}^*(J^6) \\ (n+1) &= 3 \quad + \quad 5 \quad + \quad 7 \text{ Koeffizienten} . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Damit wird z.B. im Fall des quartischen Terms die Zahl der Koeffizienten von sechs ($T_{\alpha\beta}$ des Terms \tilde{H}_{04} in Gl. (2.39)) auf fünf reduziert. Anhand der Definition des Koeffizienten s_{111} (2.42) ist leicht ersichtlich, daß die A -Reduktion bei nur leicht asymmetrischen Kreiseln ungünstig ist und bei (exakt) symmetrischen Kreiseln versagen muß. So geht z.B. im Fall eines asymmetrischen Kreisels nahe der *prolate*-Grenze mit $B \cong C$ ($X \cong Y$ in I' -Repräsentation) die Differenz der Rotationskonstanten $X - Y$ im Nenner von (2.42) gegen Null und das entsprechende Matrixelement wird sehr groß (oder nimmt im Fall $X - Y = 0$ unbestimmte Werte an). Dieser Effekt läßt sich minimieren, indem die Repräsentation (siehe Kapitel 2.5) so gewählt wird, daß $X - Y$ möglichst groß wird. Trotz dieser Möglichkeit arbeitet die A -Reduktion in solchen Fällen am Limit ihrer Leistungsfähigkeit, was sich durch stark korrelierte Parameter mit hoher Standardabweichung äußert [14, 15]. In solchen Fällen ist die S -Reduktion nach Van Eijck günstiger. Der Ausdruck für den A -reduzierten Hamiltonoperator nach Watson (im englischen Sprachraum auch als „Watsonian“ bezeichnet) mit Zentrifugaldehnungskonstanten bis zur sechsten Ordnung lautet allgemein:

$$\begin{aligned} {}^A\tilde{H}_{\text{red}} &= \left\{ \frac{1}{2}(X+Y)\mathbf{J}^2 + \left[Z - \frac{1}{2}(X+Y) \right] J_z^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \right. \\ &\quad \left. + \Phi_J \mathbf{J}^6 + \Phi_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + \Phi_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + \Phi_K J_z^6 \right\} \\ &+ \left\{ \frac{1}{2}(X-Y) J_{xy}^2 - 2\delta_J \mathbf{J}^2 J_{xy}^2 - \delta_K \left(J_z^2 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + 2\phi_J \mathbf{J}^4 J_{xy}^2 + \phi_{JK} \mathbf{J}^2 \left(J_z^2 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^2 \right) + \phi_K \left(J_z^4 J_{xy}^2 + J_{xy}^2 J_z^4 \right) \right\} \\ \text{mit:} \quad & J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2 . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Die Terme in der ersten geschweiften Klammer von (2.44) enthalten nur Matrixelemente mit $\Delta K = 0$, die in der zweiten nur solche mit $\Delta K = \pm 2$. Der entsprechende Ausdruck für den S -reduzierte Hamiltonoperator lautet:

$$\begin{aligned}
 {}^S\tilde{H}_{\text{red}} = & \left\{ \frac{1}{2}(X+Y)\mathbf{J}^2 + \left[Z - \frac{1}{2}(X+Y) \right] J_z^2 - D_J \mathbf{J}^4 - D_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 - D_K J_z^4 \right. \\
 & \left. + H_J \mathbf{J}^6 + H_{JK} \mathbf{J}^4 J_z^2 + H_{KJ} \mathbf{J}^2 J_z^4 + H_K J_z^6 \right\} \\
 & + \left\{ \frac{1}{4}(X+Y)(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) + (d_1 \mathbf{J}^2 + h_1 \mathbf{J}^4)(\mathbf{J}_+^2 + \mathbf{J}_-^2) \right. \\
 & \left. + (d_2 + h_2 \mathbf{J}^2)(\mathbf{J}_+^4 + \mathbf{J}_-^4) + h_3 (\mathbf{J}_+^6 + \mathbf{J}_-^6) \right\}
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

mit: $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$.

Aufgrund der unterschiedlichen Definition besitzen die Zentrifugaldehnungskonstanten in A - und S -Reduktion unterschiedliche physikalische Bedeutung. Deshalb ist bei der Angabe von Molekülparametern neben der Repräsentation (siehe Kapitel 2.5) auch das gewählte Reduktionsverfahren anzugeben. Näherungsweise lassen sich die Molekülkonstanten der beiden unterschiedlichen Reduktionsverfahren folgendermaßen umrechnen (die Formeln für die sextischen Terme finden sich z.B. in [14]):

$$\begin{aligned}
 {}^{(A)}X &= {}^{(S)}X - 4(2\sigma + 1)d_2 & \Delta_J &= D_J - 2d_2 & \delta_J &= -d_1 \\
 {}^{(A)}Y &= {}^{(S)}Y + 4(2\sigma - 1)d_2 & \Delta_{JK} &= D_{JK} + 12d_2 & \delta_K &= -4\sigma d_2 \\
 {}^{(A)}Z &= {}^{(S)}Z + 10d_2 & \Delta_K &= D_K - 10d_2 & & \\
 \text{mit: } \sigma &= \frac{2Z - X - Y}{X - Y}.
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

2.3.2 Energien der Rotations-Schwingungs-Niveaus

Die Termwerte ($T = E/hc$) der Rotations-Schwingungsniveaus eines asymmetrischen Kreisels berechnen sich nach

$$T(v, J, K_a, K_c) = G(v) + F_V(J, K_a, K_c) \tag{2.47}$$

aus der Summe eines Schwingungs-Beitrages $G(v)$ und eines Rotations-Beitrages $F_v(J, K_a, K_c)$. Die Energieformel des harmonischen Oszillators ist bereits aus (2.29) bekannt. Unter Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung in Form von Anharmonizitätskonstanten, x_{rs} , ergibt sich für den Termwert des Schwingungsanteils bei nichtentarteten Schwingungen ($\tilde{\nu}_0 \hat{=}$ Bandenzentrum) summiert über alle Normalschwingungen r :

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s} x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.48)$$

Die Berechnung der Rotationstermwerte $F_v(J, K_a, K_c)$ erfolgt für einen gegebenen J -Wert aus den Elementen einer quadratischen $(2J + 1 \times 2J + 1)$ Matrix, die der Matrixdarstellung der reduzierten Operatoren ${}^A\tilde{H}_{\text{red}}$ (2.44) oder ${}^S\tilde{H}_{\text{red}}$ (2.45) im Basissatz eines symmetrischen Kreisels, $|J, K, M\rangle$, entspricht. Die Ausdrücke für die Diagonalelemente der Energiematrix sind dabei in A- (2.49) und S- (2.51) Reduktion identisch.

A-Reduktion, I' -Repräsentation: Diagonalelemente

$$\begin{aligned} E_{K,K} = \langle J, K | {}^A\tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle &= \frac{1}{2}(B_v + C_v)J(J+1) + \left\{ A_v - \frac{1}{2}(B_v + C_v) \right\} K^2 \\ &\quad - \Delta_J J^2 (J+1)^2 - \Delta_{JK} J(J+1) K^2 - \Delta_K K^4 \\ &\quad + \Phi_J J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 \\ &\quad + \Phi_{KJ} J(J+1) K^4 + \Phi_K K^6 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Nebendiagonalelemente

$$\begin{aligned} E_{K \pm 2, K} &= \langle J, K \pm 2 | {}^A\tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle \\ &= \left\{ \frac{1}{4}(B_v - C_v) - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2}\delta_K \left[(K \pm 2)^2 + K^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \phi_J J^2 (J+1)^2 + \frac{1}{2}\phi_{JK} J(J+1) \left[(K \pm 2)^2 + K^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}\phi_K \left[(K \pm 2)^4 + K^4 J \right] \right\} f_1 \end{aligned} \quad (2.50)$$

mit: $f_1 = \sqrt{\{J(J+1) - K(K \pm 1)\} \{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)\}}$

Bei der S -Reduktion stammen nebendiagonale Terme mit $\Delta K = \pm 4$ aus den Konstanten d_2 und h_2 , solche mit $\Delta K = \pm 6$ aus h_3 (2.52).

S-Reduktion, I' -Repräsentation: Diagonalelemente

$$\begin{aligned}
 E_{K,K} = \langle J, K | {}^S \tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle &= \frac{1}{2} (B_v + C_v) J(J+1) + \left\{ A_v - \frac{1}{2} (B_v + C_v) \right\} K^2 \\
 &\quad - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_K K^4 \\
 &\quad + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{JK} J^2 (J+1)^2 K^2 \\
 &\quad + H_{KJ} J(J+1) K^4 + H_K K^6
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

Nebendiagonalelemente

$$\begin{aligned}
 E_{K\pm 2, K} &= \langle J, K \pm 2 | {}^S \tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle = \left\{ \frac{1}{4} (B_v + C_v) + d_1 J(J+1) + h_1 J^2 (J+1)^2 \right\} f_1 \\
 E_{K\pm 4, K} &= \langle J, K \pm 4 | {}^S \tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle = \{ d_2 + h_2 J(J+1) \} f_1 f_2 \\
 E_{K\pm 6, K} &= \langle J, K \pm 6 | {}^S \tilde{H}_{\text{rot}} | J, K \rangle = h_3 f_1 f_2 f_3
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

mit:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= \sqrt{\{J(J+1) - (K \pm 2)(K \pm 3)\} \{J(J+1) - (K \pm 3)(K \pm 4)\}} \\
 f_3 &= \sqrt{\{J(J+1) - (K \pm 4)(K \pm 5)\} \{J(J+1) - (K \pm 5)(K \pm 6)\}}
 \end{aligned}$$

In den Gleichungen (2.49)-(2.52) sind A_v , B_v , C_v (allgemein X_v) die effektiven Rotationskonstanten im Schwingungszustand v . In Analogie zur Energieformel des Schwingungsanteils (2.48) ergibt sich ihre Definition aus den Gleichgewichtswerten X_e und den Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten $\alpha_r^{(X)}$ und $\gamma_{rs}^{(X)}$ (2.53).

$$X_v = X_e - \sum_r \alpha_r^{(X)} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r \leq s} \gamma_{rs}^{(X)} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \tag{2.53}$$

$$\alpha_r^{(X)} = X_0 - X_r \tag{2.54}$$

2.3.3 Wang-Transformation: Faktorisierung der Energiematrix

Obwohl die numerischen Werte der Matrixelemente der Energiematrix nun berechnet werden können und damit die Berechnung der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels im Prinzip gelöst ist, erweist sich die Berechnung der Determinante der Energiematrix als unnötig aufwendig. Die Determinante kann zwar in zwei Unterdeterminanten (für gerade und ungerade K -Werte) faktorisiert werden, aber durch Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften des Hamiltonoperators läßt sich die Berechnung weiter vereinfachen. Der Rotations-Hamiltonoperator eines asymmetrischen Kreisels besitzt allgemein die Symmetrie der Punktgruppe D_2 (Ellipsoid). Der Hamiltonopera-

Tab. 2.1: Charaktertafel der Punktgruppe D_2 [16].

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A	1	1	1	1
B_z	1	1	-1	-1
B_y	1	-1	1	-1
B_x	1	-1	-1	1

tor ist invariant gegenüber jeder Symmetrieoperation dieser Punktgruppe (er gehört zur Rasse A). Die Rotationswellenfunktionen eines asymmetrischen Kreisels, ψ_{rot} , können ebenso durch ihr Verhalten gegenüber den Symmetrieoperationen der D_2 -Punktgruppe eingeteilt werden. Verhält sich ψ_{rot} symmetrisch (+1) in bezug auf eine zweizählige Drehung um die x -Achse (C_2^x) und antisymmetrisch (-1) gegenüber C_2^y und C_2^z , gehört sie zur Rasse B_x . Die gleiche Transformation, die einer C_2^y Operation entspricht, kann dabei auch erreicht werden, indem die beiden Symmetrieoperationen C_2^x und C_2^z hintereinander ausgeführt werden (die Reihenfolge ist unerheblich). Zur Berechnung der Rotationsenergie ist es von Vorteil, Basisfunktionen zu verwenden, die ebenfalls der D_2 -Gruppe angehören, da dann jede Basisfunktion wie eine der vier Rassen, A , B_x , B_y oder B_z transformiert. Als Folge verschwinden alle Matrixelemente, $\langle \psi_i | \hat{H}_{\text{rot}} | \psi_j \rangle$, zwischen Zuständen verschiedener Symmetrie ($i \neq j$) und die Säkulardeterminante eines gegebenen J -Wertes kann in vier unabhängige Unterdeterminanten (eine für jede Rasse) faktorisiert werden. Die Diagonalisierung der Energiematrix wird dadurch signifikant

vereinfacht (ferner werden die Komponenten eines entarteten oder quasi entarteten K -Niveaus in verschiedene Untermatrizen separiert).

Die Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreisels, $|J, K, M\rangle$, die bisher als Basisfunktionen benutzt wurden, besitzen jedoch *keine* D_2 -Symmetrie, sondern gehören zur Symmetriegruppe D_∞ . Allerdings weisen die Linearkombinationen von Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreisels nach Wang [17] die benötigte Symmetrie auf. Die entsprechenden Funktionen werden durch Linearkombination von Funktionen zweifach entarteter K -Zustände (die sich im Vorzeichen von K unterscheiden), für gegebene J - und M -Werte konstruiert:

$$S_{JKM\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |J, K, M\rangle + (-1)^\gamma |J, -K, M\rangle \right\} \quad \text{für } J \geq K > 0 \quad (2.55)$$

$$S_{J0M0} = |J, 0, M\rangle \quad \text{für } K = 0,$$

wobei γ die Werte 0 oder 1 annehmen kann. Die Funktionen mit $\gamma = 0$ sind die symmetrischen, die mit $\gamma = 1$ die antisymmetrischen Wang-Funktionen. Gleichung (2.55) kann auch in Matrixschreibweise ausgedrückt werden, wobei die quadratische Wang Symmetrie-Transformationsmatrix, \mathbf{X} ($\mathbf{X}^T = \mathbf{X}^{-1} = \mathbf{X}$), die alte Basis, ψ_{symrot} , in die neue, symmetrieadaptierte Basis, \mathbf{S} , transformiert: $\mathbf{S} = \mathbf{X}^T \psi_{\text{symrot}}$. Die neue, faktorisierte Energiematrix, \mathbf{E}' , kann dann durch die folgende, sog. Wang-Transformation, relativ einfach aus der alten, \mathbf{E} , erhalten werden:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{X}^T \mathbf{E} \mathbf{X} = \mathbf{E}^+ + \mathbf{O}^+ + \mathbf{E}^- + \mathbf{O}^-. \quad (2.56)$$

Als Resultat der Matrixmultiplikation (unter Berücksichtigung, daß: $E_{K,K} = E_{-K,-K}$ und $E_{K,K+2} = E_{K+2,K} = E_{-K,-K-2} = E_{-K-2,-K}$), wird die Berechnung wesentlich vereinfacht, da \mathbf{E} in zwei Submatrizen (mit $\gamma = 0$ und $\gamma = 1$) aufspaltet, die wiederum durch Vertauschen von Reihen und Spalten weiter faktorisiert werden können, so daß jeweils zwei Blöcke mit geraden und ungeraden K -Werten entstehen [14]. In der transformierten Energiematrix \mathbf{E}' (2.56), steht \mathbf{E} (**e**ven) für gerade und \mathbf{O} (**o**dd) für ungerade K -Werte, sowie $+/-$ für gerade/ungerade γ -Werte. Matrixelemente, die Funktionen mit $K_{-1}(=K_a)$ und $K_{+1}(=K_c)$ und solche die \mathbf{E} mit \mathbf{O} verbinden, entfallen. Die Wellenfunk-

tionen $S_{JKM\gamma}$ werden dabei relativ zum den molekülfesten Koordinaten (x, y, z) und nicht relativ zu den Hauptachsen (a, b, c) des Moleküls entwickelt⁵⁾. Um die Wellenfunktionen $S_{JKM\gamma}$ zu unterscheiden, muß ihr Verhalten gegenüber den Symmetrioperationen der Gruppe G_2 bestimmt werden (2.57).

$$\begin{aligned}
 E: & \quad S_{JKM\gamma} \rightarrow S_{JKM\gamma} \\
 C_2^x: & \quad S_{JKM\gamma} \rightarrow (-1)^{J+\gamma+K} S_{JKM\gamma} \\
 C_2^y: & \quad S_{JKM\gamma} \rightarrow (-1)^{J+\gamma} S_{JKM\gamma} \\
 C_2^z: & \quad S_{JKM\gamma} \rightarrow (-1)^K S_{JKM\gamma}
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

Folglich können die Paritäten von K und $J+\gamma$ ⁶⁾ als Unterscheidungskriterium zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen verwendet werden. Der Zusammenhang bei der Einteilung der Rotationsfunktionen symmetrischer und asymmetrischer Kreisel auf die Rassen der Punktgruppe D_2 ist in Tab. 2.2 für die ersten drei K -Werte dargestellt. Aus der Bezeichnung der Wang-Submatrizen sind, für einen gege-

Tab. 2.2: Korrelation bei der Einteilung der Wellenfunktionen symmetrischer und asymmetrischer Kreisel auf die Rassen der Gruppe D_2 [18].

K	Parität von		$\Gamma_{D_2}(x,y,z)$
	K	$J + \gamma$	
0	e	e	A
	e	o	B_z
1	o	e	B_y
	o	o	B_x
2	e	e	A
	e	o	B_z

⁵⁾ Als Hauptsymmetrieachse wählt man stets die z -Achse und läßt sie vorteilhaft im *prolate*-Fall mit der a -Achse (I^r -Repräsentation) und im *oblate*-Fall mit der c -Achse (III^r -Repräsentation) koinzidieren (siehe Kapitel 2.5).

⁶⁾ Die Parität von $J + \gamma$ entspricht der Parität der Summe $K_{-1} + K_{+1}$ ($\hat{=} K_a + K_c$).

benen J -Wert, die Paritäten von K und $J + \gamma$ bekannt, so daß sich die Rasse der Submatrizen in Relation zu den Achsen des Koordinatensystems direkt ableiten läßt (siehe Tab. 2.3).

Tab. 2.3: Symmetrieeigenschaften der Wang-Matrizen in der D_2 -Gruppe [18].

Unter-matrix	K	γ	$J + \gamma$		$\Gamma_{D_2}(x,y,z)$	
			J_{even}	J_{odd}	J_{even}	J_{odd}
\mathbf{E}^+	e	e	e	o	A	B_z
\mathbf{E}^-	e	o	o	e	B_z	A
\mathbf{O}^+	o	e	e	o	B_y	B_x
\mathbf{O}^-	o	o	o	e	B_x	B_y

2.4 Bezeichnung und Symmetrie der Rotationsniveaus

Um die Energieniveaus eines J -wertes asymmetrischer Kreisel-moleküle zu unterscheiden, reicht die Quantenzahl K eines symmetrischen Kreisels nicht mehr aus (K ist keine „gute Quantenzahl“), da keine interne Komponente des Drehimpulses in Richtung der molekülfesten z -Achse existiert (\hat{J}_z und \hat{H}_{rot} kommutieren nicht). Stattdessen erfolgt die Bezeichnung der Rotationsniveaus (2.58) mit Hilfe der beiden „Pseudoquantenzahlen“ $K_a (\hat{=} K_{-1})$ und $K_c (\hat{=} K_{+1})$. Dabei beschreibt K_a den K -Wert des limitierenden *prolate* Kreisels und K_c den des limitierenden *oblate* Kreisels im Rahmen der symmetrischen Kreiselnäherung.

$$J_{K_a, K_c} \quad \text{mit:} \quad \left\{ \begin{array}{l} K_a, K_c \leq J \\ \text{und} \\ K_a + K_c = J \\ K_a + K_c = J + 1 \end{array} \right. \quad (2.58)$$

Die Energie der Rotationsniveaus eines J -Wertes steigt mit wachsenden K_a und fallenden K_c -Werten⁷⁾. Aus (2.58) folgt, daß jedes Rotationsniveau aufspaltet, da die Summe $K_a + K_c$ sowohl den Wert J als auch $J + 1$ annehmen kann. Eine Ausnahme besteht nur für $K = 0$ (K_a im *prolate*, K_c im *oblate* Fall); dann gibt es nur ein Energieniveau mit $K_a + K_c = J$. Folglich existieren für jeden J -Wert $2J + 1$ Niveaus unterschiedlicher Energie.

Für einen festen J -Wert, z.B. $J = 3$, läßt sich durch Anwendung der Regel $K_a + K_c = (J$ oder $J + 1)$ aus (2.58) und beginnend mit $K_a = 0$ folgendes Schema aufstellen:

$$K_a, K_c \text{ für } J = 3: \begin{cases} \begin{matrix} (-3) & (-1) & (1) & (3) \\ 0,3 & 1,2 & 2,1 & 3,0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} \cancel{0,4} & (-2) & (0) & (2) \\ & 1,3 & 2,2 & 3,1 \end{matrix} \end{cases} \quad (2.59)$$

wobei das Niveau $3_{0,4}$ zu streichen ist, da es mit $K_c > J$ die Regel $K_a, K_c \leq J$ verletzt. Es verbleiben $2J + 1 = 7$ Niveaus, deren τ -Werte⁷⁾ in Klammern über den K -Quantenzahlen angegeben sind. Die Reihenfolge der Niveaus nach ihrer Energie ergibt sich damit zu: $3_{0,3} < 3_{1,3} < 3_{1,2} < 3_{2,2} < 3_{2,1} < 3_{3,1} < 3_{3,0}$. Die sogenannte „Asymmetrieaufspaltung“ oder „ K -Verdoppelung“ eines asymmetrischen Kreisels für jeden Zustand mit $K \neq 0$ ist für kleine K -Werte am größten und wächst, bei gegebenem K , mit steigendem J . Der qualitative Zusammenhang ist in Abb. 2.1 wiedergegeben.

Die Bezeichnung der Rotationsniveaus nach (2.58) besitzt den Vorteil, daß die Parität der Quantenzahlen K_a bzw. K_c direkt das Verhalten des Niveaus gegenüber einer C_2^a bzw. C_2^c Operation der Punktgruppe $D_2(a,b,c)$, also in Bezug auf die Hauptträgheitsachsen, angibt. Mit Hilfe der Tabellen 2.2 und 2.3 kann Schema (2.60) aufgestellt werden.

⁷⁾ In der älteren Literatur findet sich auch oft die τ -Nomenklatur, bei der ein Niveau mit J_τ bezeichnet wird. Dabei ist τ definiert als $\tau = K_a - K_c$ und kann $2J + 1$ Werte ($-J \leq \tau \leq J$) annehmen. Diese Nomenklatur ist insofern günstig, da die Energiefolge der Rotationsniveaus eines J -Wertes leichter erkennbar ist (τ wächst mit steigender Energie, von J_{-J} bis J_{+J}). Dagegen liefert sie aber keine Informationen über die Symmetrie der Niveaus und ist deshalb zu verwerfen.

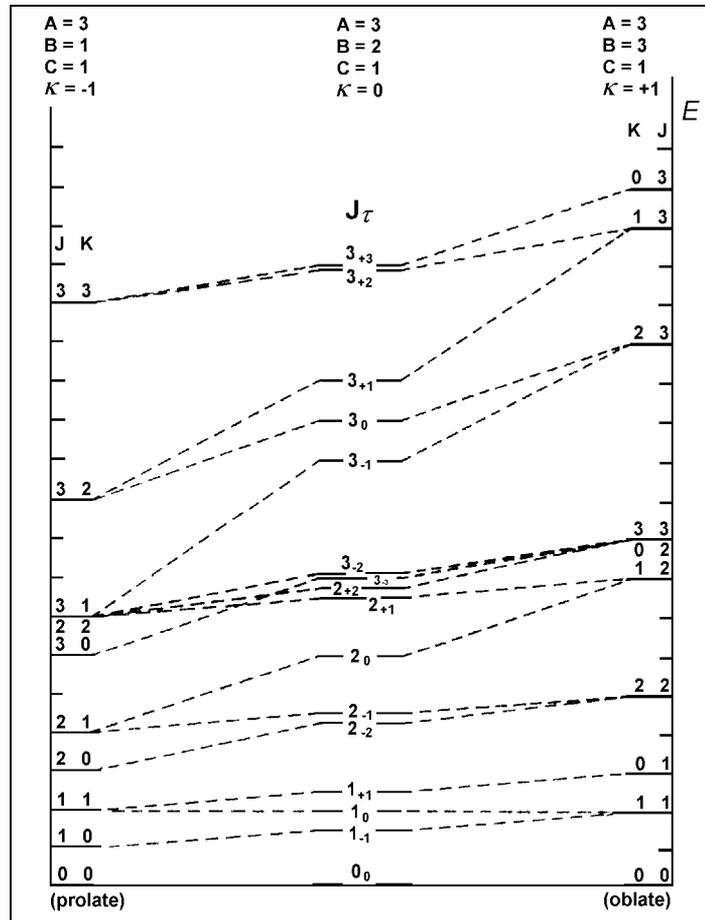


Abb. 2.1: Korrelation zwischen den Energieniveaus asymmetrischer und symmetrischer Kreisel [14].

$$\begin{aligned}
 K_a \begin{cases} \text{even} \\ \text{odd} \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} A, B_z \rightarrow A, B_a \\ B_x, B_y \rightarrow B_b, B_c \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} (x, y, z) \xrightarrow{I'} (b, c, a) \\
 K_c \begin{cases} \text{even} \\ \text{odd} \end{cases} &\Rightarrow \begin{cases} A, B_z \rightarrow A, B_c \\ B_x, B_y \rightarrow B_a, B_b \end{cases} \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} (x, y, z) \xrightarrow{III'} (a, b, c)
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

In (2.60) entspricht die Zuordnung der kartesischen Achsen (x, y, z) zu den molekülfesten Trägheitsachsen (a, b, c) im Fall der K_a ($\kappa = -1$) bzw. K_c ($\kappa = 1$) Quantenzahl einer I' bzw. III' Repräsentation (siehe Kapitel 2.5). Durch diese Zuordnung ergibt sich die Zugehörigkeit der Rotationsniveaus zu den Rassen A, B_a, B_b und B_c der Gruppe $D_2(a, b, c)$ in Abhängigkeit der $K_a K_c$ -Paritäten. Aus (2.60) geht direkt hervor (es ist je-

weils die Schnittmenge zu bilden), daß diese Zuordnung nach $ee = A$, $eo = B_a$, $oe = B_c$, und $oo = B_b$ erfolgt (Tab. 2.4).

 Tab. 2.4: Symmetrie und K_a, K_c -Paritäten der Rotationsniveaus.

$K_a K_c$	$\Gamma_{D_2}(a, b, c)$	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c
ee	A	1	1	1	1
eo	B_a	1	1	-1	-1
oo	B_b	1	-1	1	-1
oe	B_c	1	-1	-1	1

2.5 Repräsentationen asymmetrischer Kreisel

Die Darstellung eines Moleküls erfordert eine eindeutige Zuordnung zwischen den Achsen x , y und z des molekülfesten Koordinatensystems und den molekülfesten Hauptträgheitsachsen a , b und c des Hauptachsensystems [18]. Insgesamt ergeben sich $3! = 6$ Permutationen und damit auch sechs unterschiedliche Repräsentationen der Zuordnung. Die sechs Repräsentationen lassen sich je nach Koordinatensystem (links- (l) oder rechtshändiges (r) Koordinatensystem) in zwei Gruppen mit je drei Repräsentationen aufteilen. Die entsprechende Achsenzuordnung ist in Tab. 2.5 wiedergegeben.

Tab. 2.5: Repräsentationen asymmetrischer Kreisel [18].

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Ein Wechsel der Repräsentation ist direkt mit einem Vorzeichenwechsel der Nebendiagonalelemente verbunden. Da der κ -Wert eines asymmetrischen Kreisels zwischen den beiden Extremwerten für symmetrische Kreisel liegt, kann eine geschickte Wahl der Repräsentation zu einer Verkleinerung der Nebendiagonalelemente führen. Das heißt, eine gegebene Repräsentation ist für einen bestimmten κ -Bereich besonders geeignet. Drückt man die Energien der Nebendiagonalelemente, $E_{K\pm 2, K}$, in Abhängigkeit von κ

aus, läßt sich dieses Verhalten veranschaulichen (Tab. 2.6). Die Wahl der Repräsentation beeinflußt deshalb die Güte der Fitparameter, insbesondere der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten erheblich. Letztere reagieren sehr empfindlich auf einen Wechsel des Koordinatensystems, da sie eng mit dem s_{111} -Koeffizienten verknüpft sind. Diese Korrelation zwischen Reduktionsverhalten und Repräsentation wird z.B. in [14] näher beschrieben. Werden nur quartische Terme im Fit berücksichtigt, hängen Vorzeichen und Größe (als auch Standardabweichung) der Parameter Δ_J , Δ_{JK} , δ_J und δ_K von der Repräsentation ab, während sich Δ_K weitgehend invariant gegenüber einer Vertauschung der Achsen verhält. Durch Verwendung sextischer Terme lassen sich diese Einflüsse minimieren. Trotzdem ist die Wahl einer geeigneten Repräsentation auch bei Verwendung von Parametern sextischer und höherer Ordnung entscheidend für die Fitkonvergenz.

Tab. 2.6: Korrelation zwischen Kreiseltyp und geeigneter Repräsentation [18].

Kreiseltyp	κ	$K^a)$	geeignete Repräsentation	$E_{K\pm 2, K}(\kappa)^b)$
nahe <i>prolate</i>	-1	K_a	I^r, I^l	$-\frac{1}{2}(\kappa + 1) \rightarrow 0$
völlig asymmetrisch	0	K_a, K_c	II^r, II^l	1
nahe <i>oblate</i>	+1	K_c	III^r, III^l	$\frac{1}{2}(\kappa - 1) \rightarrow 0$

^{a)} Nach Mulliken [19] kann auch die jeweils dominierende K -Quantenzahl zur Nomenklatur eines Kreisels dienen. So entspricht Mulliken's $K = K_a$ Fall dem Ray'schen Fall mit $\kappa = -1$.

^{b)} Starrer, asymmetrischer Rotator.

Aufgrund der angesprochenen Invarianz ist Δ_K ein nützlicher Indikator beim Vergleich der Fitgüte von Datensätzen in unterschiedlicher Repräsentation. Die Zusammenhänge aus Tab. 2.6 lassen sich so auch experimentell nachweisen [14].

Die Repräsentation beeinflußt weiterhin das Auftreten der Rotationsniveaus in den vier Wang-Matrizen \mathbf{E}^+ , \mathbf{E}^- , \mathbf{O}^+ und \mathbf{O}^- . Tab. 2.7 zeigt den Zusammenhang bei der Zuordnung der Rotationsniveaus zu den Wang-Matrizen in Abhängigkeit von der Repräsentation und der $K_a K_c$ -Parität der Niveaus.

Tab. 2.7: Zusammenhang zwischen Symmetrie der Wang-Untermatrizen und $K_a K_c$ -Parität der Rotationsniveaus bei den verschiedenen Repräsentationen [18].

Wang Matrix	I^r		II^r		III^r		I^l		II^l		III^l	
	J_{even}	J_{odd}										
E⁺	ee	eo	ee	oo	ee	oe	ee	eo	ee	oo	ee	oe
E⁻	eo	ee	oo	ee	oe	ee	eo	ee	oo	ee	oe	ee
O⁺	oe	oo	eo	oe	oo	eo	oo	oe	oe	eo	eo	oo
O⁻	oo	oe	oe	eo	eo	oo	oe	oo	eo	oe	oo	eo

2.6 Intensitäten und Auswahlregeln

Ganz allgemein ist die Änderung des elektrischen Dipolmomentes die Voraussetzung dafür, daß ein Molekül in Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung treten kann. Für das Auftreten von Rotations-Schwingungsübergängen stellt das Übergangsdipolmoment μ_{ij} zwischen den beteiligten Zuständen i und j die entscheidende Größe dar. Erlaubt sind nur solche Übergänge, bei denen μ_{ij} ungleich Null ist:

$$\mu_{ij} = \sum_{\alpha} \int \psi_i^* \mu_{\alpha} \psi_j d\tau \neq 0 \quad (2.61)$$

$$\text{mit: } \mu_{\alpha} = \sum_g \mu_g \cos(\angle \alpha, g) \quad \text{und: } \alpha = X, Y, Z; \quad g = a, b, c.$$

In (2.61) kennzeichnet μ_{α} das Dipolmoment entlang der Raumrichtungen α und μ_g das Dipolmoment entlang den molekülfesten Hauptträgheitsachsen a, b und c . Daraus folgt, daß ein starrer Rotator ein permanentes Dipolmoment besitzen muß ($\mu_g \neq 0$), damit reine Rotationsübergänge auftreten. Dagegen ist für einen Schwingungsübergang eine Änderung des Dipolmomentes ($\partial\mu/\partial v_{rs} \neq 0$) entscheidend. Dieses kann nur von Null verschieden sein, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen des oberen und unteren Schwingungszustandes derselben Rasse wie eine der Komponenten des Dipolmomentes angehört [20]: $\Gamma(v_r) \otimes \Gamma(v_s) \in \Gamma(\mu_g)$.

Bei einer Rotation um eine der drei Hauptträgheitsachsen darf sich die Symmetrie des Überlappungsintegrals der beteiligten Zustände nicht ändern, da ansonsten das Übergangsdipolmoment Null wird. Bezogen auf die Rotationswellenfunktion (Punktgruppe D_2) ist die Bedingung aus (2.61) nur erfüllt, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen zur totalsymmetrischen A-Rasse gehört:

$$\Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(\mu_a) \otimes \Gamma(\psi_j) = A\text{-Rasse} . \quad (2.62)$$

Durch Anwendung der Gruppentheorie [16] findet man für die irreduziblen Darstellungen der Komponenten des Dipolmomentes in der Punktgruppe D_2 :

$$\Gamma(\mu_a) = B_a, \quad \Gamma(\mu_b) = B_b \quad \text{und} \quad \Gamma(\mu_c) = B_c . \quad (2.63)$$

Unter Berücksichtigung von (2.62) und (2.63) lassen sich mit Hilfe der Charaktertafel (Tab. 2.4) die erlaubten Symmetrien der Wellenfunktionen bestimmen. Für die a -Komponente des Dipolmomentes soll das beispielhaft erläutert werden: Anhand der Charaktere in der Charaktertafel findet man, daß nur das Produkt der Darstellung B_a mit der Darstellung des Dipolmomentes μ_a ($= B_a$) der Darstellung A angehört. Keine andere Rasse liefert als Produkt mit B_a als Ergebnis die Rasse A. Folglich muß das Produkt der Darstellungen der beteiligten Wellenfunktionen ebenfalls der Rasse B_a angehören: $\Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(\psi_j) = B_a$. Mit Hilfe der Charaktertafel findet man, daß: $B_b \otimes B_c = B_a$ und $A \otimes B_a = B_a$. Folglich können für a -Typ Übergänge die Auswahlregeln: $A \leftrightarrow B_a$ und $B_b \leftrightarrow B_c$ formuliert werden. Es läßt sich leicht überprüfen, daß $B_b \otimes B_a \otimes B_c = A \otimes B_a \otimes B_a = A$ Bedingung (2.62) erfüllen.

Während einer Schwingungsanregung ändert sich bei asymmetrischen Kreiseln mit hoher Symmetrie (C_{2v} , D_2 , D_{2h}) das Dipolmoment nur entlang einer der Hauptträgheitsachsen. Je nach involvierter Komponente μ_a , μ_b oder μ_c sind im Spektrum ausschließlich Bandenkonturen von reinen a -, b - oder c -Typ Übergängen zu beobachten. Im Fall asymmetrischer Kreisel niedriger Symmetrie (C_2 , C_s , C_i) sind dagegen mehrere Typen von Übergängen gleichzeitig zu erwarten (siehe Kapitel 3). Die Auswahlregeln für die Rotations-Schwingungsspektren sind in Tab. 2.8 zusammengefaßt. Die *allgemeine Auswahlregel* der elektrischen Dipolstrahlung, hergeleitet aus dem Satz der Drehimpulser-

haltung, gilt für alle Übergänge. Obwohl nach den Auswahlregeln auch Übergänge mit großem ΔK_a bzw. ΔK_c erlaubt sind, besitzen sie eine geringe Intensität und sind deshalb experimentell meist nicht zu beobachten. Ihre Stärke hängt zum einen von der Asymmetrie des Moleküls und zum anderen von dem Betrag der damit verbundenen Dipolmomentsänderung ab. Allgemein dominieren bei asymmetrischen Molekülen nahe der *prolate* Grenze ($\kappa \approx -1$) ausschließlich Übergänge mit $\Delta K_a = 0, \pm 1$, im *oblate* Grenzfall ($\kappa \approx 1$) dagegen solche mit $\Delta K_c = 0, \pm 1$. Bei reinen *a*-, *b*- oder *c*-Typ Übergängen vereinfachen sich die Auswahlregeln im Rahmen der hohen *K*- und niedrigen *J*-Näherung auf das Niveau symmetrischer Kreisel. Übergänge mit $\Delta K = 0$ gehören dann zu Parallel-, solche mit $\Delta K = \pm 1$ zu Senkrechtbanden (siehe Tab. 2.9). Die Auswahlregeln und Termdifferenzen bestimmen die Rotationsstruktur der Schwingungsbanden. Je nach Verhältnis der Rotationskonstanten kann das Aussehen der Banden sehr unterschiedlich sein. In Lit. [21] findet sich eine Übersicht der Bandenkonturen von *a*-, *b*- und *c*-Typ Banden mit jeweils unterschiedlichen Verhältnissen der Rotationskonstanten.

Tab. 2.8: Auswahlregeln für Rotations-Schwingungsübergänge asymmetrischer Kreisel.

allgemeine Auswahlregel ($s_{\text{photon}} = \pm 1$):

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

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{für } K = 0$$

***a*-Typ Übergänge** ($\mu_a \neq 0$):

$$A \Leftrightarrow B_a \quad B_b \Leftrightarrow B_c \quad \Delta K_a = 0, \pm 2, \dots \text{ (even)}$$

$$ee \Leftrightarrow eo \quad oo \Leftrightarrow oe \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \text{ (odd)}$$

***b*-Typ Übergänge** ($\mu_b \neq 0$):

$$A \Leftrightarrow B_b \quad B_a \Leftrightarrow B_c \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \text{ (odd)}$$

$$ee \Leftrightarrow oo \quad eo \Leftrightarrow oe \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots \text{ (odd)}$$

***c*-Typ Übergänge** ($\mu_c \neq 0$):

$$A \Leftrightarrow B_c \quad B_a \Leftrightarrow B_b \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots \text{ (odd)}$$

$$ee \Leftrightarrow oe \quad eo \Leftrightarrow oo \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \dots \text{ (even)}$$

Tab. 2.9: Korrelation der Bandentypen asymmetrischer mit denen symmetrischer Kreisel.

asymmetrischer Kreisel	symmetrischer Kreisel	
	<i>prolate</i>	<i>oblate</i>
<i>a</i> -Typ Bande	parallel ()	senkrecht (\perp)
<i>b</i> -Typ Bande	senkrecht (\perp)	senkrecht (\perp)
<i>c</i> -Typ Bande	senkrecht (\perp)	parallel ()

2.6.1 Bezeichnung der Rotations-Schwingungsübergänge

Die Bezeichnung der Rotations-Schwingungsübergänge erfolgt entsprechend den Auswahlregeln nach der *PQR*-Nomenklatur mit Schema (2.64). Dabei stehen die Buchstaben *P*, *Q* und *R* für die Differenz der Quantenzahlen (ΔK bzw. ΔJ) in den beteiligten Zuständen: $\Delta J, \Delta K = (-1) \rightarrow P$, $(0) \rightarrow Q$ und $(+1) \rightarrow R$.

$$\boxed{\Delta K \Delta J_{K''}(J'')} \quad \text{mit:} \quad \begin{cases} \text{oberes Niveau: ' } \\ \text{unteres Niveau: '' } \\ \Delta = (') - ('') \end{cases} \quad (2.64)$$

Für *K* bzw. ΔK ist bei asymmetrischen Kreiseln jeweils die bestimmende der Pseudoquantenzahlen einzusetzen. So steht bei einem asymmetrischen, nahe *prolate* Kreisel ($\kappa \approx -1$) z.B. die Bezeichnung ${}^q P_3(5)$ für einen Übergang mit $\Delta K_a = 0$, $\Delta J = -1$, $K''_a = 3$ und $J'' = 5$. Unter Beachtung von (2.58) ergibt sich der komplette Satz an Quantenzahlen für dieses K_a -Dublett zu: $4_{3,1} - 5_{3,2}$ und $4_{3,2} - 5_{3,3}$ (siehe auch Kapitel 6.1, S. 121).

2.6.2 Grundzustandskombinationsdifferenzen (GSCDs)

Bei GSCDs⁸⁾ handelt es sich um Energiedifferenzen zwischen den Rotationsniveaus im Grundzustand. Sie können aus der Differenz zweier Rotations-Schwingungsübergänge

⁸⁾ Ground State Combination Differences ($\hat{=}$ Grundzustandskombinationsdifferenzen).

berechnet werden, die zum gleichen Rotationsniveau des schwingungsangeregten Zustandes führen. Abb. 2.2 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

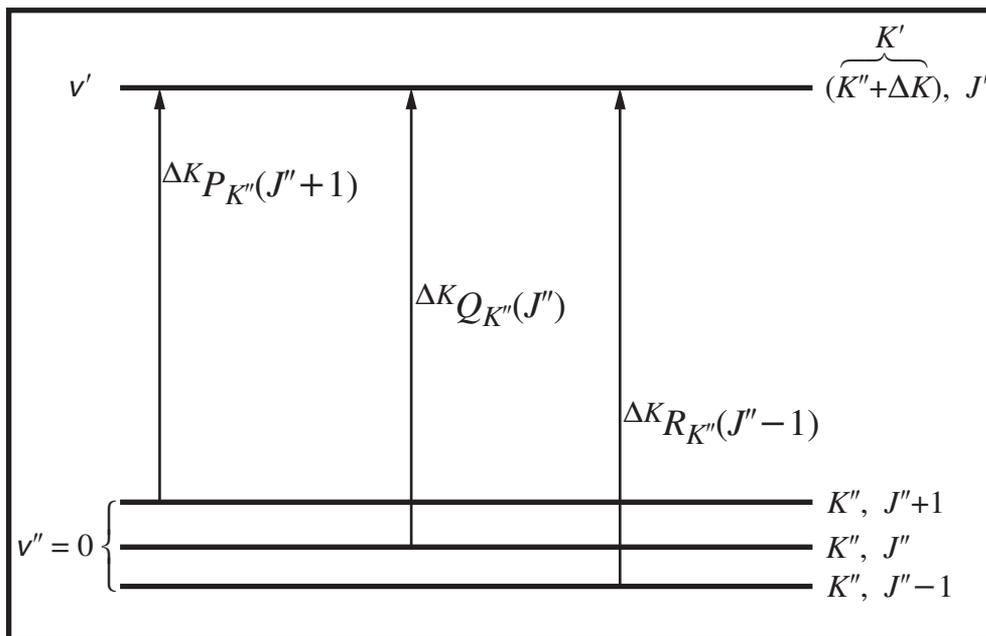


Abb. 2.2: Mögliche Übergänge zur Bildung von GSCDs (mit $J' = J''$).

In diesem Beispiel (Parallelbande ($\Delta K = 0$) eines symmetrischen Kreisel) lassen sich drei GSCDs durch die drei möglichen Differenzen der eingezeichneten Übergänge bilden. Damit die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ erfüllt ist, muß in dem gezeigten Beispiel $J' = J''$ gelten. An der Bildung eines GSCD sind also zwei Rotations-Schwingungsübergänge und drei verschiedene Rotationsniveaus (zwei untere und ein gemeinsames oberes) beteiligt. Daraus folgt, daß nur bestimmte Kombinationen von Übergängen zur Bildung eines GSCD geeignet sind. Zwei Rotations-Schwingungsübergänge (① und ②) eignen sich im gezeigten Fall zur Bildung eines GSCD, wenn: $\Delta K(\text{①}) = \Delta K(\text{②})$ und $\Delta J(\text{①}) \neq \Delta J(\text{②})$ erfüllt ist. So sind z.B. für $\Delta K = -1$ nur die Paare ${}^P P / {}^P R$, ${}^P P / {}^P Q$ und ${}^P R / {}^P Q$ geeignet und unter Berücksichtigung von $\Delta K = 0, \pm 1$ existieren insgesamt neun verschiedene Kombinationen von Übergängen. Im Fall eines asymmetrischen Kreisels lassen sich nicht nur Differenzen zwischen Übergängen mit verschiedenen J -Werten, sondern auch mit unterschiedlichen K -Werten bilden. Ist der untere Zustand ebenfalls ein, energetisch tieferliegender, schwingungsangeregter Zustand spricht man dagegen von LSCDs (Lower State Combination Differences).

GSCDs besitzen in der Praxis zwei Anwendungsmöglichkeiten:

- III) Sind die Parameter des gemeinsamen oberen Zustandes bekannt (z.B. durch Rotationsanalyse schwingungsangeregter Banden), können GSCDs zur Bestimmung bzw. zur Verbesserung der Parameter des unteren Zustandes (die zunächst z.B. aus *ab initio* Rechnungen abgeschätzt wurden) herangezogen werden. Im Vergleich zur direkten Bestimmung der Grundzustandsparameter durch reine Rotationsspektroskopie (z.B. MW- oder MMW-Spektren) ist diese Methode aber hinsichtlich ihrer Präzision begrenzt, da die absolute Liniengenauigkeit von FTIR-Spektren (teilweise auch TDL-Spektren) um Größenordnungen geringer ist als die der MW- bzw. MMW-Spektroskopie. Im Gegenzug ermöglicht diese Methode aber die Bestimmung der Grundzustandsparameter von Molekülen ohne permanentes Dipolmoment (die aber sehr wohl Schwingungsbanden aufweisen).

- IV) Sind die Grundzustandsparameter präzise bekannt, erlauben GSCDs die Absicherung der Zuordnung von Rotations-Schwingungsspektren. Da ein GSCD nur von den Grundzustandsparametern abhängt und Resonanzen (siehe Kapitel 2.7) keinen Einfluß auf den Grundzustand ausüben, stellen GSCDs mitunter die einzige Möglichkeit dar, gestörte Banden richtig zuzuordnen. Sind die Grundzustandsparameter allerdings ungenau und das zuzuordnende Spektrum sehr linienreich, kann es vorkommen, daß im Fehlerintervall einer Differenz mehrere Linien zur Auswahl stehen und eine eindeutige Entscheidung nicht mehr möglich ist.

2.7 Resonanzen

In der Molekülspektroskopie spricht man allgemein von einer Resonanz, wenn zwei oder mehr Zustände quasi-entartet vorliegen und ihre quantenmechanische Behandlung die Anwendung der Störungstheorie für quasi-entartete Zustände erfordert. Eine Resonanz (bzw. die Entartung) kann entweder *notwendig* oder *zufällig* sein.

2.7.1 Fermi-Resonanzen

Die nach ihrem Entdecker benannte Fermi-Resonanz ist eine zufällige Resonanz, die erstmals im Ramanspektrum von CO_2 beobachtet wurde. Solche anharmonische Resonanzen treten auf, wenn der Energieunterschied zwischen zwei (oder mehreren) Schwingungszuständen ($\nu_r \neq \nu_s$) gleicher Symmetrie (zufällig) klein wird. Tritt die Resonanz zwischen einer Grundschwingungen und einem Ober- oder Kombinationston auf (was häufig der Fall ist), spricht man von einer Fermi-Resonanz. Dagegen treten anharmonische Resonanzen zwischen Grundschwingungen nur selten in Erscheinung, da diese in der Regel energetisch stärker separiert sind und die Effekte von den effektiven Molekülparametern aufgefangen werden. Man sagt, die miteinander in Resonanz stehenden Niveaus „stoßen sich ab“, wodurch die entstörten Bandenlagen, die oftmals nur aus *ab initio* Rechnungen bekannt sind, im effektiven Fall verändert werden. Sind die beiden in Resonanz stehenden Banden von sehr unterschiedlicher Intensität (z.B. Grundschwingung und Oberton), so gewinnt die schwächere Bande auf Kosten der stärkeren Bande an Intensität. Die anharmonische Resonanz tritt als globale Störung auf und führt auch zur Änderung der effektiven Rotationskonstanten (A_ν, B_ν, C_ν) der betroffenen Schwingungsniveaus gegenüber den ungestörten Werten. Die Größe dieser Störung kann allerdings nur dann richtig eingeschätzt werden, wenn die Parameter der ungestörten Schwingungsniveaus bekannt sind oder extrapoliert werden können. Dazu erweisen sich wiederum die *ab initio* Vorhersagen der α -Werte als sehr nützlich.

Ihre physikalische Ursache haben diese Resonanzen in der Anharmonizität der Schwingungen, weshalb man sie auch als anharmonische Resonanz bezeichnet. Falls die molekulare Potentialfunktion rein harmonisch wäre, könnte sie ausgedrückt in Normalkoordinaten, Q_j , für ein gewinkeltes, 3-atomiges Molekül als $V_{\text{harm}} = \frac{k_1}{2} Q_1^2 + \frac{k_2}{2} Q_2^2 + \frac{k_3}{2} Q_3^2$ geschrieben werden und es gäbe keine Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Normalkoordinaten bzw. Schwingungen [22]. In der realen, anharmonischen Potentialfunktion treten kubische (und höhere) Terme wie z.B. $k_{122} Q_1 Q_2^2$ auf, die die verschiedenen Koordinaten (Schwingungen) koppeln. Quantenmechanisch wird eine anharmonische Resonanz als Mischung der ungestörten Eigenfunktionen der beteiligten Zustände mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung beschrieben [20, 22]:

$$\begin{aligned}\psi_r^{\text{F}} &= a \cdot \psi_r^0 - b \cdot \psi_s^0 \\ \psi_s^{\text{F}} &= b \cdot \psi_r^0 + a \cdot \psi_s^0.\end{aligned}\tag{2.65}$$

In (2.65) steht ψ_i^{F} für die Eigenfunktionen der beiden in Resonanz stehenden Zustände (r und s) mit der (entarteten) Energie E^{F} , und ψ_i^0 steht für die nullte Näherung der Eigenfunktionen der ungestörten Zustände mit den Energien E_i^0 . Für den einfachsten Fall, daß eine Resonanz nur zwischen zwei Zuständen auftritt, kann die gestörte Energie dann durch Lösung der Säkular determinate

$$\begin{vmatrix} E_r^0 - E^{\text{F}} & W_{sr} \\ W_{rs} & E_s^0 - E^{\text{F}} \end{vmatrix} = 0\tag{2.66}$$

erhalten werden [22]:

$$E^{\text{F}} = \frac{E_r^0 + E_s^0}{2} \pm \frac{\sqrt{\delta^2 + 4|W_{rs}|^2}}{2}\tag{2.67}$$

$$\text{mit: } \delta = E_r^0 - E_s^0.$$

Der erste Summand in (2.67) steht für die mittlere Wellenzahl der beiden Störer und δ für deren Separation. Die Größe der Abstoßung wird durch das Matrixelement W_{rs} beschrieben: Ist $W_{rs} = 0$, findet keine Störung statt. Ist δ klein (d.h. die Störer kommen sich sehr nahe), so beträgt die Abstoßung insgesamt $2|W_{rs}|$ (je $|W_{rs}|$ für jedes Niveau). Das Matrixelement W_{rs} wird mit Hilfe des anharmonischen Störpotentials V_{anharm} [22] beschrieben:

$$W_{rs} = \langle \psi_r^0 | V_{\text{anharm}} | \psi_s^0 \rangle.\tag{2.68}$$

Da V_{anharm} der totalsymmetrischen Rasse der molekularen Punktgruppe angehört [20], kann das Matrixelement W_{rs} nur dann von Null verschieden sein, wenn die beteiligten Eigenfunktionen gleiche Symmetrie aufweisen. Für die Mischungskoeffizienten a und b in (2.65) erhält man [22]:

$$a, b = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sqrt{\delta^2 + 4|W_{rs}|^2} \pm \delta}{\sqrt{\delta^2 + 4|W_{rs}|^2}}}. \quad (2.69)$$

Die effektiven Rotationskonstanten X_i^F der gestörten Wellenfunktionen ψ_i^F können analog berechnet werden. Man erhält [22],

$$X_r^F = a^2 X_r^0 + b^2 X_s^0 = X_e + a^2 (X_r^0 - X_e) + b^2 (X_s^0 - X_e), \quad (2.70)$$

wobei die Summe der Rotationskonstanten der beiden Zustände wegen $a^2 + b^2 = 1$ konstant bleibt: $X_r^F + X_s^F = X_r^0 + X_s^0$.

2.7.2 Coriolis-Resonanzen

Die sogenannte Coriolis-„Resonanz“ stellt eine wichtige Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung eines Moleküls dar. So wird bei einem symmetrischen Kreisel die Entartung einer entarteten Schwingung mit zunehmender Rotation um die Symmetrieachse aufgrund der Corioliskräfte aufgehoben. Diese Kopplung zwischen Rotation und Schwingung wird als Coriolis-Wechselwirkung erster Ordnung bezeichnet. Aufgrund der niedrigeren Rotationssymmetrie existieren in asymmetrischen Kreiselmolekülen normalerweise keine a priori entarteten Schwingungen. Coriolis-Wechselwirkungen sind trotzdem möglich und können, vorausgesetzt zwei Schwingungen sind zufällig energetisch „quasi-entartet“, signifikant werden. Eine zufällige quasi-Entartung ist aber noch kein hinreichendes Kriterium für das Auftreten einer Coriolis-Resonanz, denn es müssen weiterhin bestimmte Symmetriebedingungen erfüllt sein (siehe unten). Coriolisstörungen werden durch nicht-diagonale Terme in den Operatoren \hat{H}_{21} , \hat{H}_{22} und \hat{H}_{23} hervorgerufen. Letzterer korrigiert die Zentrifugaldehnungseffekte der Coriolisterme, während \hat{H}_{22} die Abhängigkeit der Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten von der Schwingungsquantenzahl ν berücksichtigt (α -Operatoren) [23]. Der eigentliche Coriolis-term *erster und zweiter Ordnung* W_{rs}^α koppelt zwei energetisch quasi-entartete Schwingungszustände ($\omega_r \approx \omega_s$) über die Rotation um bestimmte Hauptträgheitsachsen ($\alpha = a, b, c$):

$$W_{rs}^{\alpha} = i \xi_{rs}^{\alpha} J_{\alpha} + \eta_{rs}^{\beta\gamma} (J_{\beta} J_{\gamma} + J_{\gamma} J_{\beta}). \quad (2.71)$$

Je nach Lage der Energieniveaus in den wechselwirkenden Schwingungszuständen, äußert sich die Anwesenheit von Coriolisresonanzen im Spektrum verschieden. Resonanzen mit $\Delta K'(r,s) = K'(r) - K'(s) = 0$ treten als globale Resonanzen im gesamten Bandensystem auf und sind im Spektrum häufig nicht sichtbar. Sie lassen sich nur über ihre Beiträge an den effektiven α -Werten (α^A für $\kappa = 1$ bzw. α^C für $\kappa = -1$) experimentell plausibel machen [24]. Coriolisterme mit $\Delta K'(r,s) = \pm 1$ oder ± 2 bewirken dagegen lokale Resonanzen zwischen einzelnen K -Niveaus, die sich im Datenfit ohne explizite Berücksichtigung der Wechselwirkung durch systematische, J -abhängige Abweichungen der experimentellen von den berechneten Übergängen bemerkbar machen (sofern die Störung ausreichend ausgeprägt ist). Aus Symmetriegründen kann eine Coriolisresonanz zwischen zwei Schwingungszuständen nur auftreten, wenn das Produkt ihrer irreduziblen Darstellungen zu einer Rasse gehört, die eine Rotation um eine der Hauptachsen (R_{α}) beinhaltet:

$$\Gamma(v_r) \otimes \Gamma(v_s) \ni \Gamma(R_{\alpha}). \quad (2.72)$$

Mit Hilfe der Charaktertafel der Punktgruppe C_s (Tabelle 3.1 auf Seite 46) und Gleichung (2.72) erhält man für die möglichen Permutationen direkt:

$$\begin{aligned} A' \otimes A' &= A' \rightarrow R_z \\ A' \otimes A'' &= A'' \rightarrow R_x, R_y \\ A'' \otimes A'' &= A' \rightarrow R_z. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Frequenzlagen und Rassen der Grundschwingungen von PH_2Br (Tabelle 3.2 auf Seite 48) erhält man für die möglichen Coriolisresonanzen in I' -Repräsentation (Tabelle 3.4 auf Seite 50):

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\nu_1) \otimes \Gamma(\nu_5) &= A' \otimes A'' = A'' \rightarrow R_a, R_c \\
 \Gamma(\nu_2) \otimes \Gamma(\nu_3) &= A' \otimes A' = A' \rightarrow R_b \\
 \Gamma(\nu_3) \otimes \Gamma(\nu_4) &= A' \otimes A' = A' \rightarrow R_b \\
 \Gamma(\nu_3) \otimes \Gamma(\nu_6) &= A' \otimes A'' = A'' \rightarrow R_a, R_c \\
 \Gamma(\nu_4) \otimes \Gamma(\nu_6) &= A' \otimes A'' = A'' \rightarrow R_a, R_c .
 \end{aligned}
 \tag{2.73}$$

Im Fall der Monohalogenphosphane ergeben sich damit zwei unterschiedliche Resonanztypen. Eine Coriolisstörung zwischen Schwingungen der Rasse A' und A'' ist nach (2.73) immer vom a/c -Typ, da das direkte Produkt A'' die Rotationsterme R_a und R_b beinhaltet. Resonanzen innerhalb der Rasse A' sind dagegen vom b -Typ. In Molekülen geringer Symmetrie (C_2 , C_s , S_2) können gleichzeitig mehrere Arten von Corioliskopplungen zwischen zwei Schwingungsmoden auftreten. In Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie kann dagegen nur eine Art von Coriolisresonanz auftreten und die Hamiltonmatrix läßt sich im Rahmen der Wang Basis weiterhin in vier Submatrizen faktorisieren⁹⁾.

Bei Molekülen mit C_s -Symmetrie ist nur noch eine Faktorisierung in zwei Submatrizen möglich, wobei jede dieser Submatrizen mit einer bestimmten Rasse der Punktgruppe C_s verknüpft ist [25]. Beide Blöcke der Dimension $2J+1$ sind schematisch in Tab. 2.10 dargestellt. Die Hauptdiagonalelemente \mathbf{E}^+ , \mathbf{E}^- , \mathbf{O}^+ und \mathbf{O}^- entsprechen in dieser Form den üblichen Wang-Matrizen, während die Nebendiagonalelemente eine Corioliskopplung 1. und 2. Ordnung auf den x - und z -Achsen, entsprechend der Definition nach Gleichung (2.56), berücksichtigen.

⁹⁾ Für eine a -Typ Corioliskopplung (I' -Repräsentation) besteht z.B. eine Wechselwirkung zwischen den Submatrizen $\mathbf{E}^+ \leftrightarrow \mathbf{E}^-$ und $\mathbf{O}^+ \leftrightarrow \mathbf{O}^-$. Bei Termen, die Submatrizen gleicher Symmetrie koppeln, handelt es sich um die anharmonischen (Fermi-) Resonanzen.

Tab. 2.10: Faktorisierung der Hamiltonmatrix mit x, z - Coriolisresonanz in der Punktgruppe C_s nach Lit. [25].

A'				A''			
$v_r = 1$		$v_s = 1$		$v_r = 1$		$v_s = 1$	
E^+		W^z	W^x	E^-		W^z	W^x
	O^-	W^x	W^z		O^+	W^x	W^z
		E^-				E^+	
			O^+				O^-

Die Matrixelemente für eine Corioliskopplung erster und zweiter Ordnung (im Basisatz eines symmetrischen Kreisels) lauten [25]:

$$\begin{aligned}
 \langle v_r, J, K | W_{rs}^z | v_s, J, K \rangle &= i \xi_{rs}^z K \\
 \langle v_r, J, K | W_{rs}^z | v_s, J, K \pm 2 \rangle &= \mp \frac{i}{2} \eta_{rs}^{xy} \sqrt{\{J(J+1) - K(K \pm 1)\} \{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)\}} \\
 \langle v_r, J, K | W_{rs}^x | v_s, J, K \pm 1 \rangle &= \frac{i}{2} \left[\xi_{rs}^x \mp \eta_{rs}^{yz} (2K \pm 1) \right] \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\
 \langle v_r, J, K | W_{rs}^y | v_s, J, K \pm 1 \rangle &= \frac{i}{2} \left[\xi_{rs}^y \mp \eta_{rs}^{zx} (2K \pm 1) \right] \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

mit:

$$\xi_{r,s}^\alpha = 2 X_e^\alpha \xi_{r,s}^\alpha \left(\sqrt{\frac{\omega_r}{\omega_s}} + \sqrt{\frac{\omega_s}{\omega_r}} \right) \sqrt{\frac{v_r(v_s+1)}{4}}. \tag{2.75}$$

Zur Berechnung der Energieniveaus müssen die Phasenbeziehungen zwischen den Schwingungen so gewählt werden, daß die imaginären Anteile verschwinden und die Matrixelemente nur noch reelle Terme enthalten. Die Umrechnung der Coriolis-Wechselwirkungskonstante ξ („xi“) in den üblicherweise in der Literatur verwendeten ζ („zeta“)-Wert erfolgt nach (2.75) bzw. (2.76):

$$\xi_{r,s}^\alpha = X_e^\alpha \zeta_{r,s}^\alpha \frac{\omega_r + \omega_s}{\sqrt{\omega_r \omega_s}}. \tag{2.76}$$

2.8 Verschiedenes

In diesem Kapitel wird auf einige weitere Aspekte eingegangen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit der Rotations-Schwingungsspektroskopie stehen und in dieser Arbeit von Bedeutung sind. Auf die Erörterung von Themen (z.B. die Kernspinstatistik), die in der Molekülspektroskopie durchaus von Bedeutung sind, aber für die untersuchten Moleküle keine Rolle spielen, wird dagegen verzichtet.

2.8.1 Trägheitsdefekt

In der klassischen Physik gilt für jeden planaren Körper die sogenannte *Trägheitsbeziehung* $I_c = I_a + I_b$. Unter Vernachlässigung eines infinitesimalen Beitrages, herrührend aus einer „nicht-planaren Elektronenverteilung“, gilt diese Trägheitsbeziehung auch für ein (starres) planares Molekül im *Gleichgewicht*:

$$I_e^c - I_e^a - I_e^b = 0. \quad (2.77)$$

Aus der trivial erscheinenden Gleichung (2.77) ergibt sich der für eine Strukturbestimmung (siehe Kapitel 2.8.2) wichtige Schluß, daß die drei I_e^α Trägheitsmomente in planaren Molekülen nicht unabhängig voneinander sind. Weiterhin ist Beziehung (2.77) in *allen* schwingungsangeregten Zuständen (einschließlich der Nullpunktschwingung) nicht mehr erfüllt, da vibronische Effekte unterschiedliche Effekte auf die einzelnen Trägheitsmomente haben können. Die auftretende Differenz Δ wird als Trägheitsdefekt bezeichnet:

$$\Delta_v = I_v^c - I_v^a - I_v^b. \quad (2.78)$$

Ein Nullpunkts- bzw. Grundzustandsträgheitsdefekt (Δ_0) wurde erstmals von Mecke [26] in H_2O beobachtet und auf Effekte der Nullpunktschwingung zurückgeführt. Darling und Dennison [27] konnten zeigen, daß Δ nicht von Anharmonizitäten der Potentialfunktion abhängt, sondern eine Funktion der Schwingungswellenzahl ist.

Stellt man den Trägheitsdefekt als Summe eines harmonischen-, eines Coriolis- und eines anharmonischen Anteils dar,

$$\Delta_\nu = \Delta_\nu^{\text{harm}} + \Delta_\nu^{\text{Cor}} + \Delta_\nu^{\text{anharm}}, \quad (2.79)$$

läßt sich zeigen, daß im Fall eines planaren Moleküls¹⁰⁾ der Beitrag $\Delta_\nu^{\text{anharm}}$ stets Null und Δ_ν^{harm} stets positiv ist [28]. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des Trägheitsdefektes werden in der Literatur (z.B. [28]) diskutiert. So läßt sich z.B. mit Gleichung (2.80) die Wellenzahl einer experimentell nicht zugänglichen Schwingung abschätzen:

$$\Delta_0 \approx \frac{4K}{\omega_\nu} \quad \text{mit: } K = \frac{\hbar^2}{2hc} \approx 505379.1 \text{ MHz u } \text{Å}^2. \quad (2.80)$$

In (2.80) steht ω_ν für die Wellenzahl derjenigen Schwingung, die die größte geometrische Verzerrung des Moleküls hervorruft. Im Falle der Chalkogenofluorosphane (siehe Kapitel 3.2, S. 54) ist dies die FPX-Deformationsschwingung (ν_3).

2.8.2 Strukturbestimmung

Die Rotationskonstanten im Gleichgewicht, X_e^α , sind nach (2.18) mit den entsprechenden Trägheitsmomenten und diese wiederum nach (2.13) mit den Kernabständen verknüpft, so daß man (genügend unabhängige Daten vorausgesetzt) die Gasphasenstruktur eines Moleküls berechnen kann. Es gibt eine Reihe verschiedener Verfahren, mit Hilfe der Grundzustandsrotationskonstanten (mehrerer Isotopomerer) eine relativ genaue Struktur zu bestimmen. Sie unterscheiden sich in Grad und Anzahl der Näherungen, mit denen Einflüsse der Normalschwingungen berücksichtigt werden und liefern für ein gegebenes Molekül leicht differierende Ergebnisse. Eine ausführliche Diskussion der Verfahren findet sich in der Literatur [29]. An dieser Stelle sollen nur die grundsätzliche Vorgehensweise und einige Begriffe erläutert werden.

¹⁰⁾ In diesem Zusammenhang: Ein planares Molekül, daß auch keine Schwingung „aus der Ebene“ aufweisen kann.

Die beste Beschreibung einer Molekülstruktur ist die *Gleichgewichtsstruktur*. Die lokalen Minima (r_e -Strukturen) der Born-Oppenheimer Potentialfläche beschreiben im Prinzip alle denkbaren Moleküle, die aus einem gegebenen Satz von Kernen und Elektronen entstehen können. Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung ist jede r_e -Struktur von den Kernmassen unabhängig, da die Born-Oppenheimer Näherung gerade jene Bedingungen beschreibt, unter denen die kinetische Energie der Kerne noch als geringfügige Störung des elektronischen Problems aufgefaßt werden kann. Anders ausgedrückt ist *nur* die r_e -Struktur isotopeninvariant. Unter realen Bedingungen führen die Kerne Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition aus. Aufgrund dieser Nullpunktschwingung und ihrer Wechselwirkung mit der ebenso stattfindenden Rotation unterscheiden sich die experimentell bestimmten Trägheitsmomente des Grundzustandes (I_0^α) von denen des Gleichgewichtes (I_e^α). Diese Differenz hängt in komplizierter Weise von dem anharmonischen Kraftfeld (quadratische, kubische und höhere Terme) des Moleküls ab und ist a priori nur schwer einzuschätzen. Eine Struktur, die direkt mit Hilfe der Rotationskonstanten des Grundzustandes (über die effektiven I_0^α Werte) berechnet wurde, nennt man eine *effektive Struktur* (r_0 -Struktur) [29c].

Für ein Molekül erhält man aus MW- bzw. MMW-Spektren maximal drei unabhängige Trägheitsmomente und nur in seltenen Fällen definieren diese die Geometrie vollständig. So erhält man aufgrund der Planaritätsbeziehung (2.77) für ein planares Molekül nur zwei unabhängige Trägheitsmomente und man benötigt als Minimum die Daten weiterer $N-2$ isotopomerer Molekülen ($N = \text{Anzahl der Atome}$), um die Struktur zu bestimmen. Kraitchman [30] leitete Formeln ab, mit deren Hilfe sich die absolute Position eines substituierten Atoms im Hauptachsensystem der unsubstituierten Spezies aufgrund der unterschiedlichen Trägheitsmomente bestimmen läßt. Diese Formeln gelten aber exakt wiederum nur für die Gleichgewichtsmomente (I_e^α). Eine Struktur, die diesen Punkt vernachlässigt, also durch „Mischen“ der effektiven Trägheitsmomente verschiedener Isotopomere erhalten wurde, nennt man *Substitutionsstruktur* (r_s -Struktur). Wie Costain [31] zeigen konnte, heben sich die Effekte der Nullpunktschwingung in den meisten Fällen weitgehend gegeneinander auf, sofern bei der Bestimmung der r_s -Struktur *alle* monosubstituierten Spezies (d.h. jedes einzelne Atom des Moleküls muß isotopensubstituiert werden) berücksichtigt wurden. Letztere Bedingung ist, falls überhaupt, nur unter größtem Aufwand zu realisieren.

Ein anderer, vorteilhafter Ansatz besteht darin, die effektiven I_0^α Trägheitsmomente der verschiedenen Isotopomere mit Hilfe der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten (α_ν 's) nach Gleichung (2.81) (unter Vernachlässigung der höheren Terme $\gamma_{rs}^{(X)}$ in (2.53)) auf die Gleichgewichtswerte I_e^α zu korrigieren:

$$X_e = X_0 + \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^{(X)}. \quad (2.81)$$

Wie bereits erwähnt, besitzen alle Isotopomere eines Moleküls verschiedene I_e^α Werte, aber nur eine identische (isotopeninvariante) r_e -Struktur, so daß man in diesem Fall mit Anwendung der Kraitchman-Formeln oder anderer iterativer Methoden keinerlei Näherung einführt und die r_e -Struktur berechnen kann. Die exakte Durchführung dieser Methode verlangt die Kenntnis der experimentellen α -Werte aller $3N-6$ Grundschwingungen in allen zur Strukturbestimmung notwendigen Isotopomeren. Auch diese Bedingung ist nur in den seltensten Fällen erfüllbar. Jedoch können bei Kenntnis der experimentellen α -Werte eines Isotopomeren, die entsprechenden α -Werte der anderen sehr exakt bestimmt werden (z.B. durch Skalierung parallel durchgeführter *ab initio* Rechnungen). Da sich die α -Konstanten aus einem harmonischen, einem anharmonischen und einem Coriolis- (bzw. Fermi-) Term zusammensetzen

$$\alpha_\nu^{(X)} = \alpha_{\nu, \text{harm}}^{(X)} + \alpha_{\nu, \text{anharm}}^{(X)} + \alpha_{\nu, \text{Cor}}^{(X)}, \quad (2.82)$$

müssen vorhandene Resonanzen in der Rotations-Schwingungsanalyse berücksichtigt werden, da ansonsten die effektiven α -Konstanten einer Mischung der (hypothetisch) ungestörten α -Konstanten der in Resonanz stehenden Zustände entsprechen (siehe z.B. Gleichung (2.70)).

Sind nicht alle bzw. keine experimentellen α -Konstanten bekannt, kann man eine teilweise Schwingungskorrektur der effektiven Trägheitsmomente mit den α -Konstanten aus *ab initio* Rechnungen erreichen. In der Regel wird dabei nur das harmonische Kraftfeld berechnet und die Korrektur beinhaltet dementsprechend nur den harmonischen Anteil der Nullpunktschwingung. Eine Struktur, die mit Hilfe der auf diese Weise korrigierten Trägheitsmomente (I_z^α) gewonnen wurde, bezeichnet man als *gemittelte Struktur* (r_z -Struktur). Die r_z -Struktur besitzt ebenso wie die r_e -Struktur eine klare

physikalische Bedeutung: Der r_z -Abstand ist die Distanz zwischen den mittleren Kernpositionen im Schwingungsgrundzustand (bei 0 K). Es gilt als allgemein akzeptiert, daß die Bindungswinkel einer r_z -Struktur den entsprechenden Gleichgewichtswinkeln sehr nahekommen [32]. Die Abweichung ist meist von derselben Größenordnung wie die experimentelle Genauigkeit. Aufgrund der Anharmonizität der Nullpunktschwingung unterscheiden sich die Bindungslängen jedoch deutlich und sind weiterhin stark isotopenabhängig. Mit der von Kuchitsu [33] eingeführten Formel (2.83), gelingt die Abschätzung der Änderung der Bindungslänge durch Isotopensubstitution unter gleichzeitiger Korrektur der Anharmonizität.

$$r_z = r_e + \frac{3}{2}au^2 - K \quad \text{und damit} \quad (2.83)$$

$$\delta r_z = \frac{3}{2}a(\delta u)^2 - \delta K \quad (2.84)$$

mit: a = Anharmonizitätsparameter der *Morse*-Potentialfunktion
 u = mittlere Schwingungsamplitude in Bindungsrichtung
 K = mittlere Schwingungsamplitude senkrecht zur Bindungsrichtung

Gleichung (2.83) beruht auf der Morse-Funktion und stellt eine Näherung dar (zweiatomiger Ansatz), da alle Anharmonizitäten bis auf die in Bindungsrichtung vernachlässigt werden (Anharmonizitäten in den Bindungswinkeln werden nicht korrigiert). Die Parameter u und K können z.B. aus Kraftfeldrechnungen erhalten werden und a ist für viele zweiatomige Moleküle genau bekannt und tabelliert. Das Verfahren ermöglicht also eine weitgehende Extrapolation der r_e -Struktur aus der r_z -Struktur.

Wie dieser kurze Überblick zeigt, existieren eine Reihe von Möglichkeiten „die Molekülstruktur“ aus den spektroskopischen Konstanten zu erhalten. In der Praxis liegt eine weitere Schwierigkeit bei einer Strukturbestimmung (sofern alle notwendigen Konstanten bestimmt wurden) in der Angabe einer realistischen Genauigkeit der berechneten Geometrien. Insbesondere, wenn man zur Interpretation von strukturellen Tendenzen Daten vergleicht, die mit unterschiedlichen physikalischen Methoden (z.B. Elektronenbeugung, MM- und Rotations-Schwingungs-Spektroskopie, etc.) oder Näherungen (r_0 , r_s , r_z) gewonnen wurden, wird die Abschätzung der Genauigkeit entscheidend. Aus diesem Grund wurde die Berechnung der Gleichgewichtsstrukturen von FPO und FPS (siehe Kapitel 8) von Dr. J. Demaison in Lille durchgeführt, der eine große Erfahrung auf diesem Gebiet besitzt.

3 Geometrien und Schwingungen der untersuchten Moleküle

Für das weitere Verständnis der Rotations-Schwingungsspektren, der reinen Rotationspektren, als auch dem experimentellen Nachweis mittels FTIR-Spektroskopie der untersuchten Moleküle, ist die Kenntnis der zu erwartenden Grundschnwingungen, deren Bandenkontur und Intensitäten, sowie möglichst genauer Rotationskonstanten unabdingbar. *Ab initio* Rechnungen mit großen Basissätzen und Berücksichtigung der Elektronenkorrelation sind in Kombination mit einem harmonischen, oder besser anharmonischen Kraftfeld in der Lage, die benötigten Informationen incl. eines kompletten Satzes spektroskopischer Konstanten zu liefern. Die Rechnungen wurden von der Arbeitsgruppe um W. Thiel (ETH-Zürich bzw. MPI Mülheim a. d. R.) durchgeführt. Rechnungen auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau liefern erfahrungsgemäß sehr zuverlässige Daten (Abweichung der Bindungslängen: ≤ 0.2 pm, Bindungswinkel: $\leq 0.2^\circ$, Standardbildungsenthalpien: ≤ 1 kcal mol⁻¹ und Schwingungsfrequenzen: ≈ 10 cm⁻¹ ($\hat{=}$ 5 %) [34]). Die an FPO und FPS durchgeführten Rechnungen gehen zum Teil noch deutlich über dieses Niveau hinaus, während die älteren Rechnungen an PH₂Br dieses Niveau nicht ganz erreichten. Eine umfassende Diskussion der Rechnungen würde den Umfang dieser Arbeit sprengen und findet sich in den entsprechenden Veröffentlichungen, auf die des öfteren verwiesen wird.

Während die grundsätzlichen Überlegungen für alle Monohalogenphosphane gelten, beschränkt sich Kapitel 3.1 im Wesentlichen auf das noch teilweise unveröffentlichte PH₂Br. Kapitel 3.2 behandelt analog die Chalkogenofluorphosphane FPO und FPS.

3.1 Schwingungen und Struktur von PH₂Br

Die Monohalogenphosphane besitzen eine pyramidale Struktur und gehören zur molekularen Punktgruppe C_s. Einziges Symmetrieelement dieser Punktgruppe ist eine Spiegelebene σ_v , die in der P–X Bindungsachse liegt und die den HPH-Winkel halbiert (siehe Abb. 3.2, S. 49). Als vieratomige ($N = 4$), nichtlineare Moleküle erwartet man für die Monohalogenphosphane nach $3N - 6$ insgesamt sechs Normalschwingungen, die sich auf drei Valenz- und drei Deformationsschwingungen aufteilen. Mit Hilfe der

Charaktertafel der Punktgruppe C_s (Tab. 3.1) erhält man als irreduzible Darstellung aller $3N$ Freiheitsgrade $\Gamma_{\text{irred.}} = 7A' \oplus 5A''$. Der Charaktertafel kann man entnehmen, welche Darstellungen aus $\Gamma_{\text{irred.}}$ gestrichen werden müssen, da sie Translationen (x, y, z) und Rotationen (R_x, R_y, R_z) beschreiben.

Tab. 3.1: Charaktertafel der Punktgruppe C_s [16].

C_s	E	σ_v		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

Zwei Translationen und eine Rotation entfallen auf die Rasse A' , eine Translation und zwei Rotationen auf die Rasse A'' . Die Zerlegung der sechs Normalschwingungen lautet somit:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A' \oplus 2A'' . \quad (3.1)$$

Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich ferner schnell entscheiden, ob und welche Schwingungen die Auswahlregeln erfüllen und IR- und/oder Raman-aktiv sind. Die beiden folgenden Regeln ermöglichen als Resümee einer gruppentheoretischen Behandlung eine rasche Entscheidung anhand der Charaktertafel.

- Eine Normalschwingung ist *IR-aktiv*, wenn die betrachtete Schwingung der gleichen irreduziblen Darstellung (Rasse) angehört, wie eine oder mehrere der kartesischen Koordinaten x, y oder z .
- Eine Normalschwingung ist *Raman-aktiv*, wenn die betrachtete Schwingung der gleichen Rasse angehört, wie jeweils eine oder mehrere der quadratischen Funktionen der kartesischen Koordinaten (x^2, y^2, z^2, xy, \dots) oder ihrer Kombinationen ($x^2 - y^2, \dots$).

Folglich sind alle Grundschiebungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv, wobei die vier Schwingungen der Rasse A' im Ramanspektrum als polarisierte Linien auftreten sollten. Die Schwingungsformen der sechs Normalschwingungen von PH₂Br sind in Abb. 3.1 wiedergegeben.

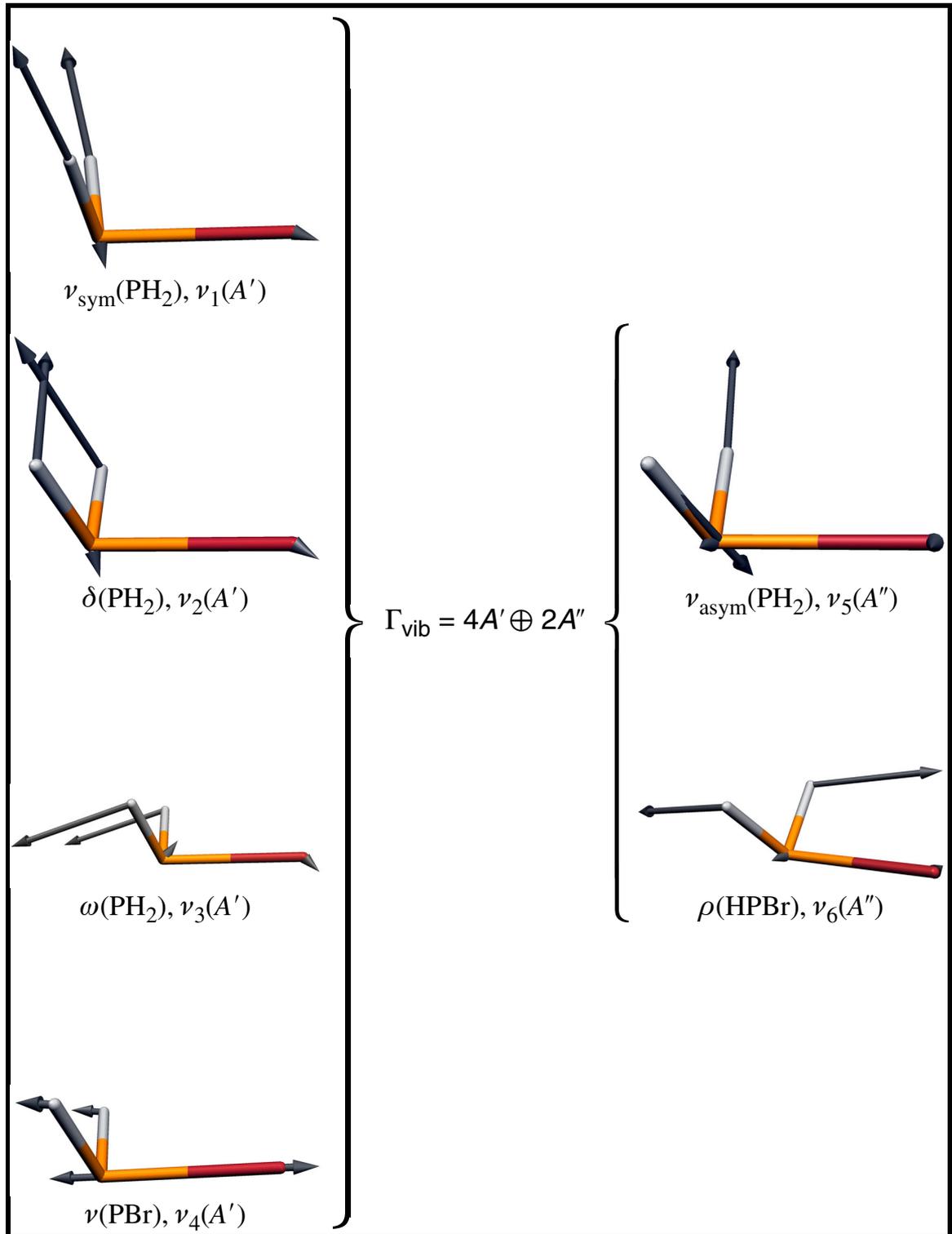


Abb. 3.1: Normalschwingungen der Monohalogenphosphane am Beispiel von PH₂Br.

Tab. 3.2 gibt eine Übersicht der *ab initio* berechneten Wellenzahlen der Grundschiwingungen von PH₂⁷⁹Br und deren Intensität sowie der zugehörigen ⁷⁹Br/⁸¹Br Isotopieverschiebungen.

Tab. 3.2: Berechnete Grundschriftungsfrequenzen (cm⁻¹), IR-Intensitäten (km mol⁻¹) von PH₂⁷⁹Br sowie ⁷⁹Br/⁸¹Br-Isotopieverschiebung [35].

	Frequenz ^a / cm ⁻¹		Intensität ^b / km mol ⁻¹	Dip. Typ ^c
	MP2/TZ2Pf	CCSD(T)/TZ2Pf		
$\nu_1(A')$	2384 (0)	2326 (0)	30.2	<i>ac</i>
$\nu_2(A')$	1111 (0)	1096 (0)	16.3	<i>c</i>
$\nu_3(A')$	827 (0.07)	813 (0.06)	25.3	<i>a</i>
$\nu_4(A')$	410 (1.51)	394 (1.45)	27.2	<i>a</i>
$\nu_5(A'')$	2392 (0)	2333 (0)	38.7	<i>b</i>
$\nu_6(A'')$	813 (0.06)	794 (0.05)	1.4	<i>b</i>

^a In Klammern: Berechnete Isotopieverschiebung $\Delta\nu_i = \nu_i(\text{PH}_2^{79}\text{Br}) - \nu_i(\text{PH}_2^{81}\text{Br})$. Anharmonizitätskorrekturen wurden nur für MP2/TZ2Pf berechnet und für CCSD(T)/TZ2Pf übernommen. ^b MP2/TZ2Pf. ^c Überwiegende Komponente (siehe Text).

Die Struktur von PH₂Br wird durch vier Geometrieparameter vollständig bestimmt. Für eine experimentelle Bestimmung der r_z -Struktur sind deshalb die Rotationskonstanten von mindestens zwei Isotopomeren notwendig. Die Aufnahme der MMW-Spektren von PH₂⁷⁹Br und PH₂⁸¹Br in natürlicher Isotopenverteilung¹¹⁾ [36] lieferte die benötigten Konstanten. Da aber keine *c*-Typ Übergänge zugeordnet werden konnten, ist die Standardabweichung der A_0 -Rotationskonstante mit 121 (⁷⁹Br) bzw. 94 MHz (⁸¹Br) groß [36]. Weiterhin liegt das substituierte Brom-Atom sehr nahe am Massenschwerpunkt des Hauptachsensystems (siehe Abb. 3.2), so daß die rein experimentelle r_z -Struktur hochkorrelierte und mit großen Fehlern behaftete Parameter lieferte und *ab initio* berechnete Daten in die Bestimmung der r_z -Struktur mit einfließen mußten [37]. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung werden in Tab. 3.3 mit den *ab initio* Daten verglichen.

Innerhalb der Reihe PH₂X (X = F, Cl, Br, I) wächst der PX-Abstand mit steigender Ordnungszahl des Halogenatoms, unter gleichzeitiger (aber geringerer) Verkleinerung des HPX-Winkels [37]. Der PH-Abstand der Cl, Br, I-Verbindungen ist annähernd identisch und vergleichbar mit dem von PH₃. Dagegen ist der PH-Abstand im PH₂F um

¹¹⁾ ⁷⁹Br: 50.54 %, ⁸¹Br: 49.46 %.

0.4 pm kleiner [37]. Der HPH-Winkel weist keine klare Tendenz auf ($F < Br < Cl \approx I$) [37, 38] und ist um 0.7 - 1.5° kleiner als in PH₃.

Tab. 3.3: Berechnete und experimentelle r_e -Strukturparameter^a von PH₂Br [37].

Parameter	<i>ab initio</i> ^b	experimentell ^c
$r(\text{PBr})$	224.8	223.0(2)
$r(\text{PH})$	141.8	141.2(2)
$\sphericalangle(\text{HPBr})$	96.1	96.1(2)
$\sphericalangle(\text{HPH})$	92.6	92.4(2)

^a Bindungslängen (r) in pm, Bindungswinkel (\sphericalangle) in $^\circ$.

^b CCSD(T)/TZ2Pf. ^c Extrapoliert aus experimenteller r_z -Struktur (siehe Kapitel 2.8.2). Eine Standardabweichung in Klammern.

Abb. 3.2 zeigt PH₂Br in seiner Gleichgewichtsgeometrie und die Lage des Moleküls im Hauptachsensystem. Laut Konvention erfolgt die Zuordnung der molekülfesten Achsen x , y und z in der Regel so, daß die Spiegelebene σ_v in der xy -Ebene liegt [39]. Demnach transformieren die Hauptachsen a , b und c nach $(a, b, c) \rightarrow (y, z, x)$ auf die molekülfesten Achsen. Diese Zuordnung entspricht einer I' -Repräsentation (siehe Kapitel 2.5), die bei Molekülen mit κ -Werten nahe Null Verwendung findet.

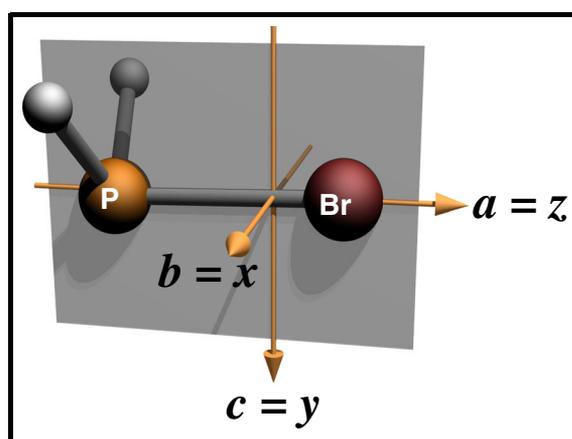


Abb. 3.2: Lage von PH₂Br im Hauptachsensystem. Die Spiegelebene sowie die Hauptträgheitsachsen a , b , c und deren Transformation auf die molekülfesten Achsen x , y , z in I' -Repräsentation sind eingezeichnet.

Die Zuordnung der kartesischen Koordinaten x , y und z in der Charaktertafel der Punktgruppe C_s (Tab. 3.1) entspricht ebenfalls einer I^r -Repräsentation. Die Monohalogenphosphane sind jedoch schwach asymmetrische Kreisel mit einem Ray'schen-Asymmetrieparameter, κ , nahe -1 (*prolate*-Typ). Um die Nebendiagonalelemente im reduzierten Hamiltonoperator klein zu halten, muß hier zur I^r -Repräsentation gewechselt werden. Die Spiegelebene liegt dann in der yz -Ebene (siehe Abb. 3.2). Die für diesen Fall modifizierte Charaktertafel ist in Tab. 3.4 dargestellt.

Tab. 3.4: Charaktertafel der Punktgruppe C_s in I^r -Repräsentation mit σ_{yz} .

$C_s (I^r)$	E	σ_{yz}			
A'	1	1	y, z, R_x	c, a, R_b	μ_c, μ_a
A''	1	-1	x, R_y, R_z	b, R_c, R_a	μ_b

Bei Schwingungen der Rasse A' bleibt die Spiegelebene als Symmetrieelement erhalten, das Dipolmoment verschiebt sich entlang der a - und c -Achse und man erwartet folglich ac -Hybridbanden. Je nachdem welche Komponente der Dipolmomentsänderung überwiegt, zeigt sich im IR-Spektrum entweder dominierend eine a -Typ (Parallel-) oder c -Typ (Senkrecht-) Bande. A'' -Schwingungen treten dagegen als reinrassige b -Typ Banden mit Senkrechtstruktur auf:

$$\Gamma_{\text{vib}} = \underbrace{4A'}_{a(\parallel)/c(\perp)} \oplus \underbrace{2A''}_{b(\perp)\text{-Typ}}. \quad (3.2)$$

Die jeweils dominierende Komponente ist ebenfalls in Tab. 3.2 aufgeführt.

3.2 Schwingungen und Dipolmomente von FPO und FPS

Als dreiatomige ($N = 3$), gewinkelte Moleküle besitzen FPO und FPS C_s -Symmetrie und man erwartet nach $3N - 6$ drei Grundschwingungen, die alle der totalsymmetrischen Rasse A' angehören ($\Gamma_{\text{vib}} = 3A'$) und sowohl IR- als auch Raman-aktiv sein sollten. Wie die Monohalogenphosphane sind FPO und FPS asymmetrische Kreiselmoleküle mit κ -Werten nahe -1 (*prolate*-Typ). Das permanente Dipolmoment $|\mu_e|$ von FPO ist mit ≈ 2 D um den Faktor 2.5 größer als das von FPS mit ≈ 0.8 D. Abb. 3.3 zeigt die Visualisierung der Länge und Orientierung des elektrischen Dipolmomentvektors in den Molekülen.

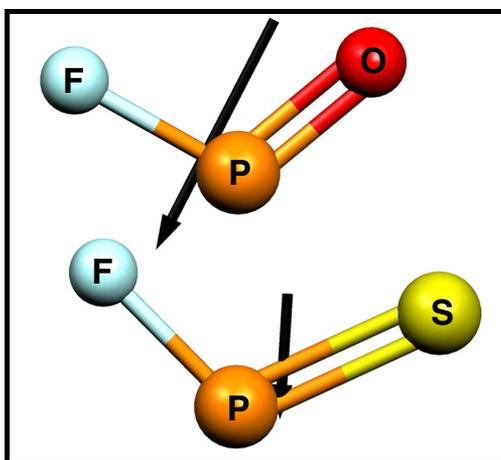


Abb. 3.3: Orientierung des Dipolmomentes in FPO (oben) und FPS (unten).

Da die Intensität der Absorptionslinien quadratisch mit dem Dipolmoment wächst, erwartet man für den Schwingungsgrundzustand eine um den Faktor sechs größere Intensität der reinen Rotationslinien von FPO verglichen mit FPS, wobei jeweils die b -Typ Komponente überwiegt. Der obere Teil von Abb. 3.4, S. 53 zeigt die Lage der Moleküle im Hauptachsensystem. Die Trägheitsachsen a , b und c (senkrecht zur Papierebene) sind gekennzeichnet. Die Spiegelebene ($\sigma_v \hat{=} \text{Papierebene}$) der Moleküle liegt in der ab -Ebene des Hauptachsensystems; in I' -Repräsentation (siehe Kapitel 2.5) liegt sie entsprechend in der xz -Ebene des molekülfesten Koordinatensystems. Aufgrund der Planarität der Moleküle (die bei Rotation und Vibration erhalten bleibt), ist die c -Komponente des Dipolmomentes stets Null und es treten in den Rotations- wie in den Rotations-Schwingungs-Spektren ausschließlich ab -Hybridbanden auf:

$$\Gamma_{\text{vib}} = \underbrace{3A'}_{a(\parallel)/b(\perp)\text{-Typ}} \quad (3.3)$$

Die entsprechend transformierte Charaktertafel ist in Tab. 3.5 wiedergegeben.

Tab. 3.5: Charaktertafel der Punktgruppe C_s in I' -Repräsentation mit σ_{xz} .

$C_s (I')$	E	σ_{xz}			
A'	1	1	x, z, R_y	b, a, R_c	μ_a, μ_b
A''	1	-1	y, R_x, R_y	c, R_b, R_a	μ_c

Der untere Teil von Abb. 3.4 zeigt die Schwingungsvektoren der drei Normalschwingungen ν_1 bis ν_3 zusammen mit deren Bezeichnung und den *ab initio* berechneten Wellenzahlen. Die jeweils daneben dargestellten Parallelogramme geben die Dipolableitungen in Normalkoordinaten ($\partial\mu/\partial Q_i$) (Änderung des Dipolmomentes durch die Schwingung) wieder¹²⁾. Die jeweils dominierende Komponente der Dipolmomentsänderung ist deutlich zu erkennen. Eine Übersicht mit Angabe der entsprechenden Zahlenwerte findet sich in im Anhang (Tabelle A4.1 auf Seite 208).

Tab. 3.6 gibt eine Übersicht der berechneten Wellenzahlen und Intensitäten der Normalschwingungen von FPO und FPS zusammen mit den zugehörigen Isotopieverschiebungen ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ für FPO, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ für FPS). Einige ausgewählte Molekülparameter aus eigenen *ab initio* Rechnungen an einigen Chalkogenohalogenphosphanen sind im Anhang A3, S. 206 wiedergegeben. Die Rechnungen stammen aus einem frühen Stadium dieser Arbeit, in dem die Ergebnisse der Thiel'schen Arbeitsgruppe noch nicht vorliegen. Sie können in keiner Weise mit den veröffentlichten Rechnungen [40, 41] konkurrieren, umfassen aber eine größere Molekülgruppe (in einem einheitlichen Basissatz) und ermöglichen so die Abschätzung einiger Tendenzen.

¹²⁾ Zur deutlicheren Darstellung der Komponenten $\partial\mu_a$ und $\partial\mu_b$ wurde der Summenvektor in Abb. 3.4 auf eine konstante Länge normiert und läßt damit keine Rückschlüsse auf die Intensitäten der Banden zu.

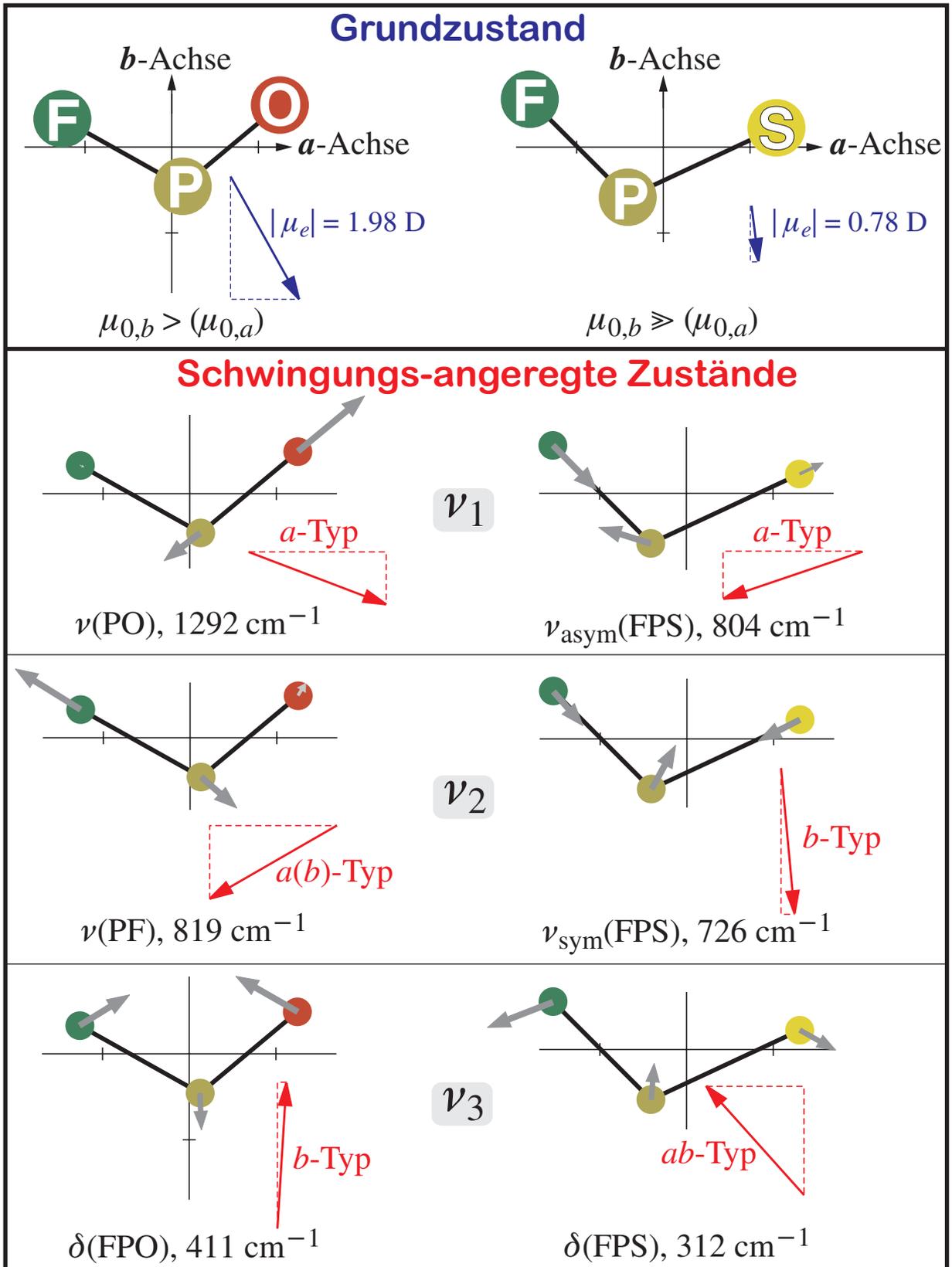


Abb. 3.4: Berechnete Koordinaten, Schwingungen und Dipolmoment(komponenten) von FPO (links) und FPS (rechts) im Schwingungsgrundzustand (oben). Die Komponenten der Dipolmomentsänderung in den Schwingungs-angeregten Zuständen $\nu_1 \dots \nu_3$ (unten) sind dargestellt. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Tab. 3.6: Berechnete^a Grundschriftfrequenzen und Isotopiever-
 schiebungen^b $\Delta\nu_i$ von FPO und FPS [40, 41].

		ν_1	ν_2	ν_3
FPO	Freq. ^c / cm^{-1}	1292 (74)	819 (176)	411 (22)
	$\Delta\nu_i$ / cm^{-1}	43.5	0.9	9.9
FPS	Freq. ^c / cm^{-1}	804 (222)	726 (27)	312 (7)
	$\Delta\nu_i$ / cm^{-1}	1.3	9.2	2.6

^a CCSD(T)/AVQZ+1. ^b $\nu_i(\text{FP}^{16}\text{O}) - \nu_i(\text{FP}^{18}\text{O})$ für FPO und $\nu_i(\text{FP}^{32}\text{S}) - \nu_i(\text{FP}^{34}\text{S})$ für FPS. ^c Absolute IR-Intensitäten (km mol^{-1}) in Klammern (MP2/AVQZ+1, harmonische Näherung).

Die berechneten Intensitäten (Tab. 3.6) zeigen, daß die PF-Streckschwingung (ν_2 in FPO, ν_1 in FPS¹³⁾) jeweils die bei weitem stärkste Absorption im Schwingungsspektrum darstellt, während die PO- bzw. PS-Streckschwingungen schwache-mittlere bzw. schwache Banden darstellen. Die Deformationsschwingungen (ν_3) beider Moleküle sollten sehr schwache Absorptionen zeigen. Die Berechnungen weisen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Frequenzen und relativen Intensitäten aus Matrix-IR Spektren [42] (vgl. Tabelle 5.2 auf Seite 81) auf. Die Deformationsschwingungen fallen in einen Frequenzbereich, der für die IR-Spektroskopie ungünstig ist, da die zur Verfügung stehenden Detektoren in diesem Bereich sehr träge sind. Aufgrund der sehr geringen Intensität und der ungünstigen spektralen Lage wurde kein Versuch unternommen, die ν_3 -Banden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie zu untersuchen. Die $\nu_3 = 1$ Zustände beider Moleküle konnten jedoch durch MMW-Spektroskopie (siehe Kapitel 6) charakterisiert werden.

¹³⁾ Aus Abb. 3.4 ist zu ersehen, daß die Schwingungsvektoren der einzelnen Atome in FPS stark gekoppelt sind, während FPO weitgehend „reinrassige“ PF- bzw. PO-Streckschwingungen aufweist. Die Schwingung von FPS, die weitgehend einer PF-Streckschwingung entspricht (ν_1) wird daher besser als asymmetrische FPS-Streckschwingung bezeichnet (wie in Abb. 3.4 geschehen). Analog handelt es sich bei der ν_2 von FPS um eine (stark gekoppelte) PS-Streckschwingung.

4 Experimentelle Aspekte der FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der hochaufgelösten Rotations-Schwingungsspektren erfolgte mit einem BRUKER IFS 120 HR Interferometer in Wuppertal. Das Instrument erreicht eine maximale Auflösung von ca. $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Je nach Art der verwendeten Strahlungsquelle, Fenster- und Strahlenteiler-Materialien sowie des Detektors ermöglicht es die Aufnahme rotationsaufgelöster MIR-Spektren in Absorption oder Emission über einen großen Wellenzahlenbereich¹⁴⁾ von 20-42000 cm^{-1} . Als Strahlenquelle kam bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren ausschließlich ein auf ca. 1500 °C geheizter SiC-Globar ($100\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$) zum Einsatz. Beamsplitter, Fenster und Detektoren wurden in Abhängigkeit vom Meßbereich gewechselt. Die entsprechende Effizienz verschiedener Beamsplitter-Materialien ist aus Abb. 4.1 zu ersehen.

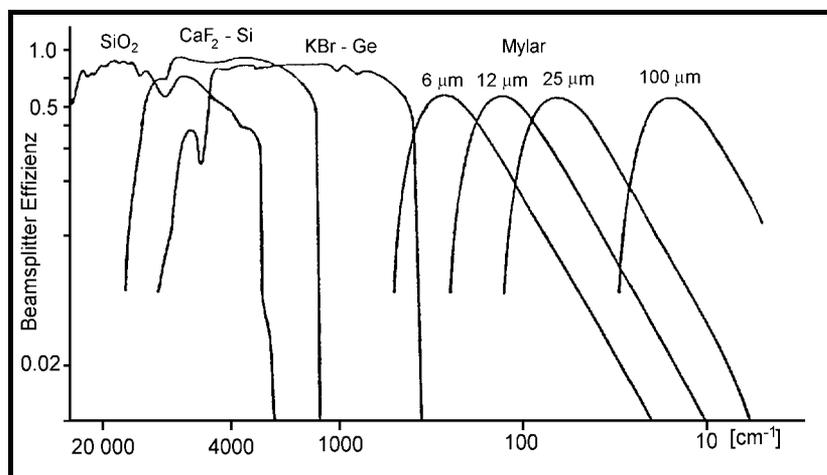


Abb. 4.1: Charakteristik einiger gebräuchlicher Beamsplittermaterialien nach Lit. [43].

Als Detektoren kamen mit LN_2 gekühlte MCT¹⁵⁾-Detektoren mit einer unteren Grenzwellenzahl von 600 bzw. 800 cm^{-1} (MCT600 bzw. MCT800), sowie ein mit flüssigem Helium gekühlter Kupfer/Germanium (Cu:Ge)-Detektor zum Einsatz. Eine Tabelle mit

¹⁴⁾ Grobe Einteilung: FIR (fernes Infrarot, 20-350 cm^{-1}) Bereich reiner Rotationsübergänge; MIR (mittleres Infrarot, 350-3000 cm^{-1}) Bereich der Rotations-Schwingungs-Übergänge; NIR (nahes Infrarot, 3000-13000 cm^{-1}); UV/VIS (ultra violettes Licht, visuelles Licht) Bereich von ca. 13000-42000 cm^{-1} (770-240 nm).

¹⁵⁾ Engl.: Mercury Cadmium Telluride.

experimentellen Details findet sich in Kapitel 4.3 nach der Vorstellung der verwendeten Zellentypen.

4.1 Aufbau und Funktionsprinzip des FTIR-Spektrometers

Der schematische Aufbau des in Wuppertal verwendeten Instrumentes ist in Abb. 4.2 skizziert. Es besteht aus mehreren Kammern, die als Ganzes und z.T. auch separat evakuiert werden können. Das Kernstück des Spektrometers ist ein Michelson-Interferometer [44]. Die Zerlegung des polychromatischen „Lichtes“ erfolgt dabei im Gegensatz zu dispersiven Verfahren (Gitter, Prisma) interferometrisch (Michelson-, Pérot-Fabry-Interferometer). Ein von der Strahlenquelle Q emittierter, parallelisierter Lichtstrahl S_Q fällt auf einen Strahlenteiler (Beamsplitter, BS), der im Idealfall genau 50 % der Strahlung durchläßt, die anderen 50 % reflektiert und zwei gleich intensive Teilstrahlen erzeugt (siehe Abb. 4.2). Einer der Teilstrahlen, S_1 , fällt auf einen festen Spiegel S_f , der andere, S_2 , auf einen beweglichen Spiegel, S_m , der entlang einer festen Achse l mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten bewegt wird. Beide Teilstrahlen werden an den Spiegeln reflektiert und treffen am BS wieder aufeinander.

Der von S_f reflektierte Strahl hat den Weg $2L$ ($L =$ Abstand zwischen BS und S_f), der von S_m reflektierte Strahl den Weg $2(L + l)$ ($l =$ Abstand zwischen S_m und dem Umlenkpunkt l_0 mit $l_0 = L$) zurückgelegt. Aufgrund dieses Gangunterschiedes δ zwischen S_1 und S_2 :

$$\delta = 2(L + l) - 2L = 2l, \quad (4.1)$$

kommt es bei ihrer Rekombination zu S_I am BS zur Interferenz. Konstruktive Interferenz liegt vor, wenn der Gangunterschied δ ein ganzzahliges Vielfaches der einfallenden Wellenlänge λ ist ($\delta = n\lambda$, mit $n = 0, 1, 2, \dots$) und destruktive Interferenz bei einem Gangunterschied von $\delta = (2n + 1)\lambda/2$. Ergebnis der Interferenz ist ein polychromatischer Strahl, S_I , dessen wellenlängen-abhängige Intensität, $S(\tilde{\nu})$, zusätzlich eine Funktion des Gangunterschiedes δ aufweist:

$$I(\delta) = S(\tilde{\nu}) \{1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\}. \quad (4.2)$$

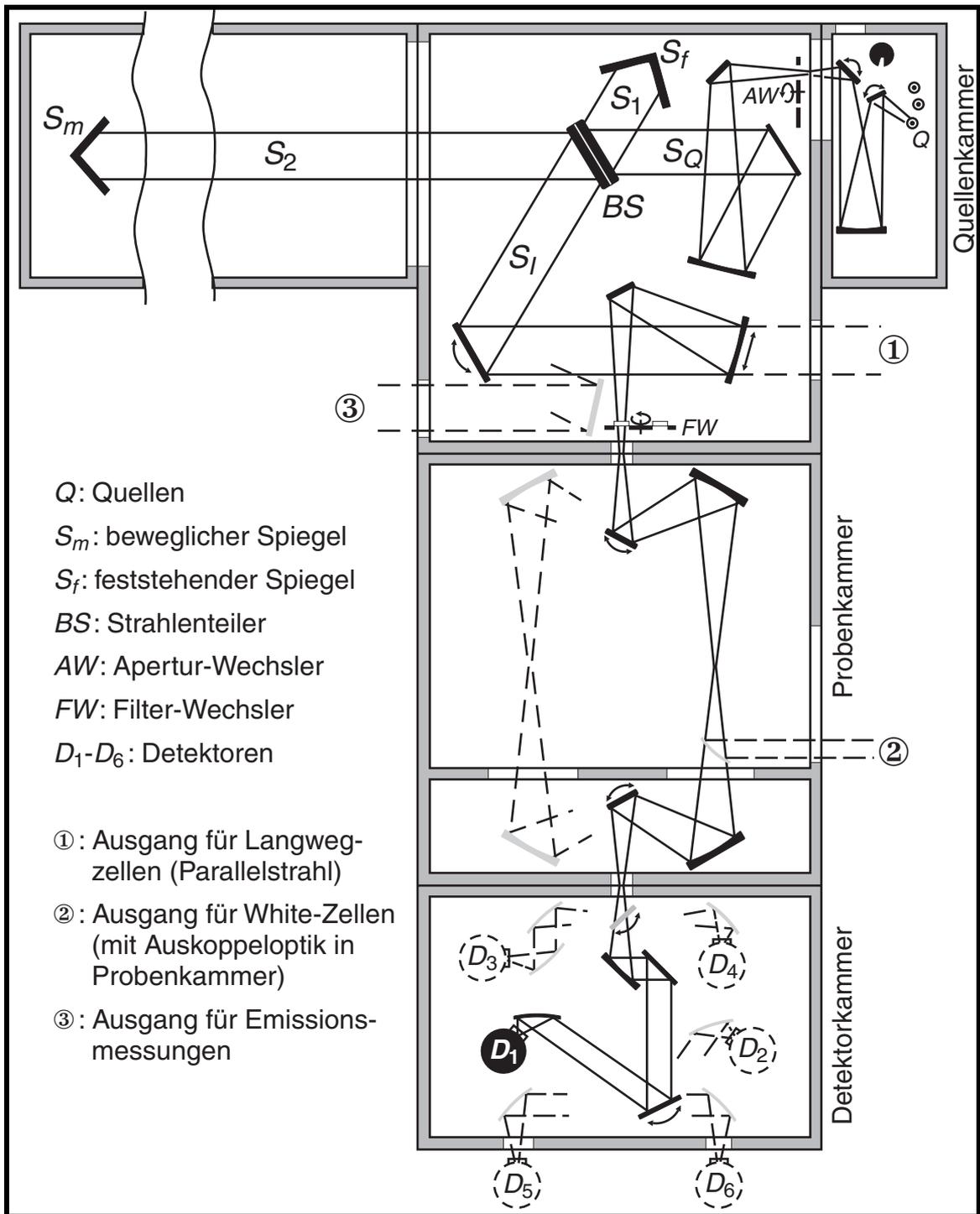


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau eines BRUKER IFS 120 HR Interferometers (Standardausführung). Der Strahlengang von einer Quelle zum Detektor D_1 ist eingezeichnet. Das ganze System ist im Betrieb evakuiert. Durch motorgesteuerte Spiegel (mit Pfeilen markiert), Filter- und Apertur-Wechsler besteht die Möglichkeit Filter und Blenden ohne vorhergehende Belüftung des Instrumentes zu wechseln und alternative Strahlengänge (gestrichelte Linien) auszuwählen.

Die Funktion $I(\delta)$ wird als Interferogramm (IFG) bezeichnet. Der derart modulierte Lichtstrahl S_I wird durch den Strahlenteiler wieder aufgeteilt. Einer dieser Teilstrahlen läuft zur Quelle zurück, der andere steht zur eigentlichen Messung zur Verfügung und trifft nach Durchlaufen eines vorgegebenen Strahlengangs auf den Detektor. Mathematisch besteht ein direkter Zusammenhang zwischen IFG und Spektrum über eine Fourier-Transformation

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta, \quad (4.3)$$

die von einem Rechner ausgeführt wird. Das Sammeln der Datenpunkte und die Spiegelsteuerung erfolgt über das Interferogramm¹⁶⁾ eines He-Ne Lasers ($\tilde{\nu} = 15798 \text{ cm}^{-1}$), der den gleichen Strahlengang wie der IR-Strahl nutzt. In den Beamsplitter sind zu diesem Zweck spezielle, für das Laserlicht durchlässige, Flächen eingearbeitet. Sie bewirken ebenso eine Phasenverschiebung des Laser-Interferogramms, worüber die Richtung der Spiegelbewegung bestimmt wird. Dadurch wird die Aufnahme von Interferogrammen sowohl bei Vorwärts- als auch bei Rückwärtsbewegung des beweglichen Spiegels ermöglicht. Durch interne Kalibrierung mit dem Laserlicht wird zusätzlich eine hohe Genauigkeit (ca. $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) der gemessenen Wellenzahlen erreicht, die durch Kalibrierung mit Linien eines internen „Standards“ (H_2O , CO_2 , etc.) auf eine Genauigkeit von $0.1 - 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gesteigert werden kann. Abb. 4.3 zeigt eine Kalibrierung am Beispiel der ν_4 Bande von PH_2Br . Die korrigierte Wellenzahl wird mit Hilfe der Funktion $\tilde{\nu}_{\text{ref}} = \tilde{\nu}_{\text{obs}}(1 + F)$ berechnet. Die Bestimmung des Kalibrierungsfaktors, F , erfolgte durch lineare Regression.

Durch die FT-Technik ergibt sich im Vergleich mit der continuous-wave-Technik ein Zeitvorteil (Felgett-Vorteil), da alle Wellenlängen gleichzeitig gemessen werden und durch Akkumulation das Signal-zu-Rausch Verhältnis verbessert wird. Da auch keine Spalte (wie bei einem Gittergerät) benötigt werden, steht zudem eine größere Lichtleistung zur Verfügung (Jaquinot-Vorteil). Das Auflösungsvermögen des Interferometers

¹⁶⁾ Nur wenn ebene Wellen interferieren (Laserlicht), kommt es wirklich zu einer totalen Auslöschung/Verstärkung. Bei einer Lichtquelle die Kugelwellen aussendet, tritt nur bei $\delta = 0$ konstruktive Interferenz ein (und bei Verwendung von „weißem Licht“ erscheint das Interferenzmuster nur bei $\delta = 0$ achromatisch). Entfernt man dem Spiegel S_m von diesem Punkt, nimmt die Intensität der Maxima kontinuierlich ab („Einhüllende“ des IFG).

wird durch den maximal erreichbaren Gangunterschied (engl.: **Maximum Optical Path Difference**, MOPD) begrenzt:

$$\text{MOPD} = \delta_{\max} = \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}} \quad (4.4)$$

Das IFS 120 bietet, bei einem standardmäßigen mechanischen Spiegelweg von $l_{\max} = 265 \text{ cm}$ [45], nach (4.1) und (4.4) eine maximale (nominale) Auflösung von $1/\text{MOPD} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, während die effektive Auflösung auch von der verwendeten Apodisierungs-Funktion und substanzabhängigen Parametern wie Dopplerbreite und Druckverbreiterung abhängt. So ist die Halbwertsbreite, FWHM¹⁷⁾, der unapodisierten Funktion der instrumentellen Linienform, ILS¹⁸⁾, mit: $\text{FWHM}(\text{ILS}) = 0.6 \times 1/\text{MOPD}$ [46], kleiner als die nominale Auflösung des Instrumentes. Das in Wuppertal vorhandene IFS 120 ist eine modifizierte Version, bei der der mechanische Spiegelweg ist nicht von 0 bis 256 cm, sondern von -25 cm bis $+240 \text{ cm}$ aufgeteilt ist. Dies ermöglicht im Fall von Emissionsmessungen (fehlender „Centerburst“ im IFG) das Auffinden des Nullpunktes des IFG. Folglich beträgt $1/\text{MOPD}$ im Fall von Emissionsmessungen $20.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ im Fall von Absorptionsmessungen.

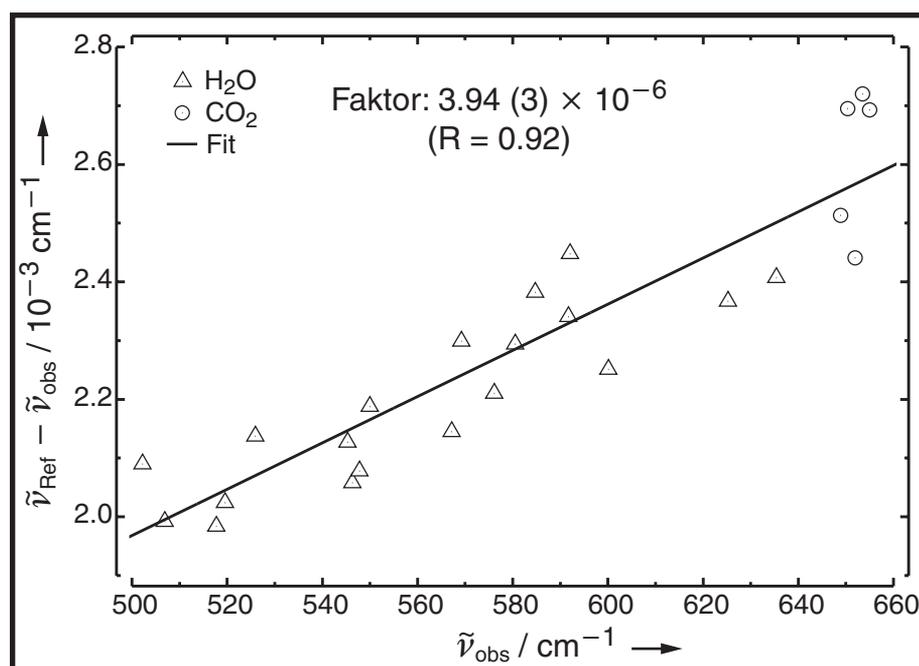


Abb. 4.3: Kalibrierung eines Spektrums am Beispiel der ν_4 Bande von PH_2Br .

¹⁷⁾ FWHM: **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum oder auch FWHH: **F**ull **W**idth at **H**alf **H**eight.

¹⁸⁾ ILS: **I**nstrumental **L**ine **S**hape function.

4.2 Verwendete Zellentypen

Das Spektrometer besitzt verschiedene Ausgänge, an denen externe Zellen angeflanscht werden können (siehe Abb. 4.2). Position ① diente zum Anschluß von Langwegzellen. Die zur Erzeugung eines Parallelstrahls notwendige Optik ist bereits in das Spektrometer integriert. Multireflexionszellen vom White-Typ, sowie eine kühlbare Langwegzelle mit integriertem Ofenflansch wurden an Position ② des Spektrometers (siehe Abb. 4.2) angeflanscht. Zur Auskopplung des IR-Strahls diente dann eine in der Probenkammer platzierte Optik. Im Folgenden werden die verwendeten Zellen kurz vorgestellt.

- Die Messung der Monohalogenphosphane erfolgte in einem 1.5 m langen Glasrohr, das in Verbindung mit einer externen Detektorkammer an Position ① des Spektrometers angeflanscht wurde.
- Das erste Thermolyse-Experiment zum Nachweis von FPS [47] wurde ebenfalls in einer 1.5 m langen, auf -80 °C gekühlten Glaszelle ($\varnothing_i = 50\text{ mm}$) durchgeführt, die einen um 45° zur Längsachse der Zelle abgewinkelten Seitenarm zur Einführung des Ofens besitzt. Die Zelle wurde in Kombination mit einer externen Detektorkammer an Position ② des Spektrometers angeflanscht. Gepumpt wurde das Strömungssystem über ein am Zellenende angeflanshtes T-Stück mit KF 45-Kleinflanschen. Die gleiche Zelle kam auch bei den Millimeterwellen-Messungen an FPO und FPS zum Einsatz und ist im entsprechenden Kapitel (Abb. 6.1, S. 120) skizziert.
- Die IR-Messungen an FPO [40, 48] erfolgten in einer Multireflexionszelle mit einer optischen Absorptionsstrecke von 5.6 m. Der Aufbau des Experimentes ist in Abb. 4.4 wiedergegeben. Die Zelle besteht aus einer schwingungsgedämpften Vakuumkammer, die an Position ② des Spektrometers angeflanscht wurde und den Detektor und zwei Umlenkspiegel aufnimmt. Das White-System mit seinem Feld- und zwei Gegenspiegeln befindet sich in einem zylindrischen Glaskörper, der optisch über zwei Fenster (in Abb. 4.4 nicht eingezeichnet) vakuumdicht mit der Kammer verbunden ist.
Die Zelle samt Einkoppeloptik war bereits im Arbeitskreis vorhanden und ist in [49] ausführlich beschrieben. Vorteil dieser Zelle ist ihr geringes Volumen und damit einhergehend ein geringer Verbrauch der Vorstufe (siehe Tab. 5.4 auf Seite 95, diese Zelle wird dort als „Zylinder“ bezeichnet). Nachteile dieser Zelle ist ihre (für ein White-System) geringe optische Weglänge und die ungeschützte Disposition der White-Spiegel im Strömungssystem, was zu ihrer schnellen Unbrauchbarkeit durch nichtflüchtige Nebenprodukte der Thermolysereaktionen führt (siehe Kapitel 5.4.1, S. 86).

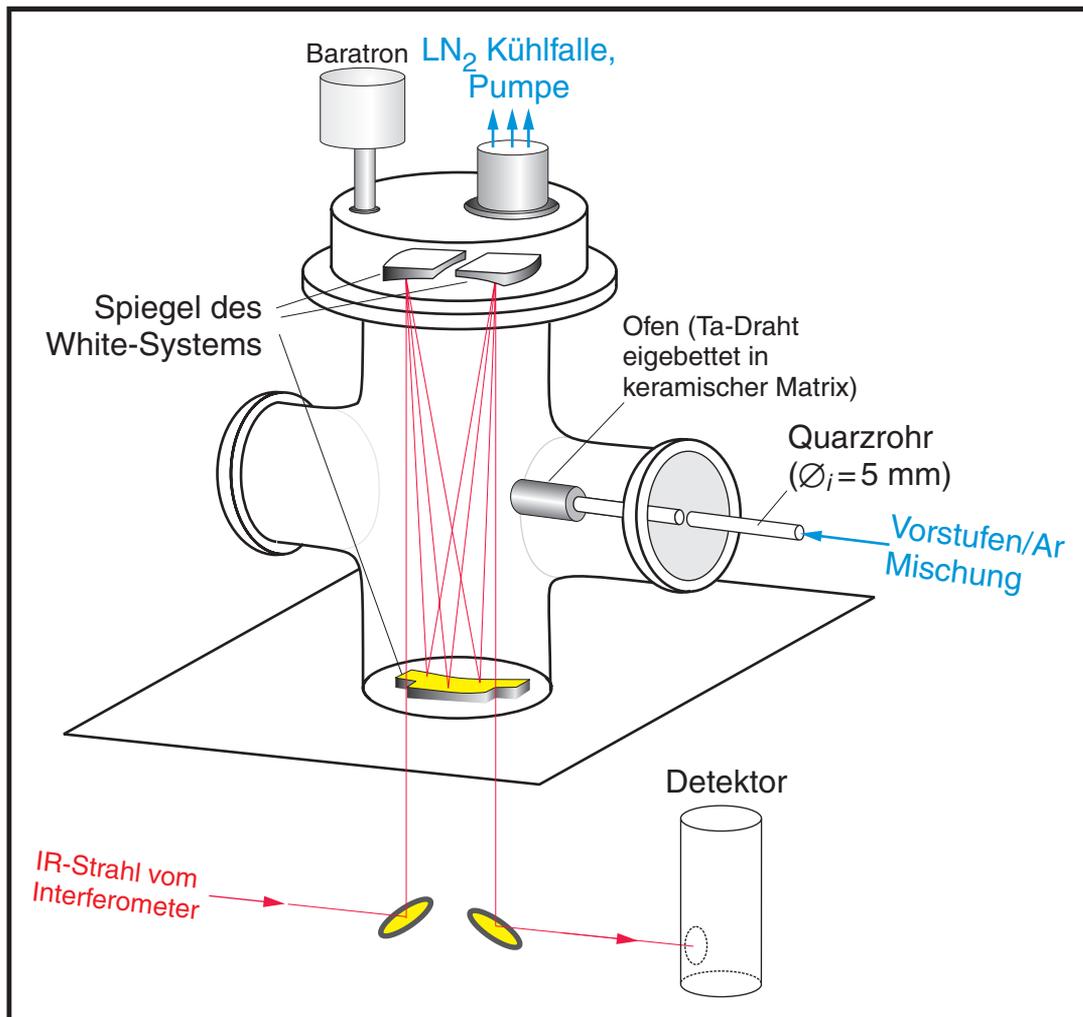


Abb. 4.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Aufnahme hochauflösender IR-Spektren von FPO.

- Zur Aufnahme der ν_2 Bande von FPS [41] mit ihrer sehr geringen Intensität erwies sich die Adaption einer Multireflexionszelle („Kugelzelle“) mit längerer Absorptionsstrecke als notwendig. Der Zellkörper mit White-Spiegeln wurde freundlicherweise von der Gießener Arbeitsgruppe um Prof. Winnewisser zur Verfügung gestellt und diente ursprünglich spektroskopischen Untersuchungen mit einem Diodenlaser. Die Adaption der Zelle an das FTIR-Spektrometer erfolgte in Zusammenarbeit mit Priv. Doz. Dr. H. Beckers. Dazu wurde eine in der Probenkammer platzierte Optik konstruiert, die den IR-Strahl auf einen der Gegenspiegel des White-Systems fokussiert. Nach Durchlauf der Absorptionsstrecke in der Zelle wird der austretende Strahl wieder eingekoppelt und auf einen internen Detektor in der Detektorkammer des IFS 120 geleitet (vgl. Abb. 4.2). Die Zelle wurde auf fahrbares, schwingungsge-

dämpftes Gestell montiert, daß in verschiedenen Ebenen höhenverstellbar ist (siehe Abb. 4.5). Auf diese Weise kann das System an Position ② des Spektrometers herangefahren und vakuumdicht angeflanscht werden.

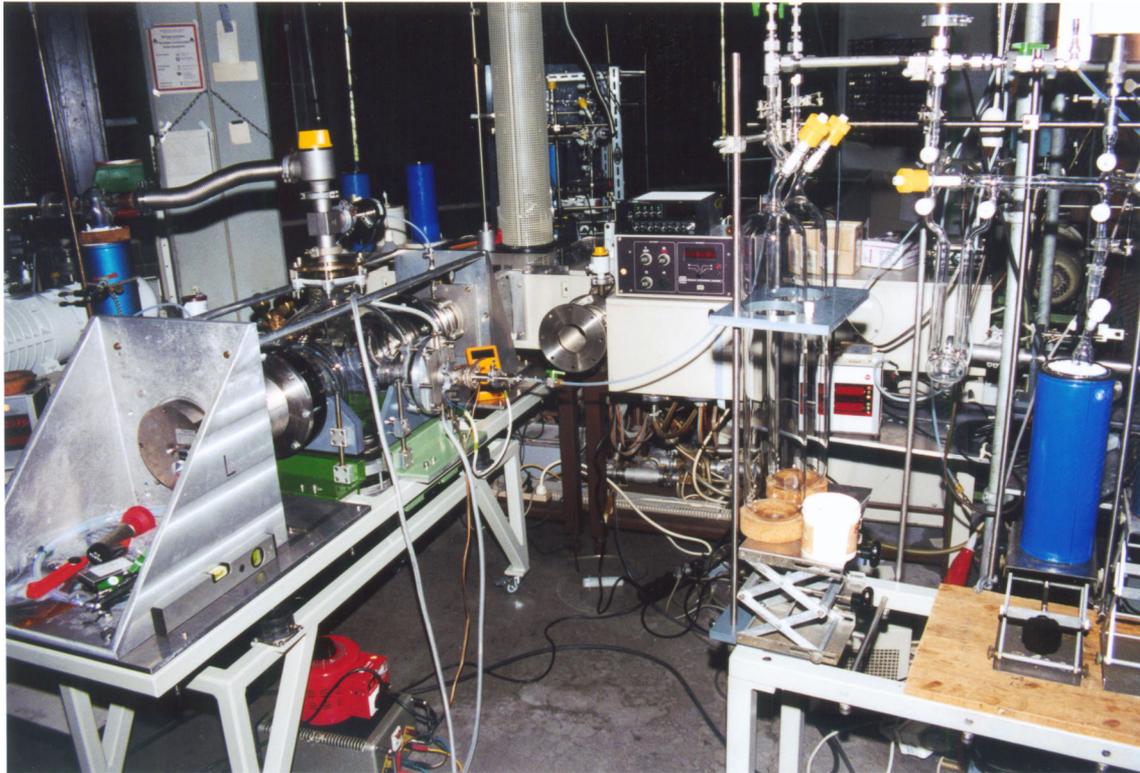


Abb. 4.5: Versuchsaufbau zur Thermolyse von $(F_2P)_2S$. Die linke Bildhälfte zeigt die an das Spektrometer angeflanschte Kugelzelle mit Pumpstand. In der rechten Bildhälfte ist die Apparatur zur Vormischung der Vorstufen/Ar-Mischungen mitsamt der Vorratsampullen zu erkennen.

Die Spiegel des White-Systems befinden sich in den Seitenarmen der Zelle und wurden zusätzlich durch eine Spülung mit Argon vor Ablagerungen der Nebenprodukte geschützt (vgl. auch Abb. 5.8, S. 92). Die optische Absorptionsstrecke wurde auf 28 m eingestellt, was rein rechnerisch einen Intensitätsgewinn um einen Faktor ≈ 19 gegenüber der Langwegzelle mit einer Weglänge von 1.5 m entspricht. Wie ein Vergleich zweier vergleichbarer Messungen zeigt (siehe Abb. 4.6), wurde experimentell ein Faktor von ≈ 18 erreicht, was dem theoretischen Wert recht nahe kommt. Vorteil dieser Zelle ist die relativ große optische Weglänge und damit verbunden eine hohe Empfindlichkeit des IR-Experimentes sowie der wirkungsvolle Schutz der Spiegel des White-Systems vor Verschmutzung. Aufgrund des großen Zellenvolumens (ca. 30 l) werden im Strömungssystem große Mengen der Vorstufen benötigt.

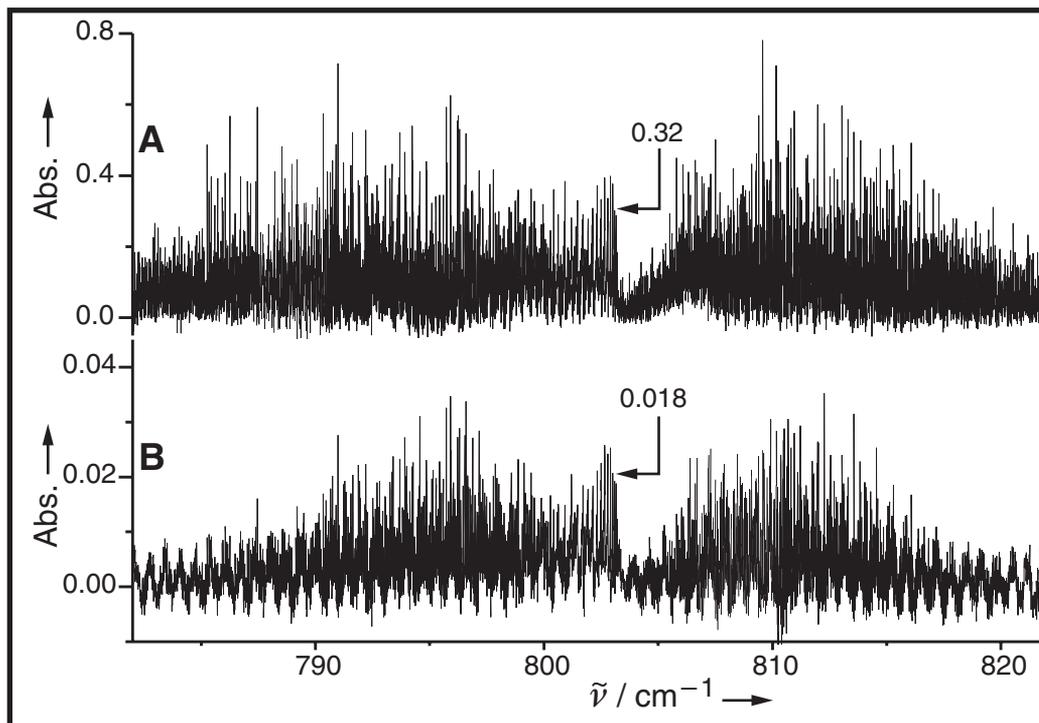


Abb. 4.6: Vergleich zweier Absorptionsspektren im Bereich der ν_1 -Bande von FPS. Experimentelle Randbedingungen der Meßreihen wie Flußrate, Ofentemperatur, Detektor, Auflösung, etc. sind vergleichbar. Die Intensität der Kante des Q -Zweiges ist markiert.

A: Aufsummierung von 5 Scans mit der Kugelzelle (siehe Text).

B: Aufsummierung von 32 Scans mit einer 1.5 m langen Langwegzelle.

4.3 Instrumentelle Parameter der Spektrenaufnahme

Die experimentellen Details¹⁹⁾ bei der Aufnahme der FTIR-Spektren von PH₂Br und PH₂I sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Die Spektren wurden jeweils in einer 1.5 m langen Glaszelle (siehe Kapitel 4.2, S. 60) bei RT aufgenommen.

Tab. 4.1: Instrumentelle Details der Spektrenaufnahme von PH₂Br und PH₂I.

Parameter	PH ₂ Br		PH ₂ I
Bereich / cm ⁻¹	360-700	730-1400	730-1400
unters. Banden	$\nu_4, 2\nu_4 - \nu_4$	ν_3, ν_2	ν_2
Auflösung ^a / 10 ⁻³ cm ⁻¹ (1/MOPD)	5.0	5.5	5.5
Druck ^b / hPa	2 + 5	2 + 10 (5 + 20 ^c)	2 + 4
Detektor	Cu:Ge	MCT800	MCT800
Beamsplitter	Mylar (3.5 µm)	KBr	KBr
Fenstermaterial	Polyethylen	KBr	KBr
opt. Filter	— ^d	<1400 cm ⁻¹	<1400 cm ⁻¹
Apertur / mm	4.0	2.5	2.5
Anzahl Scans	60	60 (20 ^b)	42
Kalibrierungsstandard ^e	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O	H ₂ O

^a Nominale Auflösung. ^b P₂H₄ + HX ^c Werte eines zweiten Spektrums (alle anderen Parameter unverändert). ^d Gekühltes Filter im Detektor integriert. ^e Lit. [50,51].

Tab. 4.2 faßt die analogen Bedingungen bei der Spektrenaufnahme von FPO und FPS durch Thermolyse von (F₂P)₂E/Ar-Gemischen (E = O, S) im Flußsystem zusammen. Eine Auflistung der komplementären experimentellen Bedingungen wie Ofentemperatur, Flußrate, etc. findet sich in Tab. 5.4 auf Seite 95, bei der Beschreibung der Durchführung der Thermolysereaktionen.

¹⁹⁾ Drucke werden SI-konform in Pascal (Pa) angegeben. Für Drucke im Bereich von $n \times 10^2$ Pa ($1 < n < 10$) wird das dezimale Vielfache „Hekto“ (h = $\times 10^2$) als Vorsatz verwendet, da hPa zahlengleich mit der gebräuchlichen und handlichen (aber nicht SI-konformen) Einheit mbar ist.

Tab. 4.2: Instrumentelle Details zur Spektrenaufnahme von FPO und FPS durch Thermolyse von $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$). Siehe Tab. 5.4 auf Seite 95 für komplementäre Daten.

Parameter	FPO		FPS	
	Bereich / cm^{-1}	730-1400	600-1400	570-1420
unters. Banden	ν_1 [48]	ν_1, ν_2 [40]	ν_1 [47]	ν_1^b, ν_2 [41]
Auflösung ^a / 10^{-3}cm^{-1} (1/MOPD)	10	10	10	10 (6 ^b)
Zellentyp ^c	Zylinder		Rohr ^d	Kugel
Druck / hPa	3.0	0.75	0.70	2.5 ^e (1.6 ^{b,e})
Detektor	MCT800	MCT600	MCT600	
Beamsplitter	KBr		KBr	
Fenstermaterial	KBr		KBr	
opt. Filter	$<1400 \text{cm}^{-1}$		$<1400 \text{cm}^{-1}$	$<1200 \text{cm}^{-1}$
Apertur / mm	3.15	4.0	3.15	3.15
Anzahl Scans	11	18	39	21 (2 ^b)
Kalibrierungsstandard ^f	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	H ₂ O

^a Nominale Auflösung. ^b Parameter eines zweiten Spektrums (andere Werte unverändert).

^c siehe Text. ^d Gekühlt auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. ^e Gesamtdruck bestehend aus 1 hPa Ar zur Spiegel-

spülung + Druck des Vorstufen / Ar-Gemisches. ^f Lit. [50,51].

4.4 Beschreibung der Thermolysevorrichtung

Das Heizelement der im Rahmen dieser Arbeit selbst entwickelten und gebauten Thermolyseöfen bestand aus einem zu einer Spirale gewickelten Tantaldraht (\varnothing 1 mm), der an beiden Enden mit einer Edstahlhülse ($l \approx 25 \text{ mm}$) verquetscht wurde (siehe Abb. 4.7). Der Draht wurde mit Al_2O_3 -Vergußmasse in ein Al_2O_3 -Außenrohr (\varnothing_a 20 mm) eingebettet und auf das eigentliche Rohr des Ofens (\varnothing_a 8 mm) aufgesteckt. Die elektrische Kontaktierung erfolgte an den aus dieser Heizpatrone herausragenden Edstahl-umhüllten Drahtenden über in einen Kleinflansch eingeschweißte Nickel-Stromdurchführungen. Sofern das Innenrohr (durch das bei der Thermolyse das Gasgemisch strömt) ebenfalls aus Al_2O_3 besteht, beträgt die thermische Dauerbelastbarkeit dieser Öfen ca. $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schmp. α - Al_2O_3 : $2045 \text{ }^\circ\text{C}$ [52]). Die Ummantelung der En-

den des Ta-Draht mit Edelstahlhülsen erwies sich als notwendig, da der Draht ungeschützt nach Kontakt mit korrosiven Materialien und Aufheizen versprödet und unter der kleinsten mechanischen Belastung bricht.

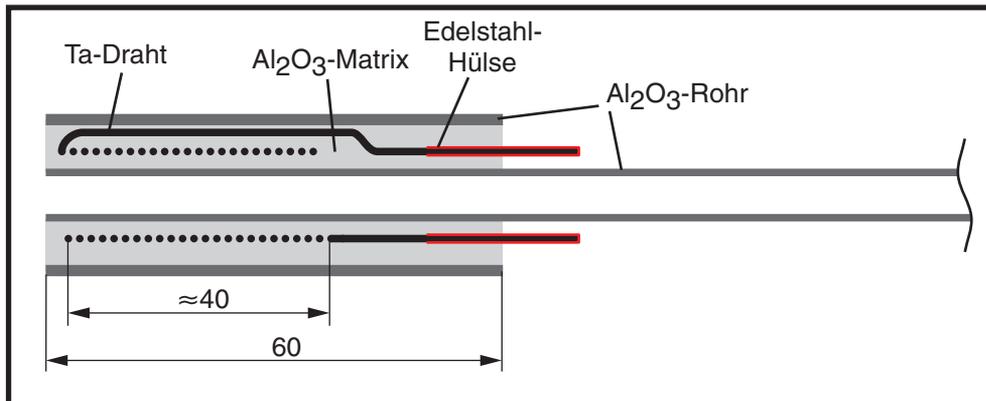


Abb. 4.7: Querschnitt durch einen Al_2O_3 -Thermolyseofen.

Die Kalibrierung der Öfen erfolgte mit einem, in das Innenrohr eingeführten, Hochtemperatur-Thermoelement ($\text{W}_5\text{Re}/\text{W}_{26}\text{Re}$, $T_{\text{max}} = 2320 \text{ }^\circ\text{C}$, [53]); siehe Abb. 4.8. Aufgrund der relativ großen Masse (und Wärmekapazität) ist ein solcher Ofen recht träge und hält die Temperatur auch „unter Last“ weitgehend konstant. So führte ein Ar-Strom von $2000 \text{ scm}^3 \text{ min}^{-1}$ zu einer Absenkung der Temperatur von ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

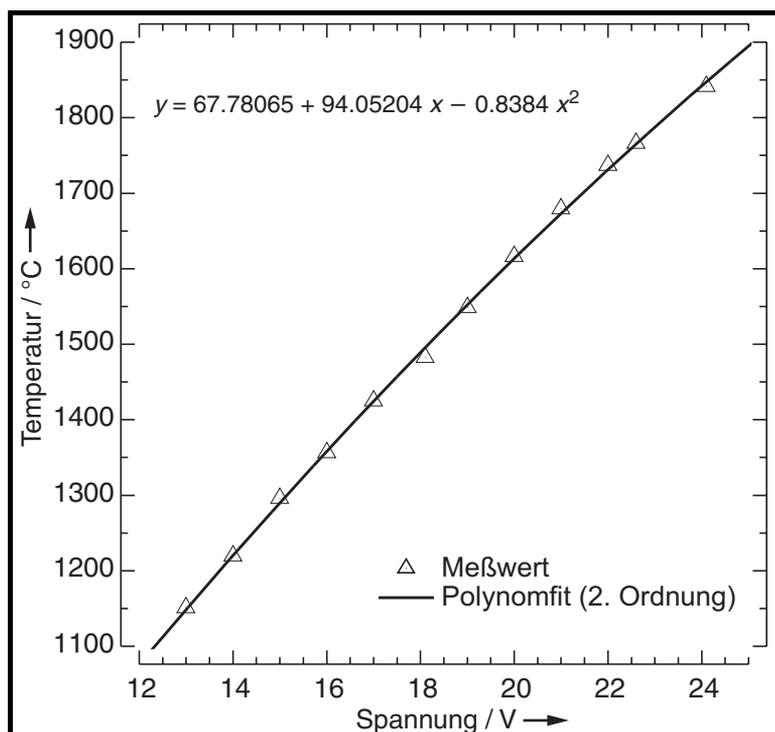
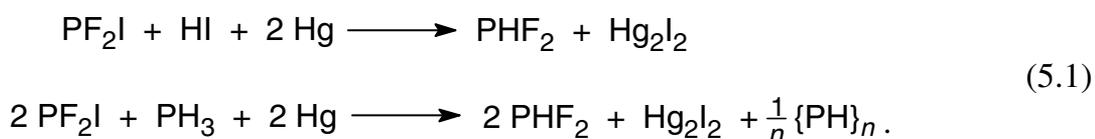


Abb. 4.8: Eichkurve eines $\text{Ta}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Thermolyseofens.

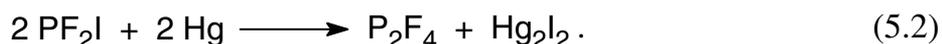
5 Gasphasenreaktionen zur Darstellung kurzlebiger Phosphane *in situ*

5.1 Reaktionen einiger Halogenphosphane: Übersicht

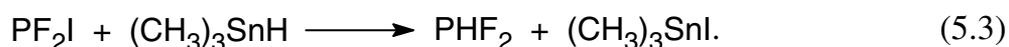
Difluorphosphan, PHF_2 , wurde erstmals von Rudolph et al. durch Reduktion von PF_2I mit HI [54] oder PH_3 [55] in Gegenwart von elementarem Quecksilber dargestellt:



Die Reaktion von PF_2I mit elementarem Quecksilber, ohne Zusatz von HI bzw. PH_3 , liefert dagegen unter reduktiver Kopplung zweier PF_2 -Fragmente Tetrafluordiphosphan [56]:



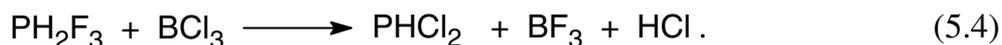
Die Darstellung von PHF_2 gelingt auch unter Verzicht auf die Verwendung von elementarem Quecksilber durch Umsetzung von PF_2I mit Trimethylstannan, $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ [57]:



Während Diiodphosphan, PHI_2 , u.a. durch Reaktion von PH_3 mit PI_3 , P_2I_4 bzw. I_2 [58] in CS_2 -Lösung NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen (jedoch nicht isoliert) werden konnte, blieben Versuche zur Darstellung von Dichlorphosphan ausgehend von PCl_3 , PH_3 und P_2H_4 [59, 60] ebenso erfolglos wie der Versuch einer Tieftemperaturhydrierung von PCl_3 mit „Selectriden²⁰⁾“ in THF [61].

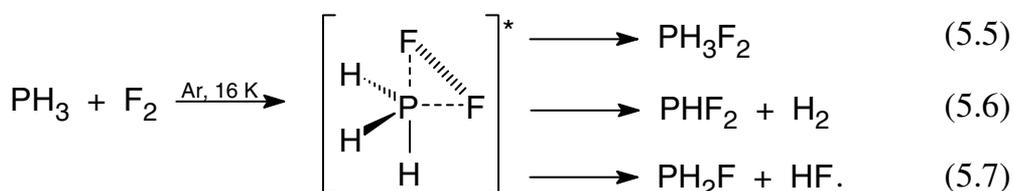
²⁰⁾ Selectride[®] = Alkalimetall-tri(*sec.*-butyl)-borhydrid.

Erst kürzlich gelang der NMR-, IR- und Raman-spektroskopische Nachweis [57] von PHCl_2 durch Umsetzung von PH_2F_3 mit BCl_3 :



PHCl_2 konnte in Ausbeuten von bis zu 40 % aus dem Reaktionsgemisch²¹⁾ isoliert werden.

Der erste spektroskopische Nachweis des Monohalogenphosphans PH_2F gelang Andrews et al. durch Cokondensation von PH_3 mit Fluor in einer Argonmatrix bei 16 K [62]. Da neben PH_2F auch PHF_2 und PH_3F_2 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten, wird folgender Reaktionsmechanismus diskutiert:



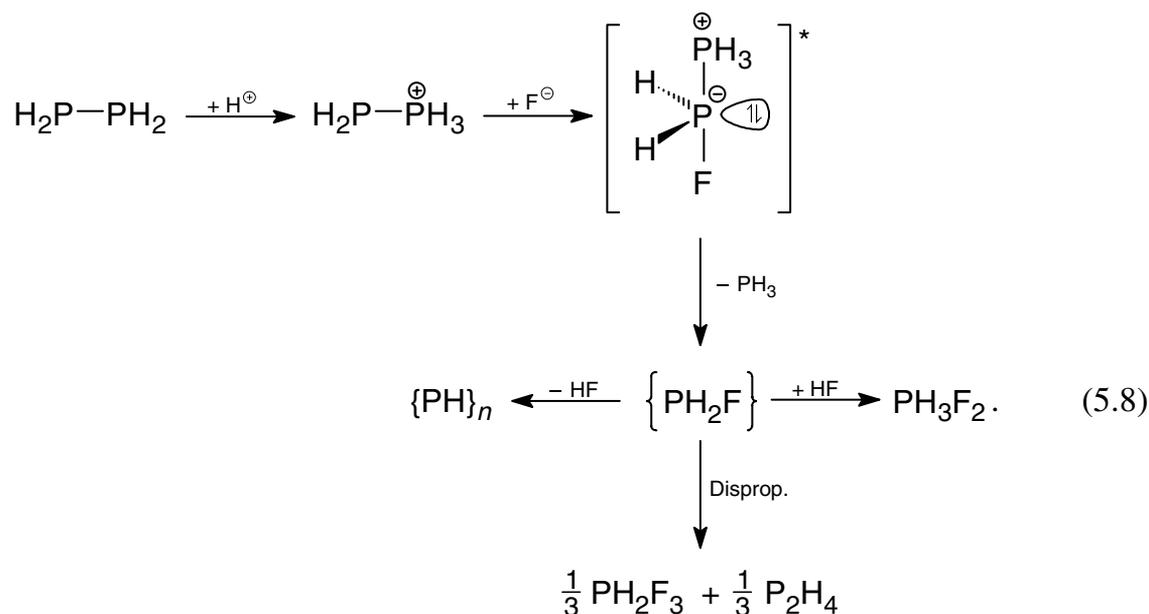
Die oxidative Addition von F_2 an PH_3 erfordert nur eine geringfügige geometrische Verzerrung im postulierten pentavalenten Übergangszustand $[\text{PH}_3\text{F}_2]^*$. Allerdings besitzt dieser wegen seiner trigonal bipyramidalen Struktur mit einem axialen und einem equatorialen Fluoratom eine beträchtliche Überschußenergie ($\approx 120 \text{ kcal mol}^{-1}$) bezogen auf das thermodynamisch stabilere Isomer mit beiden Fluoratomen in axialer Position, zu diesem er in der Matrix relaxiert (5.5). Darüber hinaus wird der Zerfall von $[\text{PH}_3\text{F}_2]^*$ unter H_2 -Abspaltung in PHF_2 (5.6) oder unter HF-Eliminierung in PH_2F (5.7) angenommen. Bei den von Machara et al. analog durchgeführten Untersuchungen an einer PH_3/Cl_2 Matrix [63] konnte dagegen keine Reaktion beobachtet werden.

Bei der Pyrolyse von CF_3PH_2 wurde im Mikrowellenspektrum neben Difluormethylenphosphan, $\text{F}_2\text{C}=\text{PH}$, und Fluormethylenphosphan, FCP , die beide durch sukzes-

²¹⁾ Neben BF_3 und HCl wurde auch PHF_2 als Nebenprodukt gebildet. Die intermediäre Bildung von PHFCl wurde anhand von dessen charakteristischer PH-Streckschwingung ($\nu_{\text{PH}} = 2268 \text{ cm}^{-1}$) postuliert. Zum Vergleich: PHCl_2 ($\nu_{\text{PH}} = 2294 \text{ cm}^{-1}$), PHF_2 ($\nu_{\text{PH}} = 2240 \text{ cm}^{-1}$) [57].

sive Eliminierung von HF aus CF_3PH_2 entstehen, eine neue Verbindung beobachtet, die Kroto et al. [64] zunächst als PH_2F postulierten. Nachfolgende Untersuchungen konnten die Bildung von Monofluorphosphan als Nebenprodukt solcher Pyrolysereaktionen allerdings nicht bestätigen, wie auch weitere Versuche zur Darstellung und Isolierung von PH_2F fehlschlagen.

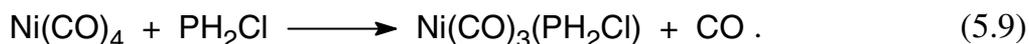
Seel und Velleman [65] untersuchten die Reaktion von Diphosphan mit HF in kondensierter Phase, bei der PH_2F als instabile Zwischenstufe postuliert wird. Diese Arbeiten wurden später von Minkwitz [66] fortgesetzt; dabei wurde P_2H_4 mit einem 16fachen Überschuß an HF bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kokondensiert, die Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und überschüssiges HF sowie PH_3 abgezogen. Bei weiterem Erwärmen wurde eine Mischung aus PH_3F_2 und $[\text{PH}_4]^\oplus [\text{HF}_2]^\ominus \cdot (\text{HF})_n$ isoliert. In den ^{31}P -NMR Spektren wurden weitere Signale den Verbindungen PH_2F_3 und $[\text{P}_2\text{H}_5]^\oplus [\text{HF}_2]^\ominus$ zugeordnet. Es wird ein Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von PH_2F als Zwischenstufe postuliert:



Im ersten Schritt wird Diphosphan von HF protoniert und das gebildete $\text{P}_2\text{H}_5^\oplus$ Kation von F^\ominus nucleophil angegriffen. Anschließend soll sich unter Abspaltung von PH_3 intermediär PH_2F bilden, welches spektroskopisch allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Von den weiteren Folgereaktionen des postulierten PH_2F konnte im Rahmen kürzlich durchgeführter Gasphasen IR- und MMW-Untersuchungen (siehe Kapitel

5.1.1) die Zersetzung zu Polyphosphanen bestätigt werden. In der genannten Arbeit von Minkwitz et al. [66] wurden ebenfalls Versuche der Umsetzung von Diphosphan mit HX (X = F, Cl, Br, I) in CS₂ als Lösungsmittel beschrieben. Die Reaktion mit HI lieferte ein Gemisch aus PI₃, P₂I₄, PHI₂, PH₂I und Phosphoniumiodid, während mit den anderen Halogenwasserstoffen nur Signale der Zersetzungsprodukte (vornehmlich PH₄[⊕] und PX₃) nachgewiesen werden konnten. In einer älteren Arbeit ließ sich das Monoiodphosphan PH₂I als CS₂-Addukt in einem P₂I₄/PH₄I/CS₂-Gemisch NMR- und IR-spektroskopisch nachweisen [67].

Der Arbeitsgruppe um Mathey gelang es, Halogenphosphane als Liganden in Wolfram-pentacarbonyl W(CO)₅ einzuführen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen [68, 69]. In einer benzolischen Lösung von [W(CO)₅(PH₂NEt₂)] konnte durch Einleiten von HCl der Monohalogenphosphankomplex [W(CO)₅(PH₂Cl)] nachgewiesen und durch Zugabe von AsF₃ in den entsprechenden Monofluorphosphankomplex überführt werden. Analog ließen sich auch die entsprechenden Dihalogenphosphankomplexe ausgehend von [W(CO)₅(PH(NEt₂)₂)] darstellen. [W(CO)₅(PHCl₂)] konnte als stabile, destillierbare Flüssigkeit in 40 %iger Ausbeute isoliert werden. Neben der Synthese eines vergleichbaren PHBr₂-Mangankomplexes [70] ist weiterhin auch die Bildung eines labilen Nickel(0)-Komplexes bei der Umsetzung von *in situ* dargestelltem PH₂Cl mit Ni(CO)₄ [57] bekannt:

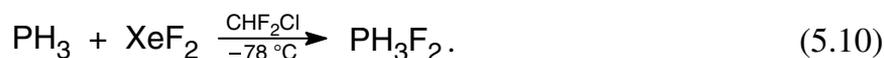


5.1.1 PH₂F und PH₂Cl

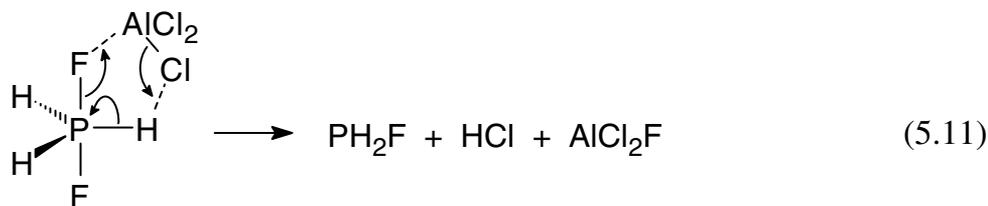
Untersuchungen an den Monohalogenphosphanen PH₂F und PH₂Cl, mittels rotationsaufgelöster FTIR- sowie MMW-Spektroskopie der freien Moleküle in der Gasphase wurden im Wesentlichen durch die Wuppertaler Arbeitsgruppe in Kooperation mit den Gruppen um J. Demaison (Universität Lille) und W. Thiel (ETH-Zürich bzw. MPI Mülheim a. d. R.) [32, 71-73], durchgeführt.

Grundlage für den erfolgreichen Nachweis war die Entwicklung einer geeigneten Synthese, die PH_2F und PH_2Cl ohne störende IR-Absorptionen (von Reaktanden und Zerfallsprodukten) möglichst schnell in solcher Konzentration generiert, daß einerseits die freien, instabilen Moleküle eine möglichst lange Lebensdauer aufweisen und andererseits der IR-spektroskopische Nachweis gelingt. Zudem sollten alle Reaktanden aus Gründen der Reproduzierbarkeit und Handhabbarkeit gasförmig sein oder einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen. Eine solche, in Bezug auf spektroskopische Untersuchungen geeignete Synthese wurde erstmals durch die vorangegangene Reindarstellung von PH_3F_2 in präparativen Mengen ermöglicht.

Das Difluorphosphoran PH_3F_2 wurde durch selektive Tieftemperaturfluorierung von PH_3 mit Xenondifluorid in Difluorchlormethan als farbloser, kristalliner Feststoff in fast quantitativer Ausbeuten erhalten [74]:

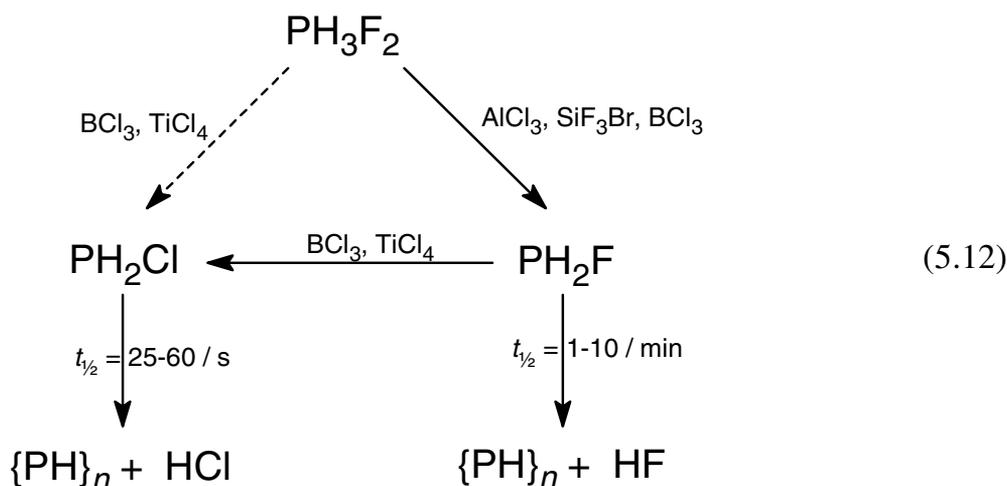


Aufgrund der Polarität der axialen PF-Bindungen reagiert Difluorphosphoran unter dem Einfluß von Lewisäuren wie AlCl_3 , F_3SiBr und BCl_3 unter formaler HF-Eliminierung zu PH_2F [75]. Schema (5.11) gibt den postulierten Übergangszustand am Beispiel der Reaktion mit AlCl_3 wieder, ohne daß ein konzertierter Reaktionsmechanismus vorausgesetzt wird.



Als intermediäres Zerfallsprodukt zersetzt sich das gebildete PH_2F mit Halbwertszeiten von maximal zehn Minuten unter Bildung von PH_3 , HF sowie polymeren Phosphorwasserstoffverbindungen, die sich als gelber Niederschlag an den Gefäßwänden abscheiden. In Folge von Sekundärreaktionen nimmt die Zeitdauer, während der das primär gebildete PH_2F beobachtet werden konnte, mit steigender Reaktivität der Lewis Säuren innerhalb der Reihe SiF_3Br , BCl_3 , TiCl_4 und BBr_3 ab. Bei der Umsetzung von

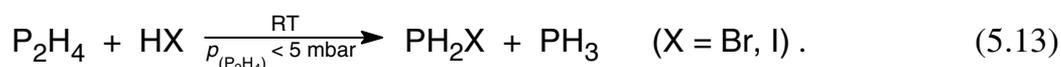
PH_3F_2 mit BCl_3 oder TiCl_4 bildete sich durch rasche Substitution der polaren PF-Bindung im PH_2F intermediär PH_2Cl (siehe Schema (5.12)) welches unter den experimentellen Bedingungen eine Halbwertszeit von bis zu einer Minute aufweist [57,72,73].



Die Monohalogenphosphane PH_2Br und PH_2I konnten nicht analog durch Umsetzung von PH_3F_2 mit entsprechenden Lewissäuren wie H_3SiI , H_3SiBr und BBr_3 dargestellt werden. Ebenso waren Versuche zur Isolierung von PH_2F oder PH_2Cl in Reinsubstanz nicht erfolgreich.

5.2 Synthesen der Monohalogenphosphane PH_2Br und PH_2I

In Analogie zu den Arbeiten von Minkwitz [66] gelingt die Synthese von PH_2Br und PH_2I durch Umsetzung äquimolarer Mengen an Diphosphan P_2H_4 mit den entsprechenden Halogenwasserstoffen in der Gasphase:



Bei der entsprechenden Reaktion mit HF oder HCl konnte dagegen keine Bildung von PH_2F bzw. PH_2I nachgewiesen werden²²⁾. Während die Charakterisierung des Monoiodphosphans durch hochaufgelöste IR- und MMW-Spektroskopie [57,73,76] als weit-

gehend abgeschlossen betrachtet werden kann, entzog sich PH_2Br lange Zeit einem direkten, experimentellen Nachweis. Dieser gelang erstmals mit Hilfe der empfindlichen MMW-Spektroskopie [36], später auch durch hochaufgelöste IR-Spektroskopie [77] durch Umsetzung von P_2H_4 mit HBr in der Gasphase nach (5.13). Die Aufnahme und Analyse hochaufgelöster Spektren der ν_4 ($\nu(\text{PBr})$, $\nu_0 \approx 400 \text{ cm}^{-1}$) und ν_3 ($\omega(\text{PH}_2)$, $\nu_0 \approx 812 \text{ cm}^{-1}$)-Schwingungen von PH_2Br sind Bestandteil dieser Arbeit. Bei diesen Untersuchungen spielen Überlagerungen der Banden der Zielmoleküle, PH_2Br und PH_2I mit Banden von P_2H_4 und PH_3 als Edukt bzw. Nebenprodukt von Reaktion (5.13) eine Rolle. Deshalb wird im folgenden Exkurs kurz auf die Banden dieser „Störer“ in dem in Frage kommenden Wellenzahl-Bereich eingegangen.

Exkurs: IR-Banden der Edukte und Nebenprodukte

Als vieratomiges Molekül mit C_{3v} -Symmetrie (abgeplatteter Kreisel) besitzt PH_3 sechs Grundschwingungen, die IR- als auch Raman-aktiv sind. Davon teilen sich zwei auf vollsymmetrische $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_1)$ Schwingungen und vier auf zwei doppelt entartete $\nu_3(E)$, $\nu_4(E)$ Schwingungen auf, so daß insgesamt vier Grundschwingungen zu beobachten sind. Zwei dieser Schwingungen (ν_2 , ν_4) fallen in den relevanten Frequenzbereich von ca. $700\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$. Neben den sehr starken (intensiven) Grundschwingungen zeigt PH_3 eine Vielzahl an Ober- und Kombinations-, „Tönen“ sowie „heiße“ Banden, von denen eine ($2\nu_2 - \nu_2$) ebenfalls in den betrachteten Bereich fällt.

Das Schwingungsspektrum von P_2H_4 ist mit zwölf Grundschwingungen kompliziert. Molekülspektroskopische Untersuchungen [78,79] beweisen (obwohl zunächst kontrovers diskutiert), daß P_2H_4 in allen Aggregatzuständen²³⁾ in der *gauche*-Konformation (C_2 -Symmetrie) vorliegt (siehe Abb. 5.1). Die Grundschwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv, weisen aber unterschiedliche Intensitäten auf. Sieben der zwölf Schwingungen besitzen *A*-, fünf *B*-Symmetrie. Eine Normalkoordinatenanalyse findet sich in der Literatur [78]. Während die Lage und Zuordnung der Valenzschwingungen in der Literatur weit-

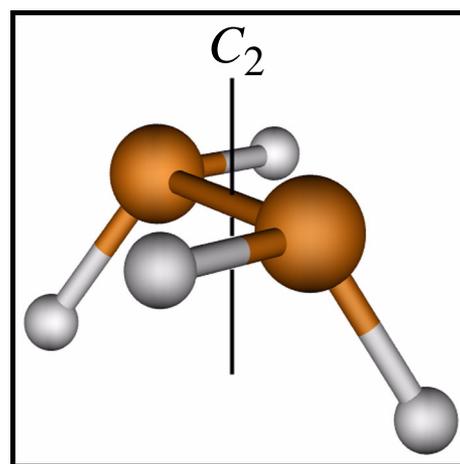


Abb. 5.1: P_2H_4 in C_2 -symmetrischer *gauche*-Konformation (die C_2 -Achse ist eingezeichnet).

²²⁾ Vermutlich reicht die Acidität der Halogenwasserstoffe HF und HCl in der Gasphase nicht aus, um die im ersten Schritt von Reaktion (5.13) erforderliche Protonierung eines P-Atoms und die nachfolgende heterolytische P–P Bindungsspaltung zu initiieren.

gehend einheitlich sind, ist die Zuordnung der Deformationsschwingungen in [78, 80, 81] widersprüchlich und inkonsistent. Deshalb wurden eigene *ab initio* Rechnungen (MP2/AVTZ) durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang (A2, S. 203) aufgeführt. Im weiteren Verlauf wird diese Bandenzuordnung benutzt. Zahlreiche Banden von P_2H_4 fallen in den betrachteten Bereich. In niedrig aufgelösten Spektren (siehe Abb. 5.3) beobachtet man drei intensive, breite Banden bei 635, 790 (4 Zweige) und 1082 cm^{-1} , sowie eine sehr starke Bande (nicht abgebildet) bei 2320 cm^{-1} . Tab. 5.1 gibt eine Übersicht der Banden der Monohalogenphosphane PH_2Br und PH_2I von PH_3 und P_2H_4 als Produkt bzw. Edukt der Bildungsreaktion (5.13).

Tab. 5.1: Übersicht der IR-Bandenzentren (Gasphase) von PH_3 , P_2H_4 , PH_2Br und PH_2I . Bandenüberlagerungen im ν_{PH} -Bereich sind durch #, im δ_{PH} -Bereich durch † und zwischen anderen Banden durch ‡ gekennzeichnet.

Molekül	$\nu(\text{PH})$	$\delta(\text{PH}_n)$	sonstige
PH_3	2326.8766^{a} (ν_3) [#]	1118.3131^{b} (ν_4) [†]	980.43589^{c} ($2\nu_2 - \nu_2$) [‡]
	2321.1314^{a} (ν_1) [#]	992.13454^{c} (ν_2) [†]	
P_2H_4	2320 ($\nu_{1,2,8,9}$) [#]	790 (ν_{11}) [‡]	—
		635 ($\nu_{5,12}$)	
PH_2Br	2333^{d} (ν_5) [#]	1096^{d} (ν_2) [†]	812.5 (ν_3) [‡] $\omega(\text{HP}^{79}\text{Br})$
	2326^{d} (ν_1) [#]		
PH_2I	$\approx 2306^{\text{e}}$ ($\nu_{1,5}$) [#]	$\approx 1030^{\text{e}}$ (ν_2) [†]	752.525071 (ν_3) $\omega(\text{HPI})$
			742.679^{f} (ν_6) $\rho(\text{HPI})$

^a Lit. [83]. ^b Lit. [84] ^c Lit. [85] ^d *ab initio* (CCSD(T)/TZ2Pf) [35] ^e Abgeschätzt aus niedrig aufgelösten Spektren. ^f Aus Analyse einer Coriolis-Resonanz mit ν_3 , nicht direkt beobachtet.

Die Darstellung von PH_2F bzw. PH_2Cl nach (5.12) entspricht den oben genannten Randbedingungen für eine optimale spektroskopische Identifizierung. Dagegen ist die Spaltung von Diphosphan mit Halogenwasserstoffen aus zweierlei Gründen für dieses Vorhaben ungünstig:

²³⁾ Aufgrund der Äquivalenz der Protonen im ^1H -NMR Spektrum bis zu tiefen Temperaturen muß in flüssigem P_2H_4 ein rascher Übergang zwischen den beiden enantiomeren *gauche*-Konformeren stattfinden [82].

- V) In den IR-Spektren treten im Bereich der PH-Streckschwingung sowie der PH_2 -Deformationen der Zielmoleküle Überlagerungen mit intensiven und linienreichen Banden des Nebenproduktes PH_3 auf, wie nach Abb. 5.3 am Beispiel eines niedrigaufgelösten Spektrums der Gasphasenreaktion von P_2H_4 mit HI im Bereich von $500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ abgeleitet werden kann. Im Fall von PH_2Br tritt zusätzlich eine Überlagerung der ν_3 Bande ($\omega(\text{HPBr})$) mit der ν_{11} -Bande von P_2H_4 störend in Erscheinung (vgl. Tab. 5.1 auf Seite 74).
- VI) Bildung (5.13) und Zerfall von PH_2Br verlaufen im Vergleich zu PH_2I signifikant langsamer ab. Nach dem Mischen von gasförmigem P_2H_4 mit HBr traten die Absorptionen von PH_2Br erst nach einigen Minuten auf. Deren Intensität war deutlich geringer als die von PH_2I . Abb. 5.2 gibt das beobachtete Verhalten qualitativ wieder. Dazu wurde der zeitliche Verlauf der Intensität der ν_3 Bandenkontur zweier vergleichbarer Meßreihen (je 2 hPa P_2H_4 , 4 hPa HBr bzw. HI) aufgetragen.

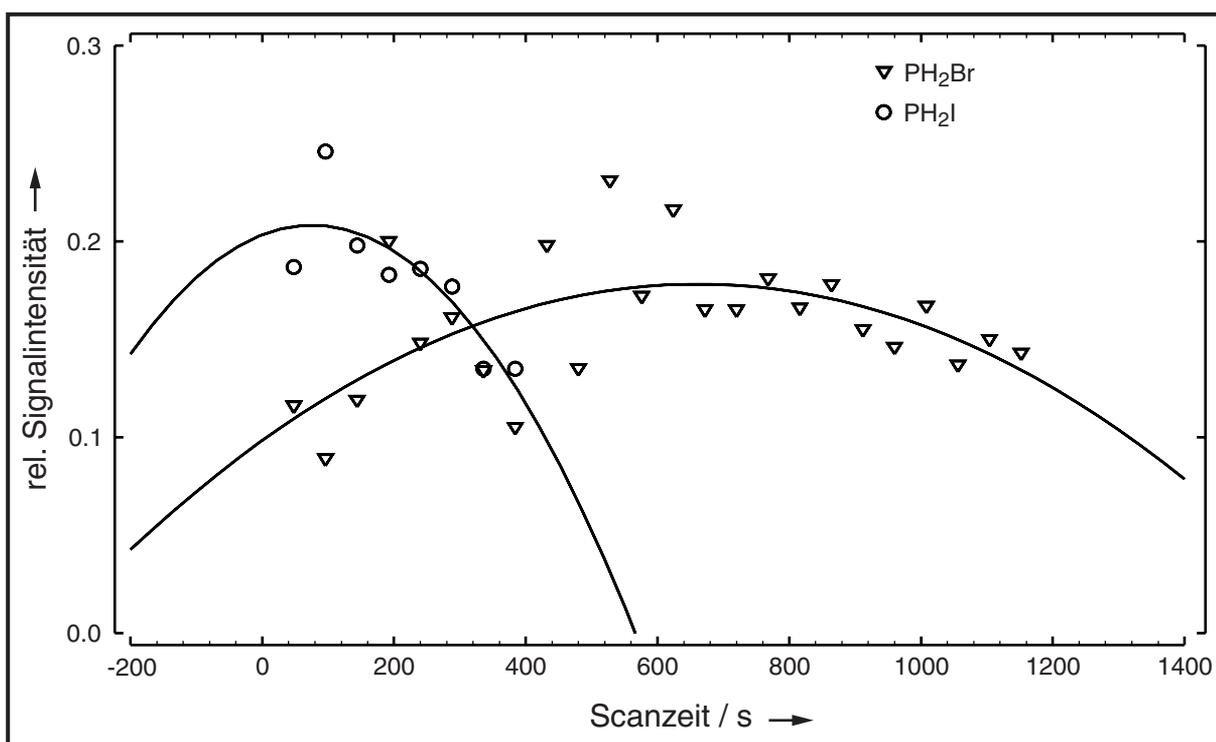


Abb. 5.2: Vergleich der relativen IR-Signalintensitäten der ν_3 Banden der Halogenphosphane PH_2I und PH_2Br in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Jeder Datenpunkt symbolisiert den Abschluß eines Scans (Meßbeginn bei $t = 0$, Mischung der Komponenten HX und P_2H_4 bei $t = -25$ s).

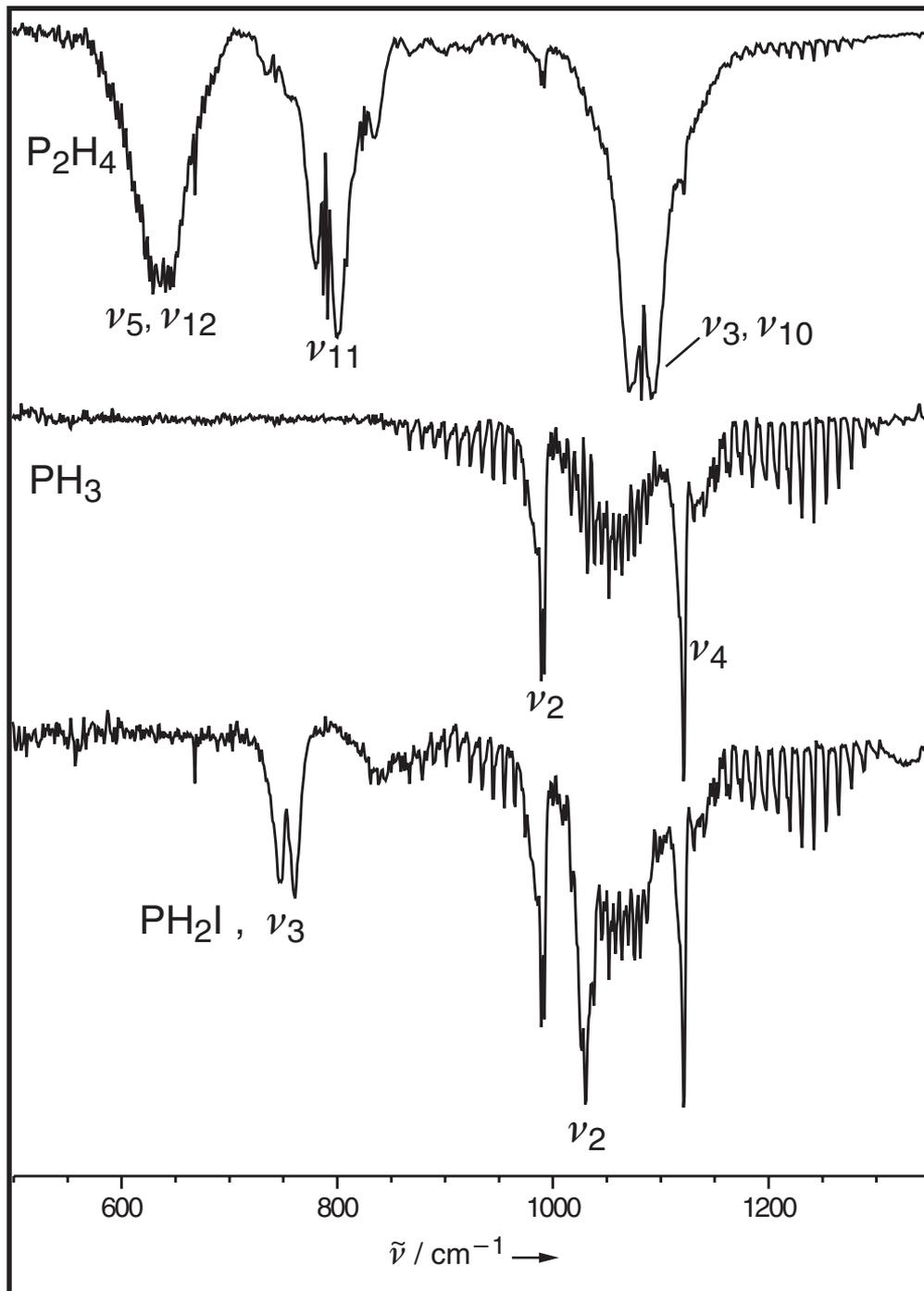


Abb. 5.3: Niedrig aufgelöste Spektren (Auflösung 1 cm^{-1}) [73] im Bereich von $500\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ von P_2H_4 (oben), PH_3 (mitte), sowie den Produkten der Gasphasenreaktion von P_2H_4 mit HI (unten).

5.2.1 Optimierung der Gasphasenreaktion

Die Darstellung der Halogenphosphane PH_2Br und PH_2I erfolgte *in situ* in einer 1.5 m langen, abgedunkelten Langwegzelle aus DURAN[®]-Glas, die an einen externen Strahlengang des Spektrometers (siehe Kapitel 4.1, S. 57) angeflanscht wurde. Auf der Einlaßseite war die Zelle über ein Zwischenstück mit Anschlüssen für die Diphosphan- und Halogenwasserstoff-Ampullen, sowie einem Druckmeßgerät (Baratron), an eine Standardvakuum Apparatur angeschlossen (siehe Abb. 5.4).

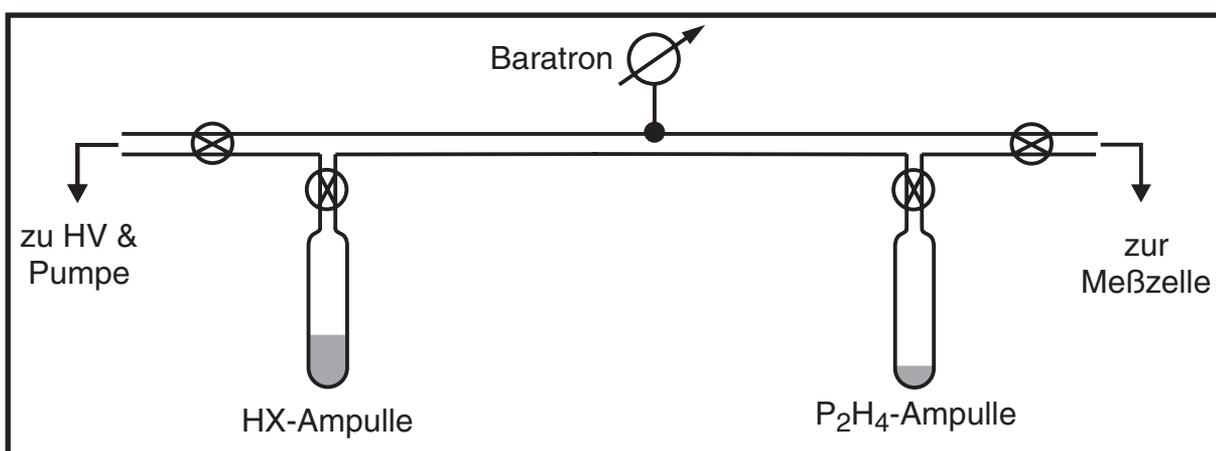


Abb. 5.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Darstellung von PH_2Br und PH_2I .

Evakuiert wurde die Zelle mittels einer Drehschieberpumpe. Vor Beginn der Messung wurde das unter LN_2 gelagerte P_2H_4 auf -78 °C erwärmt, durch wiederholtes kurzzeitiges Abpumpen der Gasphase von gebildetem PH_3 befreit und dann auf -50 °C temperiert. Dann wurden 2 hPa P_2H_4 in die evakuierte Zelle entspannt, das Leitungssystem durch Abpumpen von P_2H_4 -Resten befreit und mit dem auf -78 °C gekühlten Halogenwasserstoff ein Druck im Leitungssystem eingestellt, der dem gewünschten Druck in der Zelle entspricht. Durch Öffnen des Hahns zur Zelle wurde die so abgemessene Menge HX in die Zelle entspannt. Der resultierende Gesamtdruck in der Zelle wurde mit Hilfe eines am Zellausgang angeschlossenen Baratrons überprüft.

Die Optimierung der Mischungsverhältnisse und des Gesamtdrucks erfolgte anhand der $\omega(\text{HPX}) (\nu_3)$ Schwingung bei ca. 750 cm^{-1} (PH_2I) bzw. 812 cm^{-1} (PH_2Br). Vorgelegt wurden jeweils 2 hPa P_2H_4 . Für die Reaktion von P_2H_4 mit HI erwies sich ein Überschuß an HI (2:1) als günstig, um den vollständigen Abbau des Diphosphans zu

ermöglichen. Im Falle der Reaktion von P_2H_4 mit HBr war ein deutlich größerer Überschuß des Halogenwasserstoffes (5:1) notwendig um – nach einigen Minuten – ein Verschwinden der P_2H_4 -Absorptionen zu erreichen.

Abb. 5.5 zeigt im Vergleich die hochaufgelösten Spektren von P_2H_4 und der Produkte der Reaktionen von P_2H_4 mit HBr bzw. HI . Deutlich ist die, im Vergleich zu PH_2I , geringe Intensität der ν_3 Bande von PH_2Br zu erkennen. Ihr *P*-Zweig wird von intensiven P_2H_4 -Absorptionen überlagert. Da die Intensität der P_2H_4 -Banden im Verlauf der Reaktion ständig abnimmt, können zu einem späteren Zeitpunkt Spektren von PH_2Br in Gegenwart von nur geringen Mengen P_2H_4 aufgenommen werden. Wahrscheinlich wurden auch bei früheren, niedrigaufgelösten IR-Experimenten [57, 73] die Banden von PH_2Br von den intensiven Banden des P_2H_4 verdeckt, so daß der IR-spektroskopische Beweis für die Existenz von PH_2Br nicht gelang und erstmals mit Hilfe der MMW-Spektroskopie geführt wurde [36]. Ferner sind auch Überlagerungen des *R*-Zweiges der ν_3 Bande von PH_2Br mit einzelnen PH_3 -Linien zu erkennen, die aber bei der Rotationsanalyse kein unüberwindbares Hindernis darstellen. Details zur Spektrenaufnahme (wie Bereich, Auflösung, Detektor, etc.) finden sich in Kapitel 4.3.

Nach einigen Umsätzen bildete sich, besonders an der Einlaßseite der Zelle, ein gelblicher Belag aus phosphorreichen Hydriden, der am Ende der Messungen auf eine Dicke von einigen Millimetern angewachsen war. Wie in [86] berichtet, beschleunigen diese Zersetzungsprodukte den weiteren Zerfall von Diphosphan. Auch auf die Bildung der Halogenphosphane scheinen diese Polyphosphane einen Einfluß zu haben. So verlief die Reaktion von P_2H_4 mit HBr in einer saubereren Zelle zunächst deutlich langsamer; erst nachdem einige Umsätze durchgeführt worden waren, stellte sich der in Abb. 5.2 wiedergegebene Reaktionsverlauf ein.

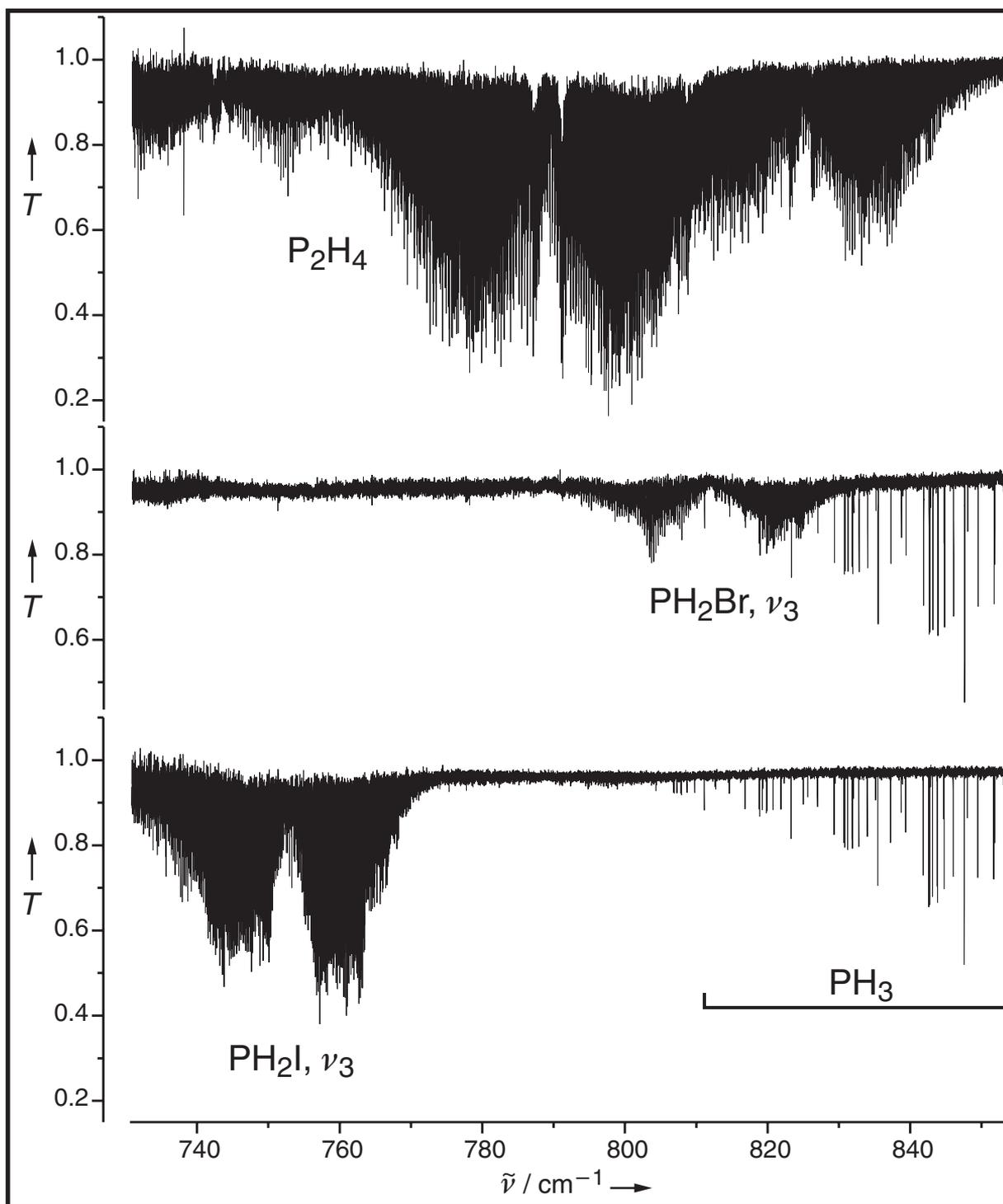


Abb. 5.5: Übersichtsspektren ($1/\text{MOPD}: 5.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) im Bereich von $730\text{--}855 \text{ cm}^{-1}$; Linien von PH_3 sind im unteren Teil gekennzeichnet.

Oben: 2 hPa P_2H_4 .

Mitte: Produkte der Gasphasenreaktion von 2 hPa P_2H_4 mit 10 hPa HBr .

Unten: Produkte der Gasphasenreaktion von 2 hPa P_2H_4 mit 4 hPa HI .

5.3 Chalkogenohalogenphosphane

Oxofluorphan (F-P=O) und Thiofluorphan (F-P=S) werden als Derivate der Phosphenigsäure²⁴⁾ (HO-P=O) in der Literatur auch als Phosphenigsäure- bzw. Thiophosphenigsäurehalogenide bezeichnet (nach CAS: Oxofluorphosphin bzw. Thiooxofluorphosphin). Als dreiatomige, gewinkelte Moleküle mit 18 Valenzelektronen sind FPO und FPS valenzisoelektronisch zu dem gut charakterisierten, stabilen SO_2 und weniger stabilen Verbindungen wie SiF_2 und NSF. Angesichts der über die isoelektronischen Moleküle vorliegenden substantiellen spektroskopischen, strukturellen und moleküldynamischen Daten sind die Kenntnisse über die Chalkogenofluorphosphane spärlich, obwohl Verbindungen mit Phosphor in niedriger Koordinationszahl ($\sigma^2, \lambda^3\text{-P}$)²⁵⁾ von aktuellem Interesse sind [88]. Anders als die weit verbreiteten ($\sigma^4, \lambda^5\text{-P}$) koordinierten Phosphorverbindungen ($\text{R}_3\text{P=X}$) weisen erstere echte Phosphor-Chalkogen Doppelbindungen unter ausschließlicher Beteiligung von *p*-Orbitalen auf. Bislang sind alle Versuche fehlgeschlagen Thiophosphane vom Typ RP=S durch sperrige Substituenten kinetisch zu stabilisieren, um sie strukturell zu untersuchen [88, 89].

Die Chalkogenohalogenphosphane sind wie die freie Phosphenigsäure kurzlebige, reaktive Hochtemperaturmoleküle, die in kondensierter Phase nicht isoliert werden können. In den 80iger Jahren wurden Strukturen und spektroskopische Parameter einiger dieser Moleküle mit *ab initio* Methoden auf dem SCF-Level, unter teilweiser Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, berechnet [90]. Phosphenigsäure HO-P=O [91], die Oxohalogenphosphane FPO [90], ClPO [92-94], BrPO [94] wie auch ihre Thioderivate FPS [95], ClPS [96] und BrPS [97], wurden durch Matrix-IR (siehe Tab. 5.2) und teilweise auch durch Massen- (siehe [42] für einen Überblick) und Photoelektronenspektroskopie [98, 99] zweifelsfrei nachgewiesen.

²⁴⁾ Engl.: phosphinous acid. Der letzten IUPAC-Empfehlung [87] folgend, werden die Einwortnamen der Oxo- und abgeleiteter Säuren verwendet.

²⁵⁾ σ bezeichnet die Koordinationszahl, λ die Zahl der bindenden Elektronenpaare („Bindigkeit“).

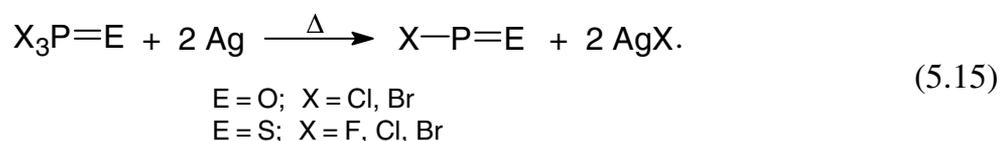
Tab. 5.2: Matrix-IR Wellenzahlen (cm^{-1}) der Oxo- und Thiohalogenphosphane X-P=E ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) [42]. Relative Intensitäten für FPO und FPS in Klammern.

Molekül	$\nu(\text{P=E})$	$\nu(\text{P-X})$	$\delta(\text{E-P-X})$
FPO	1292.2 (0.7)	811.4 (1.0)	416.0
CIPO	1257.7	489.4	308.0
BrPO	1253.0	407.1	253.7
FPS	720.2 (0.2)	791.4 (1.0)	313.6
CIPS	716.1	462.4	229.0
BrPS	712.1	372.1	184.5

HOPO wurde erstmals in einer Matrix IR-spektroskopisch nachgewiesen [91], die durch Reaktion einer PH_3/Ar Mischung mit den Produkten einer MW-Entladung in O_2 bei Raumtemperatur erhalten wurde:

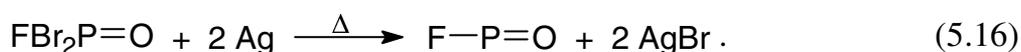


Kürzlich gelang Davies et al. im Rahmen einer TDL²⁶⁾-Untersuchung [100] der Nachweis von HOPO in der Gasphase durch Reaktion der Produkte einer H_2/O_2 -Entladung mit weißem Phosphordampf. Zur Darstellung der Oxo- bzw. Thiohalogenphosphane diente darüber hinaus bislang fast ausschließlich die reduktive, partielle Dehalogenierung der entsprechenden Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylhalogenide ($\text{X}_3\text{P=E}$ $\text{E} = \text{O}, \text{S}$) mit elementarem Silber bei hohen Temperaturen:

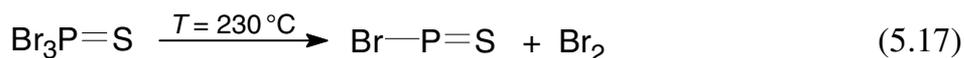


²⁶⁾ Tunable Diode Laser (abstimmbarer Diodenlaser).

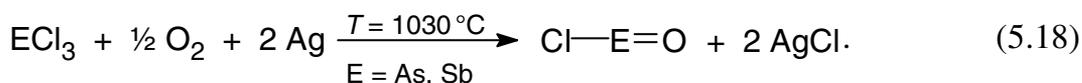
Allgemein wurde bei Temperaturen zwischen 730 und 1030 °C und Drucken um 10 Pa in einer modifizierten Kundsens-Zelle gearbeitet [42]. Im Falle von $\text{Br}_3\text{P}=\text{S}$ erwies sich eine Temperatur von 530 °C als ausreichend [97]. Versuche mit Al und Mg als Reduktionsmittel schlugen fehl, da es hierbei ausschließlich zur Bildung der Metalloxide und PX_3 kam [42]. Auch bei der entsprechenden Reaktion der Thiophosphorylhalogenide bildeten sich mit PX_3 und Ag_2S nur die Produkte der unerwünschten Nebenreaktion (höhere Stabilität von Ag_2S im Vergleich zu Ag_2O). Bei dem Versuch der Dehalogenierung von $\text{F}_3\text{P}=\text{O}$ mit Silber wurde, aufgrund der hohen Stabilität der PF-Bindung, keine Bildung von FPO beobachtet. Letzteres konnte aber durch das analoge Verfahren, ausgehend von $\text{FBr}_2\text{P}=\text{O}$, dargestellt werden [90]:



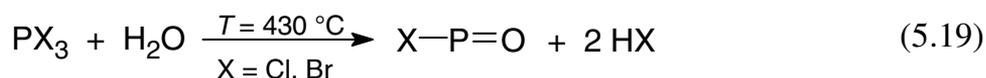
Auch FPS wurde ausgehend von $\text{FBr}_2\text{P}=\text{S}$ analog (5.16) dargestellt [95]. Weiterhin werden in einem Review-Artikel [42] noch andere, leicht abgewandelte Methoden zur Darstellung einiger Chalkogenohalogenphosphane erwähnt. Darunter sind die Thermolyse von Thiophosphorylbromid ohne Silber als Reduktionsmittel:



und im Falle der Arsen- und Antimonderivate²⁷⁾ die Reaktion von Mischungen aus Trihalogenverbindung/Sauerstoff mit Silber:

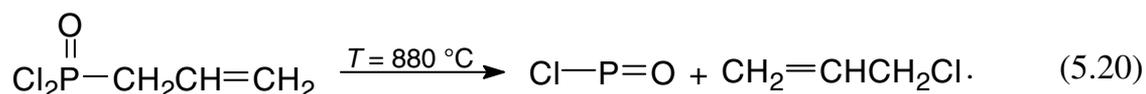


Zur Darstellung von ClPO bzw. BrPO wurden zwei weitere Methoden vorgestellt. Dies sind die partielle Hydrolyse der Phosphortrihalogenide bei hohen Temperaturen:

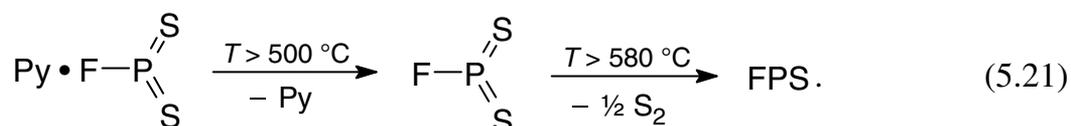


²⁷⁾ As und Sb bilden keine stabilen Oxotrihalogenide.

und die Thermolyse von Allyl-phosphorylchlorid unter Abspaltung von Allylchlorid (3-Chlor-1-propen):



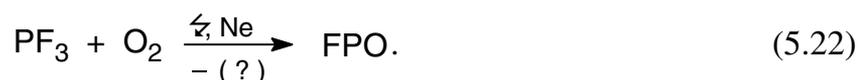
Die reduktive Dehalogenierung der Phosphorylhalogenide mit Silber nach (5.15) bzw. (5.16) wurde dabei von Binnewies und Schnöckel [42] als die einfachste und beste Methode zur Generierung der Oxo- bzw. Thiohalogenphosphane herausgehoben. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle auch das von Bock et al. im Rahmen einer Photoelektronenstudie [99] an FPS_2 und FPS entwickelte Verfahren erwähnt. Dabei wurde FPS neben FPS_2 durch Thermolyse eines Adduktes aus Pyridin und FPS_2 unter Abspaltung von Pyridin und Schwefel erhalten:



Aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte wurde FPS dabei durch Vergleich mit einem unveröffentlichten, mit Hilfe von Reaktion (5.16) gewonnenen Spektrum identifiziert.

5.3.1 Neuere Untersuchungen an XPO und XPS in der Gasphase

Nach den grundlegenden Arbeiten von Schnöckel et al. vergingen mehr als zehn Jahre, bis die ersten Rotations- bzw. Rotations-Schwingungs-Spektren der Oxo- bzw. Thiohalogenphosphane in der Gasphase aufgenommen wurden. So gelang erst vor kurzem die Aufnahme eines FTMW-Spektrums im Bereich von 4-26 GHz von FPO [101], das durch gepulste elektrische Entladung eines Gemisches von PF_3 , O_2 und Neon erhalten wurde:



Die beobachtete Spin-Rotations-Hyperfeinaufspaltung der gemessenen Rotationslinien ($J'' \leq 4$, $K_a'' \leq 1$) wurde analysiert und die Grundzustands-Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 sowie die r_0 Struktur für die Sauerstoffisotopomere FP^{16}O und FP^{18}O bestimmt. Von den quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten konnte jedoch nur δ_J bestimmt werden, während die anderen auf den Werten eines harmonischen Kraftfeldes festgehalten wurden. Die analoge Untersuchung von ClPO [102] ermöglichte die Bestimmung der Rotationskonstanten einschließlich quartischer Zentrifugaldehnungskonstanten, der Cl Quadrupol- und Hyperfeinkopplungs-Konstanten sowie der Molekülstruktur.

Etwa zur gleichen Zeit gelang Davies et al. die Untersuchung der ν_1 (ν_{PO}) Streckschwingung von ClPO [103] und BrPO [104] nahe 1260 cm^{-1} mit Hilfe der empfindlichen TDL-Spektroskopie. Die Autoren benutzten die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit P_4 und Chlor ($\text{P}_4 + \text{O} + \text{Cl}_2$) bzw. mit den entsprechenden Phosphortrihalogeniden ($\text{O} + \text{PX}_3$) analog (5.22) in einem Strömungssystem. Sauerstoffatome wurden durch Mikrowellen-Entladung einer Mischung von 5 % O_2 in Ar bei 2450 MHz erzeugt. Die Rotationskonstanten, einige Zentrifugaldehnungskonstanten sowie die exakten Bandenzentren konnten bestimmt werden. Die experimentell ermittelten spektroskopischen Konstanten weisen zu den mit $\text{DFT}^{28)}$ -Methoden berechneten eine gute Übereinstimmung auf. Die erhaltenen Bandenzentren zeigen eine realistischen Verschiebung zu den Matrixwerten (vgl. Tab. 5.2). Weiterhin beweisen die beobachtete Isotopieverschiebung $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$, sowie die ausgezeichnete Übereinstimmung der aus der TDL-Untersuchung an ClPO [103] resultierenden Grundzustands-Rotationsparameter mit denen der unabhängigen MW-Untersuchung [102] die Korrektheit dieser Studien. Dies verdient aufgrund zweier kurz zuvor veröffentlichter Arbeiten von Allaf und Boustani zur niedrig aufgelösten IR-Spektroskopie an FPO/ClPO [105] und BrPO/IPO [106], begleitet von *ab initio* Rechnungen auf SCF- und MP2-Level, eine besondere Hervorhebung. In diesen Arbeiten wurde zunächst POCl_3 bzw. POBr_3 über heißes Silber geleitet. Die dabei intermediär gebildeten Oxohalogenphosphane ClPO bzw. BrPO wurden angeblich durch Überleiten über die entsprechenden Salze (NaF , KBr , KI) bei erhöhten Temperaturen unter Halogenaustausch in FPO , BrPO bzw. IPO überführt. So soll FPO durch Überleiten von ClPO über NaF bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ [105] und

²⁸⁾ Density Functional Theorie (Theorie der Dichtefunktionalen).

BrPO analog durch Überleiten von ClPO über KBr bei 690 °C [106] gebildet worden sein. IPO soll gar durch zwei hintereinander folgende Halogenaustauschreaktionen erhalten worden sein: Zunächst Bildung von BrPO aus ClPO (siehe oben), und dessen nachfolgende Reaktion mit KI bei 505 °C. Reaktionen dieses Typs erfordern eine unerwartet lange Lebensdauer der instabilen Zwischenstufen ClPO und BrPO. Ferner sind die zugeordneten ν_{PO} Streckschwingungsfrequenzen (mit Ausnahme von IPO, über das keine anderen experimentellen Daten vorliegen) unvereinbar mit den Werten der TDL-Untersuchungen, den Matrix-IR Werten als auch den in dieser Arbeit erhaltenen Werten (siehe Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Gegenüberstellung einiger experimenteller Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der Oxohalogenphosphate aus niedrigaufgelösten (4 cm^{-1}) IR-Untersuchungen [105, 106] mit den Matrix-IR Daten und den durch Rotationsanalyse hochaufgelöster Spektren erhaltenen Werten (in Klammern eine Standardabweichung).

Mol. / Bande	Lit. [105, 106]	Matrix-IR ^a	rotationsaufgelöstes IR
$\nu(\text{PO})$	1357.2	1292.2	1297.537196(61) ^b
FPO $\nu(\text{PF})$	821.5	811.4	819.56965(10) ^b
$\delta(\text{FPO})$	420	416.0	$\approx 412^{\text{b,c}}$
ClPO $\nu(\text{PO})$	1272.8	1257.7	1263.00700(22) ^d
$\nu(\text{PCl})$	491.6	489.4	—
BrPO $\nu(\text{PO})$	1268.1	1253.0	1257.83 ^e
$\nu(\text{PBr})$	408.2	407.1	—

^a Lit. [42]. ^b Diese Arbeit (siehe Kapitel 7.2.3). ^c Aus Rotations-Schwingungsanalyse abgeschätzt, nicht direkt beobachtet; *ab initio* Wert: 411 cm^{-1} .

^d TDL-Untersuchung, Lit. [103]. ^e Gemittelter Wert der Isotopomere $^{79}\text{BrPO}$ ($1257.84392(23) \text{ cm}^{-1}$) und $^{81}\text{BrPO}$ ($1257.81779(28) \text{ cm}^{-1}$) aus TDL-Untersuchung, Lit. [104].

Weiterhin sei an dieser Stelle angemerkt, daß es sich bei dem in Abb. 2 in Lit. [105] abgebildeten Spektrum der Vorstufe POCl_3 in Wirklichkeit um das Spektrum von Hexamethyldisiloxan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ [107] handelt, welches vermutlich durch thermischen Ab-

bau von Siliconfett gebildet wurde. Zusammenfassend lassen die aufgeführten Befunde nur den Schluß zu, daß den Autoren der angeführte experimentelle Nachweis der Oxohalogenphosphane nicht gelang.

5.4 Synthesen von FPO und FPS

5.4.1 IR-spektroskopischer Nachweis von FPO durch Reaktion von $\text{FBr}_2\text{P}=\text{O}$ mit Ag

In Analogie zu den Arbeiten von Schnöckel et al. lag es zunächst nahe, den Nachweis von FPO in der Gasphase ebenfalls durch reduktive Dehalogenierung von $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2$ nach (5.16) zu versuchen. Aufgrund der vermuteten Kurzlebigkeit der Oxofluorophosphane kam dazu nur ein Strömungssystem, verbunden mit einer möglichst großen optischen Weglänge, in Frage. Dazu wurde ein Experiment in einer Multireflexionszelle vom White-Typ (siehe Kapitel 4.2, S. 60) mit einer Basislänge von 20 cm und einer optischen Weglänge von 560 cm durchgeführt. In einen Seitenarm der Zelle wurde ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 5 mm so eingeführt, daß dessen Auslaß nicht mehr als 5 cm vom IR-Strahlengang entfernt war (siehe Abb. 4.4, S. 61). Das Quarzrohr wurde auf den letzten 5 cm elektrisch beheizt und ebenfalls auf dieser Strecke locker mit Silberwolle gefüllt. Das ganze System wurde über eine LN_2 Kühlfalle mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe evakuiert und die Silberwolle auf 900 °C erhitzt. Sodann wurde ein Argonstrom über das auf 25 °C temperierte, flüssige $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2$ geführt und dieses Gasgemisch in das Quarzrohr durch die erhitzte Silberwolle geleitet. Über ein Nadelventil in der Gaszuleitung wurde während des Experimentes ein Druck von 10 Pa in der Zelle eingestellt. Das unter diesen Bedingungen erhaltene IR-Spektrum ist in Abb. 5.6 wiedergegeben. Deutlich sind zwei schwache Absorptionen von FPO bei 1297.5 (ν_1) und 819.6 (ν_2) cm^{-1} zu erkennen. Beide zeigen bei einer Auflösung von 0.08 cm^{-1} eine rotationsaufgelöste *PQR*-Struktur einer Parallelbande (*a*-Typ Bande) eines asymmetrischen Kreiselmoleküls nahe der *prolate*-Grenze. Die beobachteten Bandenlagen, die Bandenkonturen als auch das relative Intensitätsverhältnis ($\nu_2:\nu_1 \approx 2:1$, vgl. Tab. 5.2) zeigen deutlich, daß es sich bei den be-

obachteten Absorptionen tatsächlich um FPO handelt. Dominiert wird das Spektrum jedoch durch die beiden sehr starken Absorptionen von nicht umgesetztem P(O)FBr_2 bei 880 und 1322 cm^{-1} , die in Abb. 5.6 mit einem Stern markiert sind. Weitere Absorptionen wurden nicht beobachtet. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Moleküle in der Zelle sowie eines vergleichbaren Übergangsmoments der PF-Valenzschwingungen in PF_3 und FPO kann durch Vergleich der Intensität der ν_2 ($\nu(\text{PF})$) Bande von FPO mit der ν_1 Bande aus PF_3 -Referenzspektren die Teilchendichte von FPO in der Zelle größenordnungsmäßig zu $3 \times 10^{13}\text{ Moleküle cm}^{-3}$ abgeschätzt werden [48].

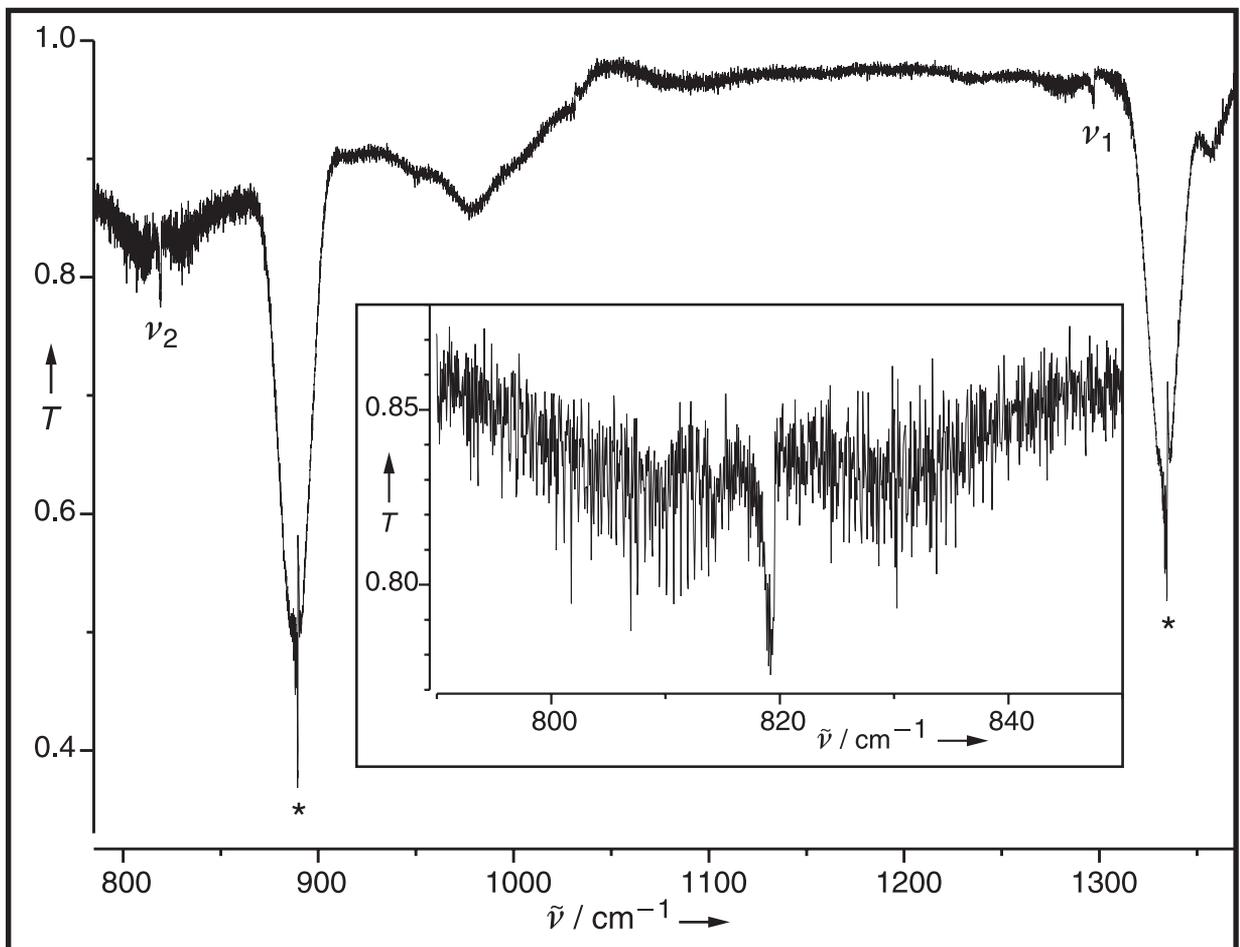


Abb. 5.6: IR-Spektrum (Auflösung: 0.08 cm^{-1}) im Bereich von $750\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ der beim Überleiten von $\text{P(O)FBr}_2/\text{Ar}$ über Silberwolle bei 900 °C erhaltenen Produkte. Die Q -Zweige der ν_1 und ν_2 Banden von FPO sind markiert; die nicht rotationsaufgelösten Absorptionen von P(O)FBr_2 sind durch einen Stern gekennzeichnet. Der Ausschnitt gibt die ν_2 Bande von FPO vergrößert wieder.

Trotz des letztlich erfolgreichen Nachweises von FPO durch Reaktion von $P(O)FBr_2$ mit Silber erwies sich diese Methode schon bei den ersten Experimenten aus einer Vielzahl von Gründen zur Aufnahme rotationsaufgelöster Spektren als ungeeignet:

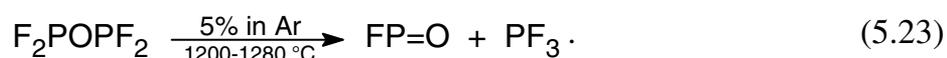
- Die heterogene Reaktion von $P(O)FBr_2$ -Dampf in Ar mit fester Silberwolle ist nur schlecht reproduzierbar. So erwies sich z.B. die Packungsdichte der Silberwolle im Quarzrohr als ein wesentliches Kriterium für den Erfolg des Experimentes.
- Aufgrund des begrenzten Vorrats an Silberwolle im Quarzrohr ist das Verfahren diskontinuierlich. Bei den benötigten Strömungsraten war der vorgelegte Silbervorrat bereits nach zwei Minuten erschöpft und mußte aufwendig erneuert werden (Abkühlen des Ofens, Belüften der Zelle, etc.).
- Da bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von Silber ($962\text{ }^\circ\text{C}$) gearbeitet wurde, läßt sich der Massenfluß und damit der bei der Reaktion erzielbare Umsatz nicht weiter steigern. Bei den dazu notwendigen höheren Temperaturen schmilzt das Silber und wird durch den Gasstrom in die Zelle „gespült“. Auch die alternativ vorstellbaren Methoden: Verwendung größerer Rohrquerschnitte, Überleiten über flüssiges Silber oder Verlängerung des Ofens scheinen wenig erfolgversprechend.
- Das bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende, zunächst gasförmige, Silberbromid schlägt sich unmittelbar an den kalten Teilen der Zelle (Spiegel, Glaswände, etc.) nieder. So war selbst bei der mittleren Auflösung von 0.08 cm^{-1} und der damit einhergehenden kurzen Scandauer (4 s scan^{-1}), nur die Aufnahme von acht Scans möglich (Abb. 5.6). Anschließend war die Reflektivität der goldbeschichteten Spiegel der White Zelle durch abgeschiedene AgBr-Schichten soweit herabgesetzt, daß sie ersetzt werden mußten. Versuche AgBr durch Kondensation an einen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten, unmittelbar hinter dem Ofen angeflanschten Kühlfinger abzutrennen, waren nicht erfolgreich. Zwar konnte auf diese Weise die Kontamination der Spiegel durch AgBr verhindert werden, jedoch war auch das Zielmolekül nicht mehr nachweisbar, was als weiteres Indiz für die vermutete Kurzlebigkeit von FPO herangezogen werden kann.

Zusammengefaßt ist mit Hilfe der Reaktion von $P(O)FBr_2$ mit heißem Silber (5.16) zwar ein direkter Nachweis von FPO in der Gasphase durch Aufnahme eines IR-Spektrums bei mittlerer Auflösung gelungen, gleichzeitig erwies sich die Methode aber zur Aufnahme hochaufgelöster IR-Spektren und weiterer Untersuchungen als ungeeignet. Auch die anderen, eingangs erwähnten, Darstellungsmethoden (5.18) – (5.21) scheinen ungeeignet, um dieses Ziel zu erreichen, da sie nicht ergiebig genug sind und/oder

zu viele störende Nebenprodukte liefern. Eine elektrische Entladung nach (5.22) scheidet aufgrund ihrer geringen Selektivität (Bildung von PO, PF sowie weiterer Fragmente durch hochenergetische Stöße) und die dadurch erzielbaren niedrigen Konzentrationen der Zielmoleküle für die, verglichen mit der TDL- oder FTMW-Spektroskopie, relativ unempfindlichen FTIR-Spektroskopie aus. Zudem läßt sich diese Methode nicht ohne weiteres auf die Schwefelverbindung übertragen. Aufgrund der dargelegten Problematik mußte ein anderer Zugang zu den instabilen Chalkogenofluorosphanen gesucht werden. Dies gelang durch Blitzthermolyse der entsprechenden μ -Chalkogeno-bisdifluorophane, $F_2P-E-PF_2$ ($E = O, S$).

5.4.2 Blitzthermolyse der μ -Chalkogeno-bisdifluorophane: Ein neuer, selektiver Zugang zu FPO und FPS

Kürzlich gelang in unserer Arbeitsgruppe die Bildung von $F_2Si=S$ durch Thermolyse von $F_3SiSSiF_3$ unter Eliminierung von SiF_4 [108]. Die analoge Eliminierung von PF_3 aus μ -Oxo-bisdifluorophan, F_2POPF_2 , unter Bildung von Oxofluorophan, $FP=O$, nach (5.23) schien ebenfalls erfolgversprechend. Tatsächlich liefert die Blitzthermolyse eines Gasgemisches von 5 Vol% F_2POPF_2 in Argon bei Temperaturen von 1200-1280 °C neben dem Eliminierungsprodukt PF_3 selektiv das gewünschte Oxofluorophan [48]:



Damit stand ein neuer Zugang zur Darstellung von kurzlebigen FPO zur Verfügung der alle, für eine IR-spektroskopische Charakterisierung notwendigen, Anforderungen in beinahe idealer Weise erfüllt und der heterogenen Reaktion von $P(O)FBr_2$ mit Ag (vgl. Kapitel 5.4.1, S. 88) überlegen ist. Die Reaktion verläuft selektiv ohne störende Nebenprodukte, homogen in der Gasphase und bei geeigneten Bedingungen (Ofentemperatur, Strömungsgeschwindigkeit, etc.) auch annähernd quantitativ. Die gasförmige Vorstufe kann in einfacher, gut reproduzierbarer Weise zugeführt werden und die Thermolyse über einen beliebig langen Zeitraum aufrecht erhalten werden. Ferner ist Reak-

tion (5.23) direkt auf die analoge Schwefelverbindung, F_2PSPF_2 mit Bildung von $FP=S$ übertragbar [47], so daß sich allgemein folgender Reaktionsablauf postulieren läßt:

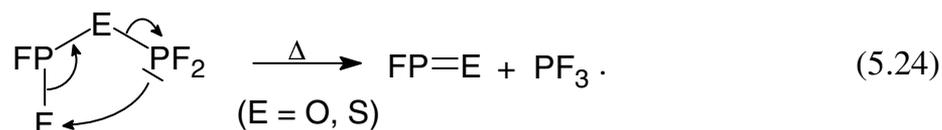


Abb. 5.7 zeigt die erhaltenen hochaufgelösten ($1/\text{MOPD}: 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) FTIR-Übersichtsspektren der durch Reaktion (5.24) in einem Strömungssystem gebildeten Produkte. Die ν_1 Banden (a -Typ mit PQR -Struktur) und ν_2 Banden von FPO (oben) und FPS (unten) sind deutlich zu erkennen und markiert.

Die Spektren werden durch die breiten Absorptionen der nicht vollständig thermolytierten Vorstufen F_2POPF_2 bzw. F_2PSPF_2 dominiert. Da diese Banden aber nicht rotationsaufgelöst sind, erschweren sie die Rotationsanalyse der Banden der Zielmoleküle nicht. Weiterhin sind die intensiven Banden ($\nu_2 + \nu_4$, ν_3 und ν_1) von PF_3 [109] zu erkennen. Weitere Absorptionen wurden nicht beobachtet. Die beiden in Abb. 5.7 wiedergegebenen Spektren wurden in unterschiedlichen Multireflexionszellen, bei verschiedenen Strömungsraten und Ofentemperaturen aufgenommen. Die Intensitäten der FPO- und FPS-Banden (siehe Kapitel 3.2) können daher in den beiden abgebildeten Spektren nicht direkt miteinander verglichen werden.

Durch Zersetzung der intermediär gebildeten Zielmoleküle, FPO bzw. FPS, entstehen hinter dem Ofenauslaß farblose Schichten der Zerfallsprodukte (siehe Abb. 5.8), die sich an der Luft langsam gelb-orange verfärben. Im Gegensatz zur Dehalogenierung von $P(O)FBr_2$ mit Silber entstehen Ablagerungen hierbei aber nur durch Folgereaktionen der Zielmoleküle und nicht durch Verdampfen unerwünschter Nebenprodukte wie $AgBr$.

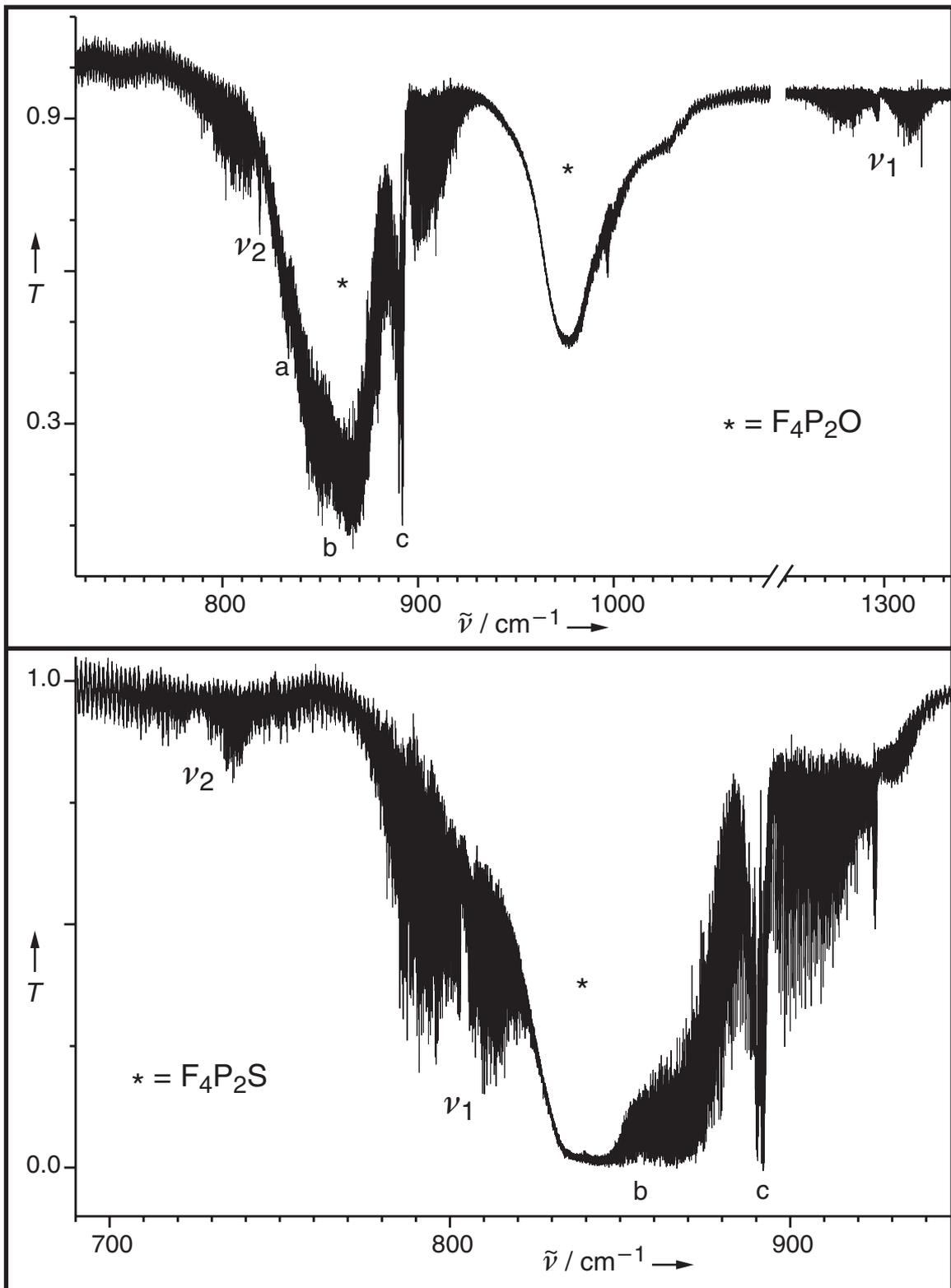


Abb. 5.7: Übersichtsspektren der Pyrolyseprodukte von 5 % $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ ($650\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$, oben) und 2.5 % $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$ ($680\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$, unten) in Argon. Die Zentren der rotationsaufgelösten Banden ν_1 und ν_2 von FPO und FPS sind gekennzeichnet. Die (nicht aufgelösten) Absorptionen der unvollständig thermolysierten Vorstufen sind durch einen Stern, Banden des Nebenproduktes PF_3 mit a ($\nu_2 + \nu_4$), b (ν_3) und c (ν_1) markiert.

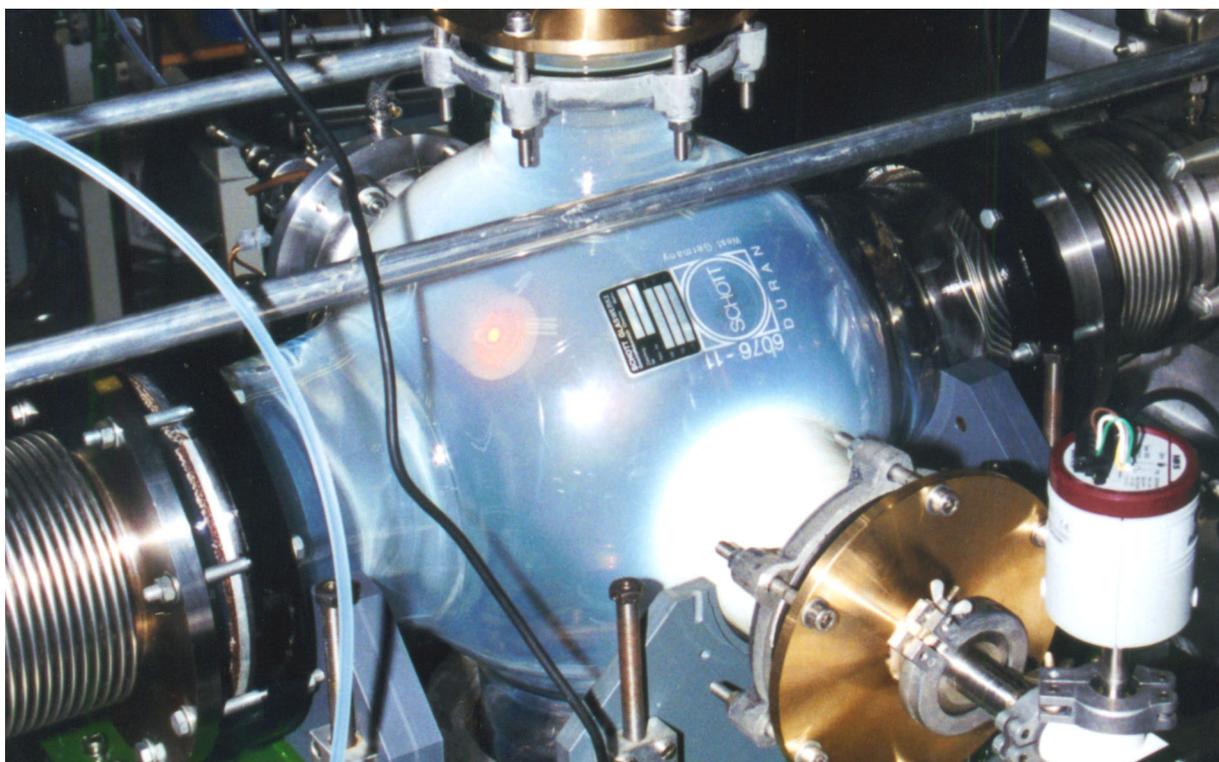


Abb. 5.8: Abbildung des verwendeten Versuchsaufbaus. Die durch Folgereaktion der Zielmoleküle am Glaskörper der Kugelzelle (siehe Kapitel 4.2) abgeschiedenen Produkte sind, besonders gegenüber dem Ofenauslaß (hinterer Bildteil), deutlich zu erkennen.

5.4.2.1 Durchführung und Optimierung der Thermolyse

Die durchgeführten Thermolyse-Experimente an gasförmigen Mischungen der μ -Chalkogeno-bisdifluorphosphate in einem Inertgas, bieten ein weitreichendes Optimierungspotential. Aufgrund der Kurzlebigkeit der Verbindungen kommen nur die Reaktion selbst bzw. der Nachweis im Strömungssystem als Kriterium in Frage. Dabei kann eine Vielzahl an experimentellen Parametern verändert werden, um die Effektivität der Thermolyse, die erzielbare Teilchendichte (und damit auch die stoß-abhängige Lebensdauer) sowie die Verweildauer der gebildeten Moleküle im IR-Strahlengang zu beeinflussen. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden die gasförmigen Vorstufen in großen Glasampullen mit Young-Hahn ($V \approx 3$ l) vorgelegt und mit Argon auf einen Gesamtdruck von 2 bar aufgefüllt. Im Falle der Schwefel-Vorstufe, mit ihrem relativ hohen Siedepunkt (≈ 43 °C, siehe Kapitel 5.5.4), tritt beim Auffüllen mit

Inertgas partielle Kondensation von F_2PSPF_2 auf, so daß anschließend ein Durchmischen notwendig ist, um kondensierte Anteile zurück in die Gasphase zu überführen und Homogenität zu gewährleisten²⁹⁾. Durch parallele Verwendung mehrerer Ampullen läßt sich der Gasvorrat fast beliebig vergrößern und auch bei großem Durchsatz ausreichend lange Meßzeiten erreichen. Um definierte und konstante Flußraten zu erhalten, wurde das Gasgemisch über einen (auf N_2 kalibrierten) Massenflußregler³⁰⁾ (MFC) in den Ofen geleitet. Die Flußraten wurden zusätzlich durch Verfolgung der Druckabnahme in den Vorratsbehältern pro Zeiteinheit bestimmt.

Da zu Beginn der Untersuchung noch keine Erkenntnisse bezüglich der erforderlichen experimentellen Bedingungen vorlagen, wurde bei konstanter Pumpleistung und Flußrate zunächst die Ofentemperatur mit dem Ziel einer effektiven Thermolyse der Vorstufen optimiert. Die Kontrolle erfolgte anhand der Intensitätsabnahme der Absorptionen der Vorstufen sowie der Zunahme der PF_3 -Absorptionen in den simultan aufgenommenen FTIR-Spektren. Die Intensität der Banden der Zielmoleküle läßt sich durch Vergrößerung der Flußrate und damit, bei konstanter Pumpleistung, des Absolutdrucks innerhalb der Zelle erhöhen. Der höhere Durchsatz erfordert wiederum, bei konstanter Ofenlänge, eine höhere Temperatur, um eine gleichbleibende Thermolyserate zu erzielen. Ziel des eigentlichen Optimierungsprozesses ist es, eine möglichst große Intensität der Banden der Zielmoleküle bei hoher Auflösung, gutem PF_3 /FPX-Verhältnis und akzeptablem Verbrauch der Vorstufen zu erreichen. Insgesamt steht dazu eine Vielzahl teilweise gekoppelter Parameter zur Verfügung, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz diskutiert werden.

- **Konzentration des Vorstufen/Inertgas-Gemisches:**
Um Stöße der gebildeten Zielmoleküle untereinander oder mit noch nicht thermolytiertem Edukt zu minimieren, sollte die Konzentration der Vorstufe möglichst klein sein. Andererseits muß sie aber hinreichend groß sein, um eine ausreichende Teilchenkonzentration der Zielmoleküle im IR-Strahlengang zu ermöglichen. Anders

²⁹⁾ z.B. durch einen in der Ampulle befindlichen Bausch Glaswolle und Schütteln. Ein einmal homogenisiertes Gasgemisch zeigt bei RT keine Tendenz zur Entmischung oder Kondensation.

³⁰⁾ **Mass Flow Controller** (Massenflußregler). Ein MFC mißt den Massenfluß über die Wärmeleitfähigkeit des Mediums und arbeitet deshalb abhängig von der Gasart. Alle in dieser Arbeit angegebenen Flüsse beziehen sich auf reinen Stickstoff als Referenzgas.

ausgedrückt gilt es, einen ausgewogenen Kompromiß zwischen Umsatz bei der Thermolyse und erzielbarer Teilchenkonzentration in der Zelle zu finden.

- Ofenlänge und Temperatur:

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein bereits gebildetes Zielmolekül einen reaktiven Stoß im Ofen erleidet, wächst mit zunehmender Teilchendichte (Druck) und zunehmender Verweildauer (abnehmender Strömungsgeschwindigkeit) im Ofen. Idealerweise sollte die Heizzone des Ofens so kurz wie möglich und die Temperatur hoch genug sein, um die Vorstufe innerhalb der kurzen Kontaktzeit weitgehend zu thermolysieren. In der Praxis stößt man dabei jedoch schnell an Materialgrenzen. Die maximale Arbeitstemperatur des verwendeten Keramikofens (Ta-Draht in Al_2O_3 -Matrix) von ca. $1900\text{ }^\circ\text{C}$ wird durch den Schmelzpunkt von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2045\text{ }^\circ\text{C}$) begrenzt. Bei einer Länge der Heizzone von $\approx 4\text{ cm}$ sowie den verwendeten Strömungsraten erlaubte diese Temperatur nur eine unvollständige Zersetzung der Vorstufe (siehe Abb. 5.7, S. 91).

- Massenfluß/Pumpleitung:

Pumpleistung und Massenfluß bestimmen den Absolutdruck im Ofen und in der Zelle (und damit auch die stoßzahlabhängige Lebensdauer der Moleküle in der Zelle) und deren Verweildauer im IR-Strahlengang. Ein schneller Austausch des Gasvolumens (bei im zeitlichen Mittel konstantem Druck) wirkt sich positiv auf das Verhältnis des stabilen Nebenproduktes PF_3 zum instabilen Zielmolekül aus; allerdings auf Kosten eines größeren Materialverbrauchs. Der Massenfluß muß im Einzelfall auf die verwendete Thermolysevorrichtung, das Zellenvolumen und die im Experiment erreichbare Nachweisgrenze (Absorptionsstrecke) abgestimmt werden. Da sich die Pumpleistung sehr leicht durch ein Drosselventil reduzieren, aber nur durch Wechsel des Pumpsystems vergrößern läßt, ist ein möglichst leistungsfähiges Pumpsystem von Vorteil.

Die aufgeführten Zusammenhänge sollen, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, die experimentellen Optimierungsmöglichkeiten aufzeigen. Die teilweise recht komplizierten Wechselwirkungen führen dazu, daß der optimale Kompromiß für jedes Molekül und jeden Versuchsaufbau, im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten, neu gefunden werden muß. So konnten die ν_1 Banden von FPO und FPS jeweils im ersten Anlauf untersucht werden, während die ν_2 Banden, aus unterschiedlichen Gründen, erst in einem zweiten, verbesserten Experiment beobachtet werden konnten. Tab. 5.4 gibt die für die FTIR-Untersuchungen verwendeten experimentellen Parameter wieder. Bei allen Thermolyse-Experimenten kam jeweils Argon als Inertgas zum Ein-

satz. Bei den angegebenen Pumpleistungen handelt es sich um Herstellerangaben (Nennleistung), die aber nur innerhalb der jeweiligen Arbeitsbereiche erreicht werden. So reduziert sich die Saugleistung der verwendeten Turbomolekularpumpe bei einem Druck von 3 hPa fast auf die Saugleistung der Vorpumpe ($4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), während die Saugleistung der Rotationskolbenpumpe erst ab 80 hPa abfällt.

Tab. 5.4: Experimentelle Parameter der Thermolysereaktionen bei der Durchführung rotationsaufgelöster FTIR-Messungen an FPO und FPS, sowie Angabe der untersuchten Bande(n).

unters. Banden:	FPO FPS	ν_1 [48]	ν_1, ν_2 [40]	— ν_1 [47]	— ν_1, ν_2 [41]
Zellentyp ^a		Zylinder	Zylinder	Rohr	Kugel
$V_{\text{Zelle}} / \text{l}$		2.95	2.95	3.0	26.8
optische Weglänge / m		5.6	5.6	1.5	28.0
Pumpsystem		TMP ^b	RKP ^c	RKP ^c	RKP ^{c,d}
Flußrate / $\text{scm}^3 \text{ min}^{-1}$		350	300	905	2000
$p_{\text{tot}} / \text{Pa}$		300	75	70	250 ^e
Ofenlänge / cm		3	4	4	4
$T / ^\circ\text{C}$		1200 ^f	1280 ^f	1450 ^f	1850 ^g
$c_{\text{Vorstufe}} / \text{Vol}\%h$		5	5	5	2.5
Vorstufen- verbrauch / mmol min^{-1}		0.80	0.66	2.00	2.20

^a Details, siehe Kapitel 4.2.

^b **T**urbomolekular**p**umpe (Saugleistung = 170 l s^{-1} , s. Text).

^c **R**otations**k**olben**p**umpe (Saugleistung = $505 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

^d Pumpleistung wurde leicht gedrosselt.

^e Gesamtdruck aus 100 Pa Spiegelpülung + 150 Pa Gemisch (siehe Kapitel 4.2).

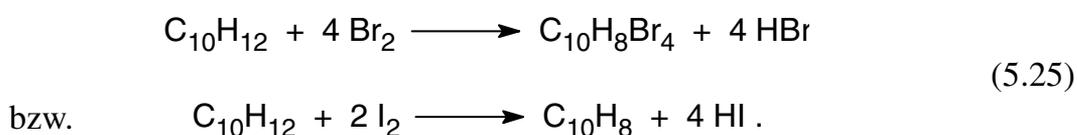
^f Ofenmaterial: Quarz. ^g Ofenmaterial: Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). ^h In Ar.

5.5 Darstellung der Vorstufen

5.5.1 Allgemeine Arbeitshinweise

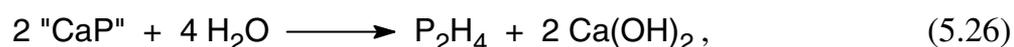
Flüchtige, luftempfindliche Ausgangssubstanzen wurden in herkömmlichen, fettfreien Vakuumapparaturen (Diffusionspumpenvakuum) aus DURAN[®]-Glas gehandhabt. Alle Umsetzungen wurden unter einer Ar bzw. N₂ Atmosphäre durchgeführt, verwendete Lösungsmittel absolutiert und mit Ar gesättigt. Beim Umgang mit halogenfreien oder metallierten Phosphanen wurde ausschließlich Lithelenfett [110] zur Abdichtung von Schliffverbindungen und Hähnen verwendet. Die Darstellung von P₂H₄ wurde aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit in einem abgedunkelten Abzug durchgeführt und das Produkt ausschließlich bei Temperaturen < 0 °C im Dunkeln bzw. in abgedunkelten Gefäßen gehandhabt. Destillationen leichtflüchtiger Verbindungen wie PF₂I und F₂POPF₂ wurden in einer Spaltrohrkolonne, die über einen Hochdruck-Destillationsaufsatz (mit Nadelventil und Baratron) an eine HV angeschlossen wurde, durchgeführt. Da auf der Hochdruckseite alle Verbindungen als PFA-Verschraubungen bzw. mit Glas/Metallübergängen auf Kleinflansche ausgeführt wurden, erlaubt das System Destillationen bei Drucken bis zu 2.5 bar. Aufgrund der guten Trennleistung und Steuerbarkeit wurde auch die Destillation von F₂PSPF₂ in dieser Apparatur durchgeführt. Zur Druckmessung in den Reaktionsgefäßen bzw. im Hochdruckteil des Destillationsaufsatzes diente aufgrund der Korrosivität der Chemikalien ein DI2000 Druckaufnehmer [110] mit Keramikmembran, ansonsten wurden Baratrons verwendet.

Brom- und Iodwasserstoff wurden nach Literaturverfahren [111] aus Tetralin (Tetrahydronaphthalin, C₁₀H₁₂) und elementaren Halogenen hergestellt:



5.5.2 Darstellung von Diphosphan

P_2H_4 wurde durch Hydrolyse von technischem Calciumphosphid (Ca_3P_2) mit sauerstofffreiem Wasser nach einem modifizierten Literaturverfahren von Baudler et al. [86] gewonnen³¹⁾:



Die Hydrolyse erfolgt dabei durch Zutropfen des Wassers auf vorgelegtes Phosphid³²⁾ unter Kühlung, reduziertem Druck und N_2 -Atmosphäre. Allgemein wird P_2H_4 bei der Hydrolyse von Metallphosphiden gebildet, die P—P Bindungen enthalten. Wie aus der idealisierten Gleichung (5.27) zu ersehen ist, führt die Hydrolyse von Calciumphosphid (Ca_3P_2) zu PH_3 , während Verunreinigungen an Calciummonophosphid („CaP“) bei der Hydrolyse Diphosphan bilden.

Handelsübliches Calciumphosphid soll als technisches Produkt „größere Anteile“ CaP enthalten [86]. Allerdings wurde in der Literatur schon frühzeitig festgestellt, daß die Beschaffenheit des verwendeten Calciumphosphids von wesentlicher Bedeutung für die Diphosphan Ausbeute ist [112]. Diese Aussage kann aufgrund der gewonnenen Erfahrungen mit neueren Lieferungen von Calciumphosphid nur bekräftigt werden. So lieferten die jüngsten Umsetzungen (mit „fabrikfrischem“ Calciumphosphid) lediglich große Mengen an PH_3 ohne nennenswerten Anteile an P_2H_4 , während das gleiche Verfahren mit älteren Chargen Calciumphosphid durchweg gute P_2H_4 -Ausbeuten lieferte³³⁾. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Diphosphan ein (unerwünschtes) Nebenprodukt bei der technischen Anwendung der Phosphide der Alkali- und Erd-

³¹⁾ Eine Beschreibung der verwendeten Apparatur findet sich in [77].

³²⁾ Bei umgekehrtem Vorgehen (Einwerfen des Phosphids in Wasser) und Reaktion unter Normaldruck soll die P_2H_4 -Ausbeute deutlich geringer ausfallen [86].

³³⁾ Kurioserweise lieferte der Umsatz von sehr altem, rotbraunen und staubigen Calciumphosphid, welches im Rahmen von Umbaumaßnahmen aufgefunden wurde, die einzige nennenswerte Menge an P_2H_4 , obwohl laut Literatur [86] Material gerade dieser Beschaffenheit weitgehend unbrauchbar sein sollte.

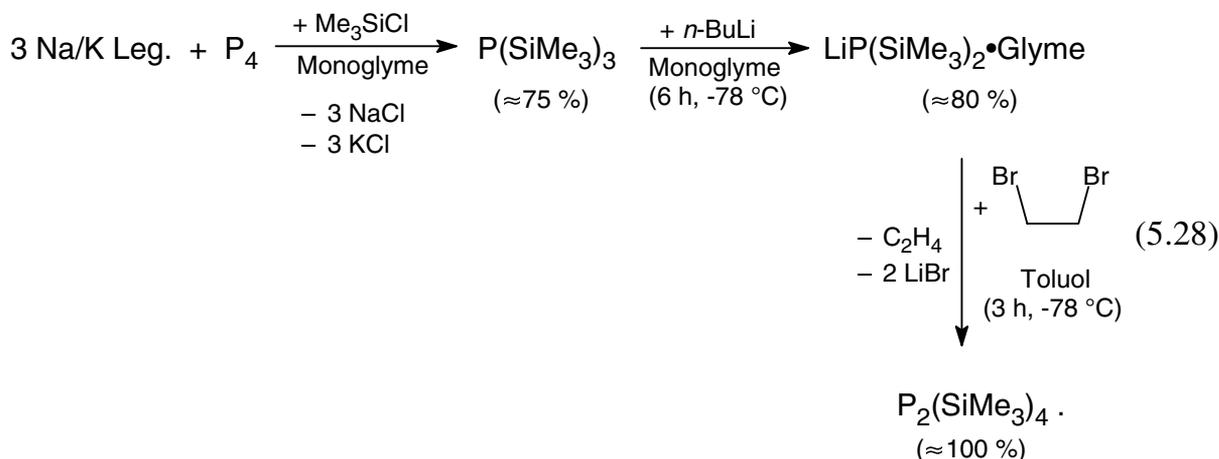
alkalimetalle darstellt [113] und deshalb Versuche, seitens der Hersteller den CaP-Anteil in technischem Calciumphosphid zu verringern, nachvollziehbar sind. Nachforschungen ergaben, daß die einzige deutsche Herstellerfirma (mit Sitz in Hannover) ihr Calciumphosphid seit „einigen Jahren“ nicht mehr selbst herstellt, sondern aus China importiert [114]. Ein geändertes Darstellungsverfahren könnte eine Erklärung für die veränderten Ausbeuten an P_2H_4 bei der Hydrolyse dieses Phosphids liefern.

Bezüglich der Eignung anderer Phosphide zur Gewinnung von Diphosphan, insbesondere von Aluminiumphosphid (AlP), findet man in der Literatur widersprüchliche Angaben. So soll die Hydrolyse von AlP reines, nicht selbstentzündliches PH_3 liefern [113]. Wird AlP dagegen aus den Elementen mit einem Phosphorüberschuß hergestellt, soll dessen Hydrolyse auch wechselnde Mengen an P_2H_4 liefern [115].

5.5.2.1 Versuche zur Reindarstellung von P_2H_4 durch Hydrolyse von $P_2(SiMe_3)_4$

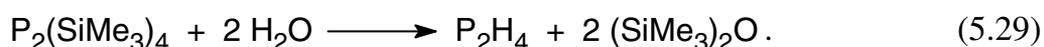
Aufgrund der schwierigen Beschaffung, den erwähnten Unwägbarkeiten als auch im Hinblick auf eine eventuell notwendige Darstellung von PD_2X durch Umsetzung von DX mit P_2D_4 ($X = Br, I$) wurde die Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)-diphosphan untersucht.

Das $P_2(SiMe_3)_4$ wurde nach folgender Reaktionssequenz hergestellt:



Tris(trimethylsilyl)-phosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, eine farblose Flüssigkeit, ist durch Umsetzung von weißem Phosphor mit Na/K Legierung und Trimethylchlorsilan in größeren Mengen zugänglich [116]. Durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium erhält man bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels kristallines Bis(trimethylsilyl)-lithiumphosphid, $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$, als Etherat [117]. Dessen Umsetzung mit 1,2-Dibromethan unter Ethenabspaltung liefert in fast quantitativer Ausbeute das gewünschte Tetrakis(trimethylsilyl)-diphosphan [118] als stabile, destillierbare Flüssigkeit (Sdp.: 93 °C, 0.1 hPa).

Wie erwartet lieferte die Umsetzung von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ mit sauerstofffreiem Wasser nach (5.29), neben dem entsprechenden Disiloxan und Spuren an PH_3 , Diphosphan:



Beim Eintropfen von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ in Wasser unter ständigem Rühren bei RT kühlt das Gemisch stark ab, so daß das Wasser im Reaktionskolben nach kurzer Zeit gefriert. Der Reaktionskolben wurde daher, im Gegensatz zur Calciumphosphidhydrolyse, im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Aufgrund der intensiven IR-Banden von $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$ ist das nach (5.29) erhaltene P_2H_4 /Disiloxan-Gemisch für spektroskopische Untersuchungen unbrauchbar³⁴⁾. Eine Trennung durch fraktionierte Kondensation erwies sich aufgrund der ähnlichen Siedepunkte der Komponenten³⁵⁾ als schwierig.

Da P_2H_4 zwischenzeitlich durch Umsatz von im Arbeitskreis vorhandenen, älteren Ca_3P_2 -Beständen in ausreichenden Mengen dargestellt werden konnte, wurde die Reindarstellung von P_2H_4 durch Hydrolyse von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ nicht weiter verfolgt. Als erfolgversprechende Alternative zur Hydrolyse von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ käme auch dessen Spaltung mit Phenolen oder besser Kresolen (evtl. gelöst in Diglyme) in Frage, da sich die dabei entstehenden schwerflüchtigen Siloxane leicht von P_2H_4 trennen lassen sollten.

³⁴⁾ Gleiches gilt für die ebenfalls durchgeführte Umsetzung von $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ mit HBr unter Bildung von Me_3SiBr und P_2H_4 . Letzteres sollte mit überschüssigem HBr nach (5.13) zu PH_2Br weiterreagieren, was aber aufgrund der intensiven Absorptionen des Nebenproduktes Me_3SiBr nicht beobachtet werden konnte.

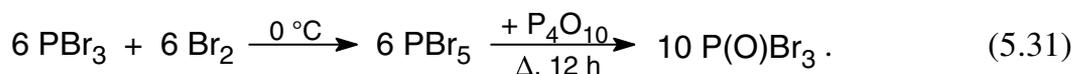
³⁵⁾ P_2H_4 : Schmp.: -99 °C, Sdp.: 63.5 °C (extrapoliert) [119]
 $(\text{SiMe}_3)_2\text{O}$: Schmp.: -59 °C, Sdp.: 99.5 °C [120]

5.5.3 Darstellung von P(O)FBr₂

Phosphoryldibrommonofluorid, P(O)FBr₂, wurde durch partielle Fluorierung von Phosphorylbromid, P(O)Br₃, neben P(O)F₃ und P(O)F₂Br, mit frisch sublimiertem Antimontrifluorid nach [121] hergestellt:



P(O)Br₃ wurde zunächst ausgehend von PBr₃ durch folgende Reaktionssequenz synthetisiert [122]:



Die Reaktionsfolge wird in Form einer „Eintopfreaktion“ ohne vorherige Isolierung des Phosphorpentabromids durchgeführt. Im Gegensatz zu der Literaturvorschrift [122] erscheint es jedoch angebracht, die Destillation von P(O)Br₃ (Sdp. 193 °C, Zers.) aus dem Reaktionsgemisch nicht bei Normaldruck, sondern in Form einer fraktionierten Vakuumdestillation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen nach einer modifizierten Vorschrift (siehe Kapitel 5.5.3.1) durchzuführen.

Die Fluorierung von P(O)Br₃ durch langsamen Zusatz von SbF₃ bei 60 °C unter reduziertem Druck (35-65 hPa) und nachfolgender Erhöhung der Temperatur auf ca. 100 °C nach (5.30) liefert neben P(O)F₃ auch P(O)FBr₂ und P(O)F₂Br [121]. Aus dem erhaltenen Produktgemisch, das aus 60 % P(O)F₃, 10 % P(O)F₂Br und 30 % P(O)FBr₂ bestand, konnten diese drei Bestandteile durch fraktionierte Destillation isoliert werden. Da für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nur P(O)FBr₂ benötigt wurde, stellte sich die Frage nach einer Optimierung der partiellen Fluorierung im Sinne einer Maximierung der Ausbeute am gewünschten Produkt. Zu diesem Zweck erweisen sich die Dampfdruckkurven der gebildeten Produkte sowie des Eduktes (siehe Abb. 5.9) als sehr hilfreich.

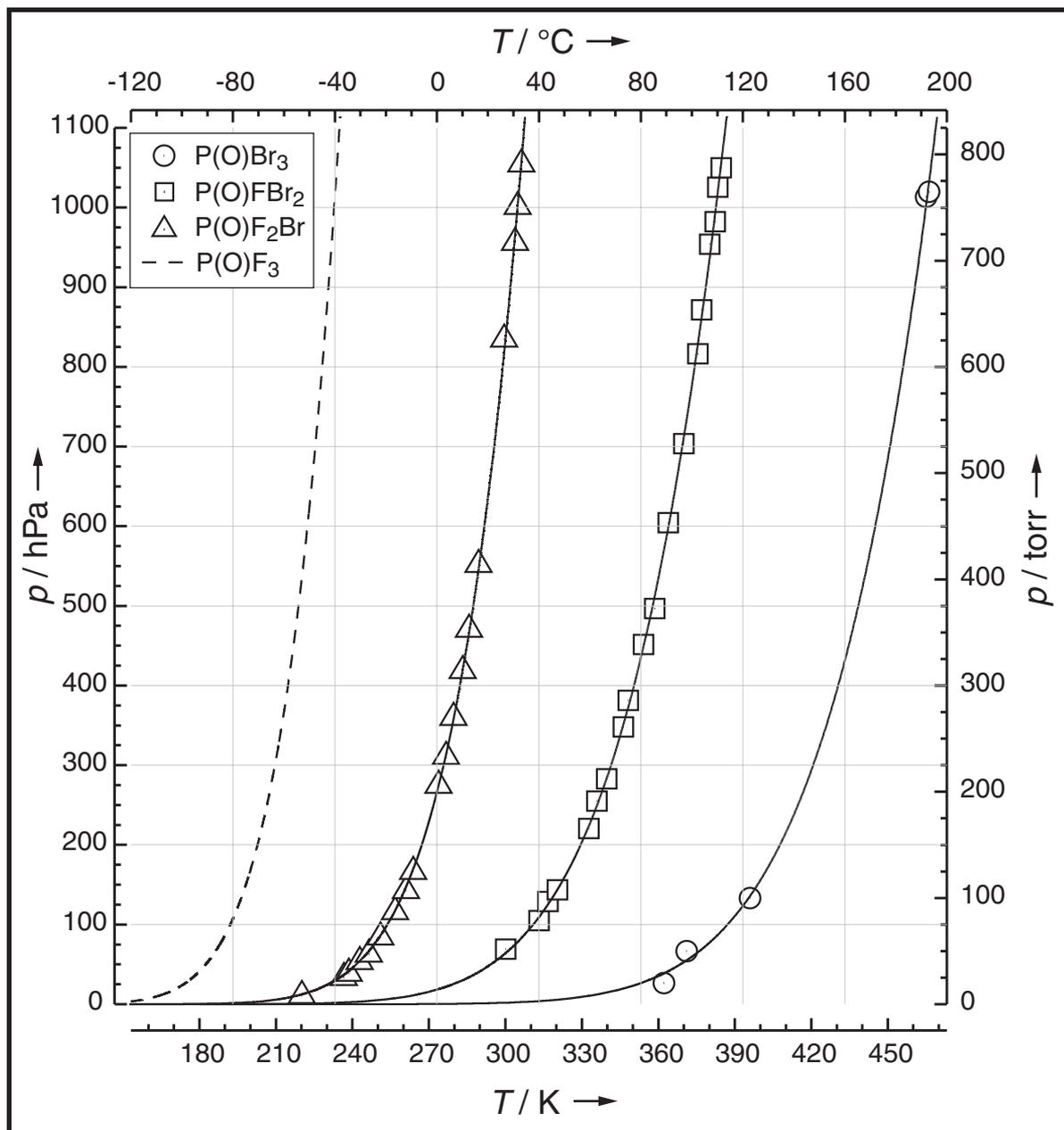


Abb. 5.9: Dampfdruckkurven der Phosphorylhalogenide $\text{P(O)Br}_3^{\text{a}}$, P(O)FBr_2 [121], $\text{P(O)F}_2\text{Br}$ [121] und P(O)F_3 [123]. Die umgerechneten Dampfdruckgleichungen (p/hPa , T/K) und Siedepunkte lauten:

$$\text{P(O)Br}_3: \lg(p) = (-2316.5 / T) + 7.98, \text{ Sdp.: } 192.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{P(O)FBr}_2: \lg(p) = (-1660.7 / T) + 7.34, \text{ Sdp.: } 110.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{P(O)F}_2\text{Br}: \lg(p) = (-1514.3 / T) + 7.97, \text{ Sdp.: } 30.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{P(O)F}_3: \lg(p) = (-1097.9 / T) + 7.71, \text{ Sdp.: } -39.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

^a Eine Dampfdruckkurve von P(O)Br_3 ist nicht bekannt; zur Bestimmung wurden vier einzelne Meßwerte drei verschiedenen Arbeiten entnommen, mit dem Wert dieser Arbeit ergänzt und gemeinsam gefittet.

5.5.3.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$

In einem 1 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer werden 250 ml (713 g, 2.64 mol) PBr_3 vorgelegt und der Tropftrichter mit 135 ml (422 g, 2.64 mol) Br_2 befüllt. Unter anfänglichem Rühren und Eisbadkühlung wird langsam Br_2 zugetropft, worauf sofort PBr_5 als gelber Feststoff ausfällt. Nach Zugabe von 100 ml Br_2 wird das Eisbad durch ein Wasserbad ersetzt, das nach beendeter Zugabe (ca. 2.5 h) entfernt wird. Die erhaltene feste, gelblich-braune Masse wird zerkleinert, anschließend 145 g (0.51 mol) frisches P_4O_{10} zugegeben und die Masse gut durchmischt. Mit aufgesetztem Rückflußkühler wird der Reaktionskolben innerhalb von 4 h langsam auf 100 °C erhitzt (Rühren falls möglich) und über Nacht auf dieser Temperatur gehalten, wobei sich das Gemisch (durch Bildung von $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$) verflüssigt. Der Rückflußkühler wird gegen eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne mit Destillationsbrücke ausgetauscht und der Kolben zunächst unter Normaldruck (N_2 Atmosphäre) weiter erhitzt, worauf bei einer Kopftemperatur von 58 °C zuerst überschüssiges Brom abdestilliert. Nach Anlegen eines Unterdrucks ($p \approx 150$ hPa) sublimiert dann zunächst nicht umgesetztes PBr_5 als gelber Feststoff über, bevor bei einer Kopftemperatur von 83-93 °C (137 hPa) leicht gelbliches PBr_3 vollständig abdestilliert wird. Aufgrund der Kontamination der Vigreux-Kolonne, der Destillationsbrücke und der Vorlagekolben mit festem PBr_5 wird die Destillation an dieser Stelle unterbrochen und die erwähnten Glasgeräte im N_2 -Gegenstrom durch saubere, gut ausgeheizte ersetzt. Nach Verwerfen eines Vorlaufs erhält man bei der weiteren Destillation³⁶⁾ $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ in Form farbloser, stark tränenreizen-der Kristalle, Sdp.: 98 °C (67 hPa), Schmp.: 56 °C.

Ausbeute: 568 g (2.04 mol) $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ (85 % bezogen auf eingesetztes PBr_3 , 45 % bezogen auf Gleichung (5.31)).

³⁶⁾ Da $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ als Feststoff in der Destillationsbrücke erstarrt, darf diese nicht gekühlt werden, sondern muß über den Schmelzpunkt von $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ hinaus erwärmt werden.

5.5.3.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2$

In einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke und Rührkern werden 259 g (0.9 mol) $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ vorgelegt. Um eine unerwünschte Mehrfachfluorierung weitgehend zu unterdrücken, werden Druck und Temperatur im Reaktionskolben ($T \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 100\text{-}200 \text{ hPa}$) so eingestellt, daß $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ gerade nicht überdestilliert (die gebildeten, leichter flüchtigen fluorierten Produkte dem Reaktionsgemisch aber möglichst schnell entzogen werden (vgl. Abb. 5.9, S. 101)). Über eine Dosiereinrichtung³⁷⁾ werden unter ständigem Rühren und Druckkontrolle innerhalb von 4 h 161.5 g (0.9 mol)³⁸⁾ frisch sublimiertes SbF_3 in kleinen Portionen zugegeben. Um den Druck innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten, wird evtl. gebildetes gasförmiges $\text{P}(\text{O})\text{F}_3$ in eine LN_2 Kühlfalle kondensiert. Das abdestillierte $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2/\text{P}(\text{O})\text{F}_2\text{Br}$ -Gemisch wird in einer mit Eis gekühlten Ampulle (mit Young-Hahn) aufgefangen und nach abgeschlossener SbF_3 -Zugabe durch Destillation bei Normaldruck getrennt. Dabei wird zunächst $\text{P}(\text{O})\text{F}_2\text{Br}$ als rötliche (durch Br_2 verunreinigte?) Flüssigkeit (Sdp.: $\approx 35 \text{ }^\circ\text{C}$), danach $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2$ als farblose Flüssigkeit bei einer Kopftemperatur von $111 \text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert.

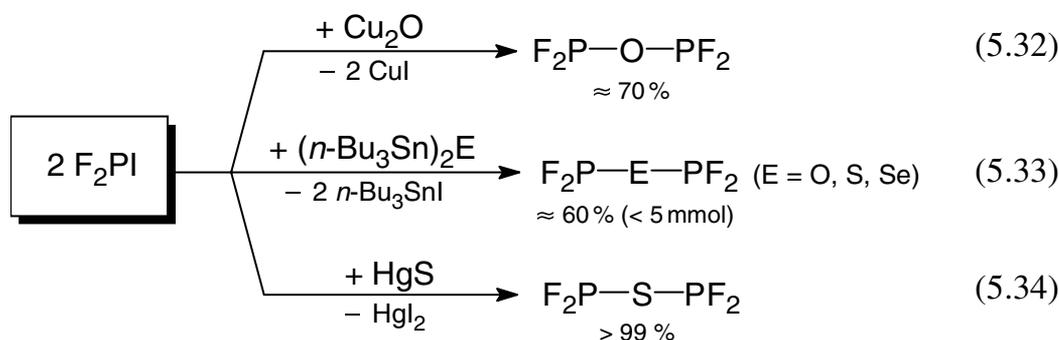
Ausbeute: 79.2 g (0.35 mol) $\text{P}(\text{O})\text{FBr}_2$ (39 % bezogen auf eingesetztes $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$). Die ^{19}F - und ^{31}P -Kernresonanzspektren sowie das Gasphasen IR-Spektrum des Produktes entsprachen denen der Literatur [124].

³⁷⁾ Ein 30 cm langer Luftkühler mit Normschliffen, auf dem (über ein flexibles PTFE-Verbindungsstück) der Vorratskolben mit SbF_3 befestigt wird und der das „Hochsieden“ des Eduktes und der flüssigen Produkte verhindert.

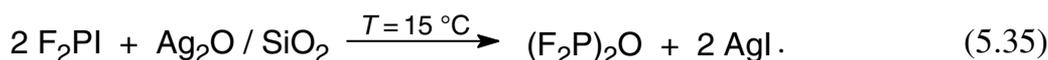
³⁸⁾ Um auch im Fall einer Mehrfachfluorierung vorgelegtes $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ vollständig umzusetzen, wurden SbF_3 und $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ nicht nach (5.30) im stöchiometrischen Verhältnis 1:3, sondern äquimolar (1:1) eingesetzt.

5.5.4 Synthese der Vorstufen $(F_2P)_2O$ und $(F_2P)_2S$

Der Schlüsselbaustein zur Synthese von μ -Oxo- bzw. μ -Thio-bis(difluorphosphan) ist das Difluormonoiodphosphan, PF_2I . Wie schon mit den Reaktionen (5.1)-(5.3) zum Ausdruck kam, ist PF_2I ein hervorragendes Reagenz zur Übertragung von PF_2 -Gruppen. Nach Rudolph et al. [56, 125] gelingt die Synthese von $(F_2P)_2O$ über eine Metathese-Reaktion durch Umsetzung von PF_2I mit Kupfer(I)-oxid (5.32) in Ausbeuten von bis zu 70 %. Zur Darstellung größerer Mengen $(F_2P)_2O$ favorisieren die Autoren jedoch die Umsetzung von PF_2Br mit Tri-*n*-butylzinnoxid (Bis-(tributylzinn)-oxid, $(n-Bu_3Sn)_2O$), mit einer Ausbeute von ca. 60 % [56].

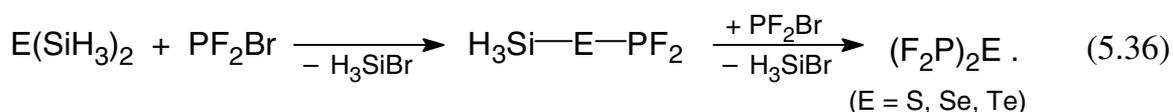


Die in der Literatur beschriebenen Ansatzgrößen und Gefäßvolumina sind so berechnet, daß der Druck (bei angenommener vollständiger Verdampfung des Eduktes) 1 atm nicht übersteigt. So wurden pro Ansatz nie mehr als 4.8 mmol (0.7 g), bei der Umsetzung nach (5.32) nur 0.8 mmol $(F_2P)_2O$ erhalten [56]. Durch Umsetzung von PF_2I mit Tributylzinnoxid (5.33) konnten die in [56] (für die analoge Reaktion von PF_2Br) angegebenen Ausbeuten bei gleicher Ansatzgröße verifiziert werden, jedoch sank die Ausbeute drastisch mit wachsender Ansatzgröße. Beim Umsatz von 10.8 g (55 mmol) PF_2I mit einer stöchiometrischen Menge Tributylzinnoxid betrug die Ausbeute z.B. nur noch 28 % (1.2 g) $(F_2P)_2O$. Zur Darstellung der zur Thermolyse in einem Flußsystem benötigten Mengen (≥ 10 g) an $(F_2P)_2O$ erwies sich Reaktion (5.33) daher als ungeeignet. Aufgrund der klaren Präferenz, mit der die Autoren Reaktion (5.33) gegenüber der Umsetzung mit Cu_2O (5.32) vorziehen [56, 126], wurde $(F_2P)_2O$ zunächst durch Umsetzung von PF_2I mit Silber(I)-oxid synthetisiert:



Beim Aufkondensieren von F_2PI auf Ag_2O und anschließende Erwärmung tritt unter starker Wärmeentwicklung ausschließlich Zersetzung unter Bildung von PF_3 ein. Reaktion (5.35) wurde deshalb durch langsames Durchleiten (7 g in 3 h) von gasförmigem PF_2I durch ein gekühltes 1:1 Gemisch von Silber(I)-oxid/Quarzsand realisiert. Nach Destillation betrug die Ausbeute an $(F_2P)_2O$ rund 50 %. Die Ausbeute dieser heterogenen Reaktion unterliegt jedoch großen Schwankungen. Neben dem gewünschten Reaktionsprodukt können auch größere Mengen des Zersetzungsproduktes PF_3 oder ein PF_2I /Produkt-Gemisch erhalten werden. In eigenen Versuchen erwies sich die Umsetzung von PF_2I mit Cu_2O nach (5.32) als ein leichter reproduzierbares Verfahren, bei dem $(F_2P)_2O$ in Mengen bis zu 5 g pro Ansatz und Ausbeuten von 66 % dargestellt wurde (siehe Kapitel 5.5.4.2, S. 110).

Die analoge Schwefelverbindung, das μ -Thio-bis(difluorphosphan), $(F_2P)_2S$, wurde erstmalig von Cavell et al. [127] erwähnt. In dieser Arbeit finden sich jedoch keinerlei Angaben zur Synthese der Verbindung. $(F_2P)_2S$ wurde von Bokkermann und Parry analog (5.33) durch Umsetzung von PF_2Br mit $(n-Bu_3Sn)_2S$ in Ausbeuten von 75 % dargestellt [126]. Die Umsetzung von PF_2I mit Cu_2S führte dagegen nicht zum gewünschten Produkt [126]. Das Selen-Derivat konnte analog im 2 mmol Maßstab durch Umsetzung von PF_2Br mit $(n-Bu_3Sn)_2Se^{39)}$ isoliert und charakterisiert werden [128]. Schließlich wurde über die Austauschreaktion von PF_2Br mit $S(SiH_3)_2$ bzw. $Se(SiH_3)_2$ berichtet [128, 129, 130], nach der ebenfalls das Selen-Derivat hergestellt werden konnte (5.36). Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (5.36) fällt jedoch in der Reihe $Te > Se > S > O$ stark ab, so daß der Umsatz bei der Schwefelverbindung nach einer Reaktionszeit von 22 h nur 40 % betrug [130].



Eigene Versuche zeigten, daß die Umsetzung von PF_2I mit Quecksilber(II)-sulfid nach (5.34) eine ergiebigere Synthese von $(F_2P)_2S$ darstellt. Diese Reaktion verläuft quantitativ und liefert auch bei großen Ansätzen Ausbeuten von über 99 % (siehe

³⁹⁾ Tri-*n*-butylzinnselelenid wurde durch Reaktion von Bu_3SnCl mit H_2Se unter Anwesenheit von NEt_3 hergestellt.

Kapitel 5.5.4.3, S. 118). Beim Versuch, $(F_2P)_2Se$ analog durch Reaktion von PF_2I mit $HgSe$ darzustellen, trat dagegen keine Reaktion ein.

Bei der Darstellung von $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$) ist, um gute Ausbeuten sicherzustellen, ein ausreichend großer Überschuß an Cu_2O bzw. HgS essentiell. Bei Anwesenheit von Restspuren an Wasser wurde die Bildung von $F_2P(E)H$ NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der in dieser Arbeit ermittelte Siedepunkt von $(F_2P)_2O$ liegt mit -15.8 °C geringfügig über dem Literaturwert von -18.3 °C [131]. Dagegen ist der Siedepunkt von $(F_2P)_2S$ mit 42.9 °C deutlich höher als der in der Literatur [126] angegebene Wert von 21 °C . Aufgrund der geringen Mengen an $(F_2P)_2O$ bzw. $(F_2P)_2S$, die in der Literatur dargestellt wurden, beschränkte sich die Reinigung auf eine fraktionierte Kondensation, bei der wahrscheinlich nicht alle Spuren von gelöstem PF_3 entfernt werden konnten. Eine systematische Bestimmung zu niedriger Siedepunkte in der Literatur erscheint daher nicht unwahrscheinlich, kann aber die hohe Abweichung des $(F_2P)_2S$ -Siedepunktes nicht erklären (Druckfehler?). Die hochreinen, destillierten Produkte zeigten im Gegensatz zu den Hinweisen der Literatur auch keinerlei Tendenz einer langsamen Zersetzung. So kann reines $(F_2P)_2S$ in abgeschmolzenen Glasampullen mehrere Monate bei RT ohne Anzeichen einer Zersetzung gelagert werden.

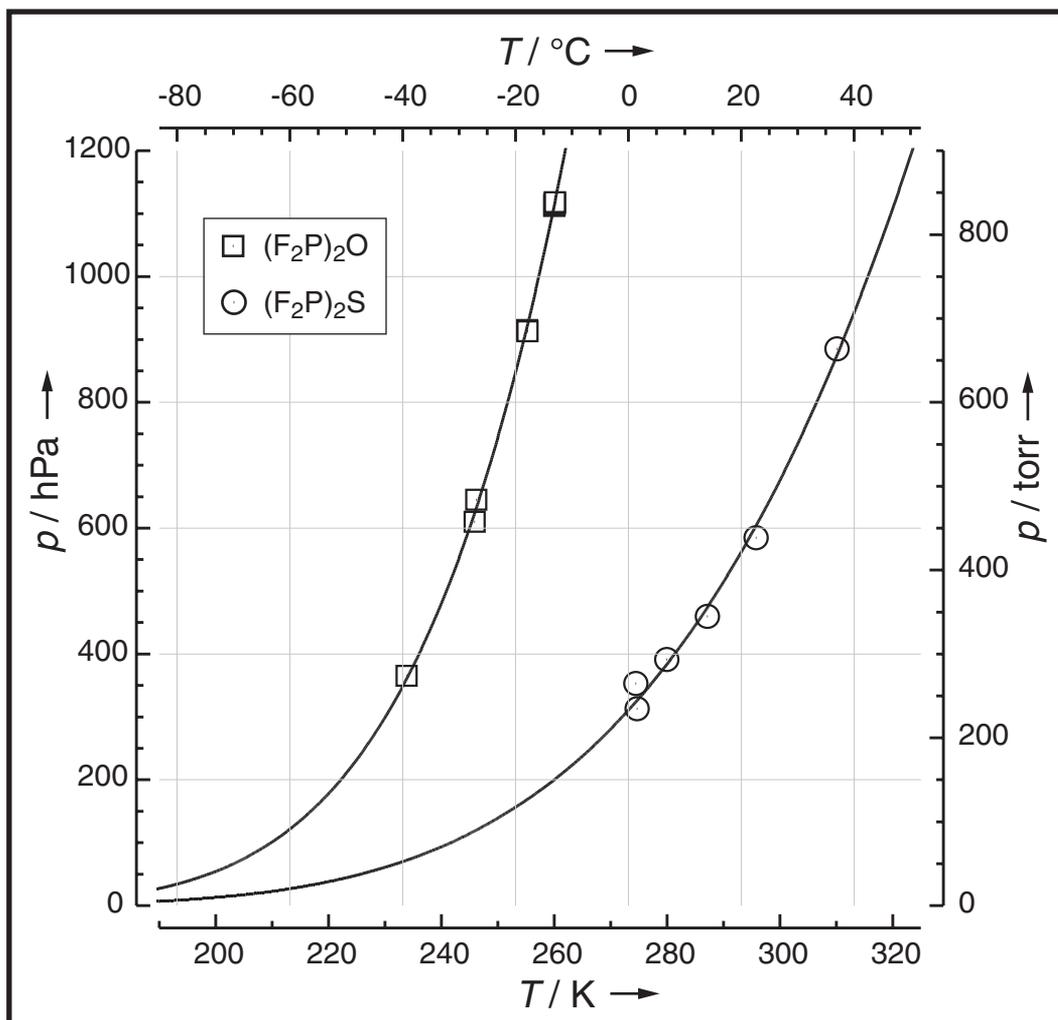
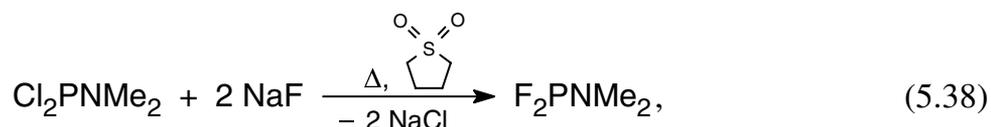
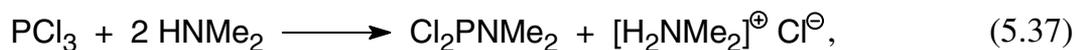


Abb. 5.10: Dampfdruckkurven von $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ und $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$. Die Dampfdruckgleichungen (p/hPa , T/K) und extrapolierten Siedepunkte lauten:
 $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$: $\lg(p) = (-1138.8 / T) + 7.43$, Sdp.: $-15.8\text{ }^\circ\text{C}$
 $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$: $\lg(p) = (-1031.6 / T) + 6.27$, Sdp.: $42.9\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Synthese des Difluoridphosphans, PF_2I , erfolgte nach bekannten Syntheserouten ausgehend von PCl_3 :





Dazu wird zunächst (Dimethylamino)dichlorphosphan durch stöchiometrischen Umsatz von PCl_3 mit Dimethylamin dargestellt (5.37) und im nächsten Schritt durch Fluorierung mit Natriumfluorid in Sulfolan (5.38) in das (Dimethylamino)difluorphosphan überführt [131]. PF_2I erhält man durch Reaktion von (Dimethylamino)difluorphosphan mit Iodwasserstoff (5.39) in der Gasphase [131]. Während Reaktionen (5.37) und (5.38) leicht in großem Maßstab durchgeführt werden können, bildet die in Lit. [131] beschriebene Umsetzung, bei der pro Ansatz nur 1 g PF_2I erhalten wurde, einen Engpaß bei der Synthese von PF_2I . Reaktion (5.39) wurde deshalb nach einer modifizierten Vorschrift (siehe Kapitel 5.5.4.1) durchgeführt, bei der insgesamt ca. 480 g (4.2 mol) F_2PNMe_2 mit 1.2 kg HI umgesetzt und 450 g PF_2I erhalten wurden.

5.5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PF₂I

Ein Reaktionskolben mit einem Volumen von 10 l wird in einem Abzug über ein Glasrohr (min. 8 mm Innendurchmesser) mit Young-Hahn (zum Abtrennen des Reaktionsvolumens) mit einer Standard Vakuumapparatur (HV) verbunden. Die HV sollte eine großvolumige Kühlfalle sowie mindestens zwei freie Anschlüsse besitzen. Um das in großen Mengen entstehende Ammoniumiodid teilweise zurückzuhalten, wird locker etwas Glaswolle in die Zuleitung zum Kolben sowie in die HV-Anschlüsse gegeben.

Nach Pumpen und Ausheizen der Apparatur werden in dem Kolbenvolumen 420-450 hPa HI abgemessen und in eine leere Glasampulle kondensiert. Anschließend werden 200 hPa des bei RT aufbewahrten F₂PNMe₂ in dem Kolben vorgelegt (oberhalb von 250 hPa kondensiert F₂PNMe₂). Gleichzeitig läßt man das abgemessene HI auftauen und entspannt es in den Reaktionskolben. Dabei tritt sofort Bildung eines gelblichen bis gelb-roten Nebels unter leichter Erwärmung des Kolbens ein. Man läßt die Mischung 10 min reagieren, kondensiert flüchtige Reaktionsprodukte in eine mit LN₂ gekühlte Falle.

Um eine Adsorption der flüchtigen Produkte an den, sich in großen Mengen auf den Wänden des Reaktionsvolumens abscheidenden, festen Ammoniumsalzen zu umgehen, hat es sich bewährt den Niederschlag im Ölpumpenvakuum durch Aufheizen aufzuschmelzen und am Kolbenboden zu sammeln. Das aus 15 Umsätzen erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Kondensation an einer HV mit drei Fallen (-78, -130, -196 °C) weitgehend von PF₃ (-196 °C) und mitgerissenem Ammoniumsalzen (-78 °C) abgetrennt. Um überschüssiges HI sowie Reste gelöster Ammoniumsalze zu entfernen, wird das in der -130 °C Falle gesammelte Rohprodukt zweimal destilliert (Sdp.: 15-17 °C / 630-690 hPa). Ausbeute: 181 g $\hat{=}$ 81 % bezogen auf eingesetztes F₂PNMe₂.

PF₂I ist eine farblose Flüssigkeit, die sich im flüssigen Zustand langsam zersetzt und in abgeschmolzenen Glasampullen unter LN₂ aufbewahrt wurde.

Dampfdruck (p /torr, T /K): $\lg(p) = -1514 / T + 7.93$, Sdp.: 26.7 °C, Schmp.: -93.5 °C [132]. Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR Spektren sowie das Gasphasen IR-Spektrum entsprechen denen der Literatur [132].

5.5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von F_2POPF_2

In einer dickwandigen Glasampulle ($V \approx 500$ ml, $\varnothing = 45$ mm) mit Young-Hahn werden 25 g (175 mmol) fein gepulvertes, rotes Kupfer(I)-oxid eingewogen und durch Heizen auf ca. 150 °C im Ölpumpenvakuum über mehrere Stunden von Restfeuchtigkeit befreit. Dann kondensiert man 35 g (179 mmol) PF_2I in die mit LN_2 gekühlte Ampulle und läßt das Gemisch langsam auf RT erwärmen, wobei der Inhalt gelegentlich intensiv geschüttelt wird. Um evtl. noch in der Gasphase befindliches PF_2I zu kondensieren, wird die Ampulle zweimal kurzzeitig auf -196 °C abgekühlt und anschließend langsam wieder unter gelegentlichem Schütteln auf RT erwärmt. Ein sichtbares Zeichen der Reaktion ist die Bildung von hellbraunem CuI . Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt nicht auf. Nach insgesamt 20 min Reaktionszeit werden die flüchtigen Produkte in eine mit LN_2 gekühlte Kühlfalle kondensiert. Um das Produkt vollständig zu überführen, ist eine Erwärmung des Reaktionsgefäßes auf ca. 150 °C im Ölpumpenvakuum notwendig.

Das erhaltene Rohprodukt enthält etwas PF_3 , das bei einer anschließenden Destillation der vereinigten Produkte aus mehreren Umsätzen abgetrennt wird. Hierbei wird zunächst PF_3 bei einer Kopftemperatur der Kolonne von -25 °C unter langsamem Auftauen der Vorlage auf RT abgezogen ($p > 1000$ hPa). Das Produkt destilliert bei einem Druck von 695 - 700 hPa und einer Temperatur von -25 °C als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute: 9.3 g (60.4 mmol) $\hat{=}$ 68 % bezogen auf eingesetztes PF_2I .

Die Reinheit des Produktes wurde anhand der ^{19}F -, ^{31}P -NMR sowie der Gasphasen IR-Spektren überprüft. Auf die komplexen NMR-Spektren höherer Ordnung sowie die Schwingungsspektren der Verbindungen $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$) wird im folgenden Exkurs gesondert eingegangen.

Exkurs: Kernresonanz- und Schwingungsspektren von $(F_2P)_2O$ und $(F_2P)_2S$

Die Struktur von $(F_2P)_2O$ war Gegenstand zweier Elektronenbeugungs-Untersuchungen. Zunächst wurden die Daten unter der Annahme, daß ein einziges Konformer mit C_1 -Symmetrie vorliegt, interpretiert [133], während in der zweiten Untersuchung [134] eine Mischung von vier Konformeren mit C_{2v} , C_2 , C_s und C_1 -Symmetrie in Erwägung gezogen wurde. In beiden Untersuchungen wurde eine deutlich kürzere P–O Bindung (1.631 Å [134], 1.598 Å [133]) gefunden, als man aufgrund der kovalenten Radien (mit Elektronegativitäts-Korrektur: 1.71 Å) erwartet hätte. Der POP-Winkel wurde zu ca. 140° bestimmt. Bei einer analogen Untersuchung an $(F_2P)_2S$ [129], wurde die P–S Bindungslänge zu 2.132 Å, der PSP-Winkel zu 100.2° bestimmt. Hierbei wurde eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie (verdecktes, (*eclipsed*) Konformer) und großen Amplituden (22.3°) der PF_2 -Torsionsschwingungen als Modell zugrunde gelegt.

Die Konformation der Verbindungen ist besonders mit Blick auf die NMR-Spektren von Interesse. In $(F_2P)_2O$ beträgt die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante 4 Hz [130, 135] und ist temperaturunabhängig [125, 129, 135]. Dagegen ist die analoge $^2J_{PP}$ -Kopplung im $(F_2P)_2S$ wesentlich größer und ungewöhnlich stark temperaturabhängig. Sie ändert ihren Wert linear von +274 Hz bei 31 °C auf +393 Hz bei –120 °C. Eine Lösung von $(F_2P)_2S$ in $CFCl_3$ zeigte keine nennenswerte Konzentrations-Abhängigkeit der $^2J_{PP}$ -Kopplung, so daß intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt werden können [135]. Die Interpretation dieser Befunde wird in der Literatur kontrovers und im Ergebnis unbefriedigend geführt.

Es wird angenommen, daß die Orientierung der PF_2 -Gruppen mit den Kopplungskonstanten der beiden P-Kerne in den ^{31}P -NMR korreliert [129, 130]. Die starke Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante wird auf die Torsionsschwingung zurückgeführt, deren Amplitude (und Besetzung) mit steigender Temperatur wächst und die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der P-Atome verringert. Die Beugungsdaten erlauben im Fall der Verbindungen $(F_2P)_2E$ (E = O, S, Se) keine Aussage über eine bevorzugte Konformation.

Bei eigenen Berechnungen mit dem *ab initio* Programm PC-Gamess [136, 137] auf MP2/TZV-Niveau konvergiert eine Geometrieoptimierung (C_1 -Symmetrie in internen Koordinaten) an $(F_2P)_2O$, ausgehend vom verdeckten Konformer mit C_{2v} -Symmetrie (die freien Elektronenpaare der P-Atome stehen *syn* zueinander), zu einer Struktur mit C_2 -Symmetrie (siehe Abb. 5.11). Der Torsionswinkel der beiden PF_2 -Gruppen beträgt, bezogen auf das beschriebene Bezugskonformer, 37°. Die weiteren Strukturdaten lauten (Bindungslängen in pm, Winkel in °):
 $r(PF) = 159.6$, $r(PO) = 164.2$, $\angle(POP) = 137.1$, $\angle(FPF) = 97.0$, $\angle(FPO) = 99.1$,
 $\angle(F'PO) = 100.2$.

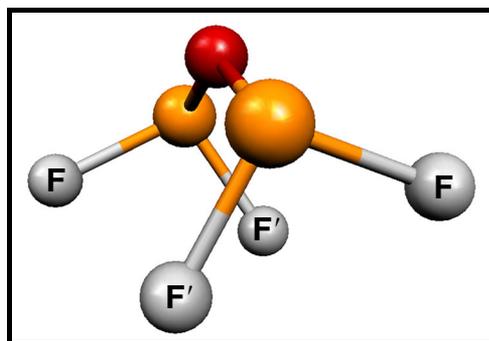


Abb. 5.11: *ab initio* Gleichgewichtsstruktur (s. Text) von $(F_2P)_2O$.

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR Spektren waren Gegenstand zweier Untersuchungen [130,135], bei denen neben dem Betrag auch das relative Vorzeichen der Kopplungskonstanten, als auch ihre Temperaturabhängigkeit, experimentell bestimmt wurden. Im Falle von $(F_2P)_2S$ konnten alle sechs Kopplungskonstanten des $[[A]_2X]_2$ -Spinsystems bestimmt werden, während beim $(F_2P)_2O$ einige Kopplungskonstanten unbestimmt blieben. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der in dieser Arbeit bei RT aufgenommenen Spektren wurden mit dem Programm gNMR [138] ermittelt. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden aus der Literatur übernommen. Die ermittelten Parameter werden in Tab. 5.5 mit den Literaturwerten verglichen. Die Abbildungen 5.12 bzw. 5.13 zeigen einen Vergleich der experimentellen ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren von $(F_2P)_2O$ bzw. $(F_2P)_2S$ mit den simulierten Spektren, die mit den in Tab. 5.5 aufgeführten Parametern erzeugt wurden.

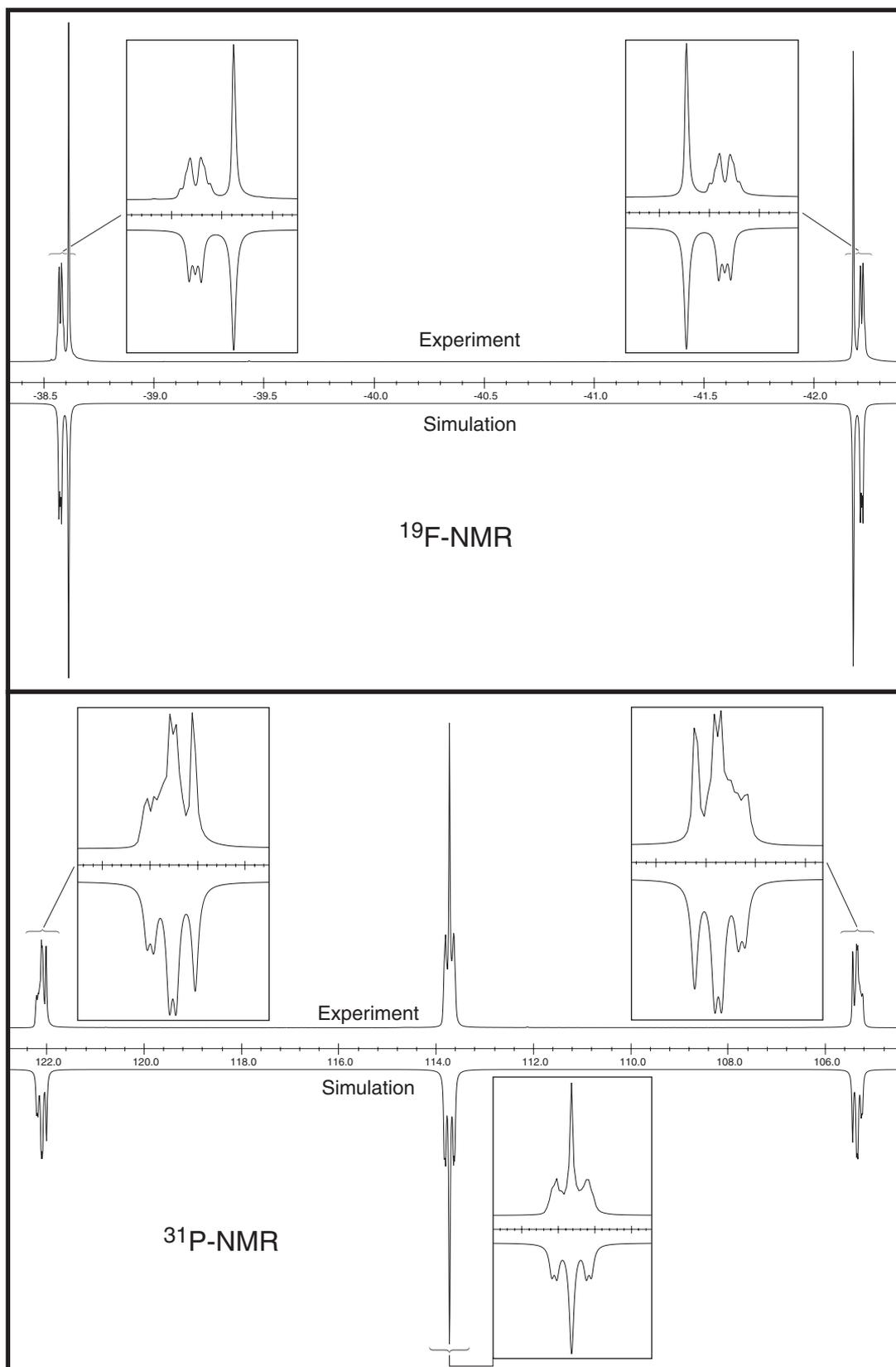


Abb. 5.12: ^{19}F - (obere Bildhälfte) und ^{31}P -NMR-Spektren (untere Bildhälfte) von $(F_2P)_2O$ in reiner Substanz bei RT. Die Simulationen mit den Parametern aus Tab. 5.5 sind nach unten gespiegelt wiedergegeben. Ausschnitte zeigen Vergrößerungen der jeweiligen Multipllett-Teilstrukturen.

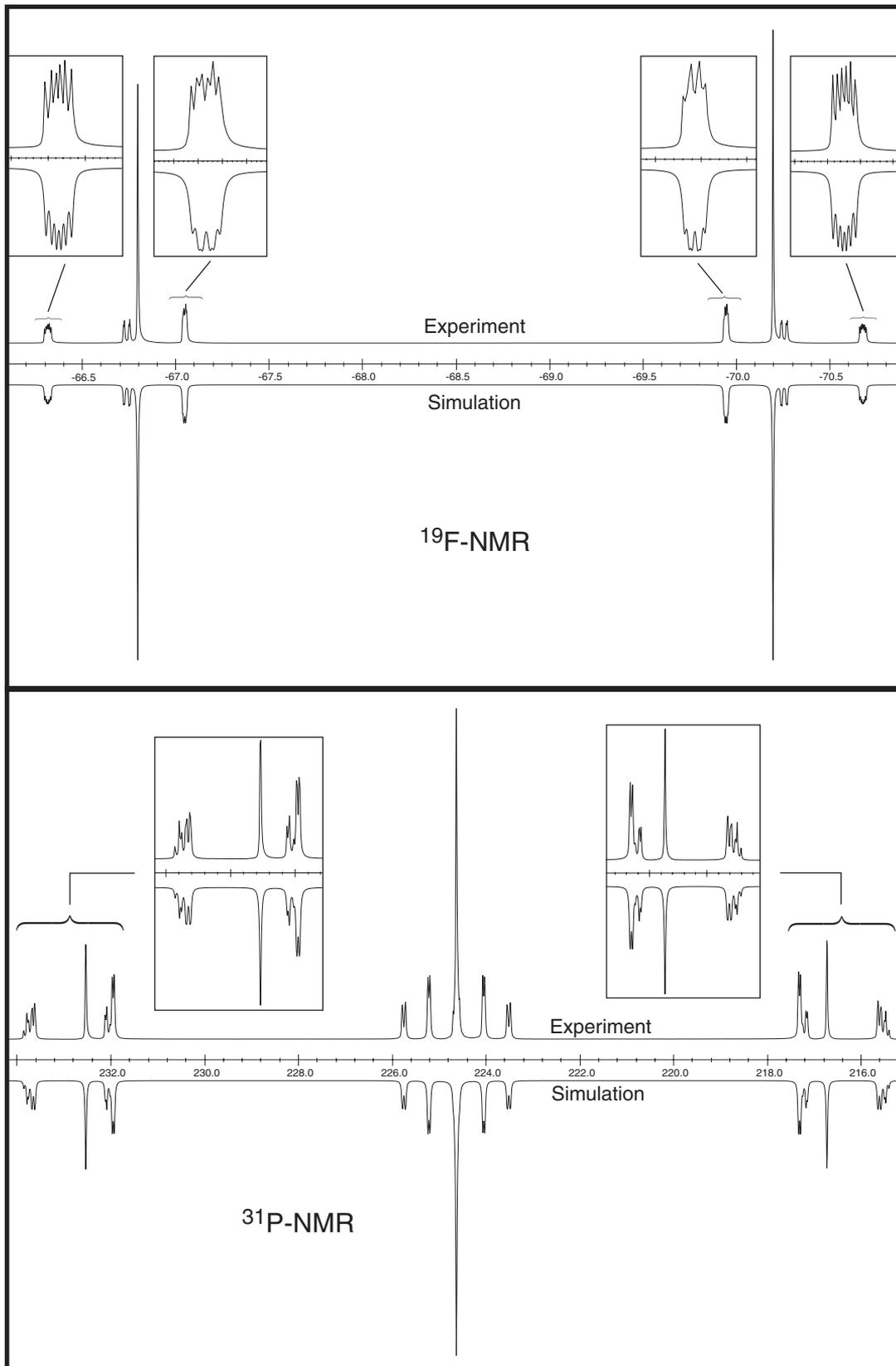


Abb. 5.13: ^{19}F - (obere Bildhälfte) und ^{31}P -NMR-Spektren (untere Bildhälfte) von $(F_2P)_2S$ in reiner Substanz bei RT. Die Simulationen mit den Parametern aus Tab. 5.5 sind nach unten gespiegelt wiedergegeben. Ausschnitte zeigen Vergrößerungen der jeweiligen Multipllett-Teilstrukturen.

Tab. 5.5: Vergleich der chemischen Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) und von $(F_2P)_2O$ und $(F_2P)_2S$ mit Literaturwerten.

	$(F_2P)_2O$		$(F_2P)_2S$	
	diese Arbeit	Literatur	diese Arbeit	Literatur ^a
$\delta(^{19}F)$	-40.4 ^f	-39.9 ^b	-68.5 ^f	-64.3 ^c
$\delta(^{31}P)$	113.7 ^f	111 ^b	224.6 ^f	219.4 ^c
$^1J_{PF}$	-1356.4	-1358 ^b	-1308.6	-1307.3
$^2J_{PP}$	4.6	4-5 ^{b,c}	275.7	274.1
$^2J_{FF}$	— ^d	— ^d	141.2	141
$^3J_{PF}$	15.3	14 ^b	29.1	29.5
$^4J_{FF}$	— ^d	— ^d	8.41 ^e	8.41
$^4J_{FF'}$	— ^d	— ^d	2.42 ^e	2.42

^a Lit. [135]. ^b Lit. [125]. ^c Lit. [130]. ^d Nicht bestimmt. ^e Fixiert auf Literaturwert. ^f ^{19}F : 376.5 MHz, $[D_6]C_6H_6$, 30 °C, $CFCl_3$; ^{31}P : 162.0 MHz, $[D_6]C_6H_6$, 30 °C, H_3PO_4 .

Schwingungsspektren liefern in der Regel ebenfalls Informationen über eine bevorzugte Konformation, da man je nach molekularer Punktgruppe eine unterschiedliche Zahl an IR-Absorptionen und polarisierten/depolarisierten Raman-Streulinien erwartet⁴⁰⁾. So erwartet man insgesamt 15 Grundschnwingungen, davon für die C_{2v} -Punktgruppe 12 IR und 15 (5 p, 10 dp) Raman-Linien, für C_2 15 IR- und 15 (8 p, 7 dp) Raman-Linien, für C_s (σ durch PSP-Ebene) 15 IR- und 15 (9 p, 6 dp) Raman-Linien und für C_s (σ durch S-Atom) 15 IR- und 15 (8 p, 7 dp) Raman-Linien. Im Fall der Moleküle $(F_2P)_2E$ ($E = O, S, Se$) reicht das vorhandene Datenmaterial nicht aus, um zwischen C_2 und C_s -Symmetrie zu unterscheiden, während eine C_{2v} -Symmetrie dieser Moleküle aufgrund der Polarisationsmessungen ausgeschlossen wurde [126]. Das Gasphasen IR-Spektrum von $(F_2P)_2O$ mit plausibler Zuordnung ist in Abb. 5.14, S. 116, die Schwingungsspektren von $(F_2P)_2S$ in Abb. 5.15, S. 117 wiedergegeben und entsprechen den Literaturdaten [125] bzw. [128]. Tab. 5.6 zeigt eine glaubhafte Zuordnung der Schwingungsspektren von $(F_2P)_2S$.

Das UV-Spektrum (Flüssigkeit) von $(F_2P)_2S$ weist im Bereich von 200-400 nm keine spezifischen Absorptionen auf.

⁴⁰⁾ Eine sichere Entscheidung ist allerdings nur möglich, wenn im IR- und/oder Raman-Spektrum *alle* Grundschnwingungen eindeutig zugeordnet werden können. Ferner können auch mehrere Konformere nebeneinander vorliegen.

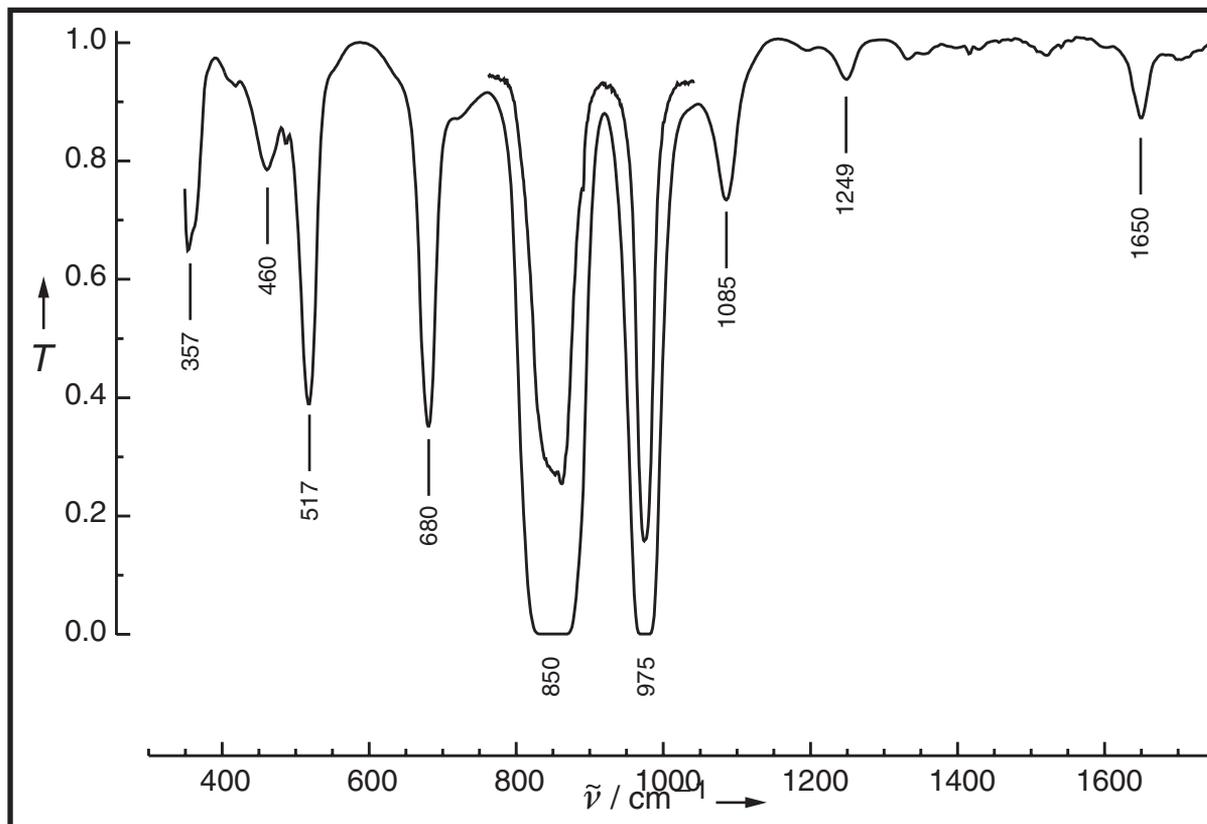


Abb. 5.14: Gasphasen IR-Spektrum von $(F_2P)_2O$ im Bereich von $350-1750\text{ cm}^{-1}$. $1650, 1249, 1085\text{ cm}^{-1}$ Ober- Kombinationstöne; 975 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{POP})$; 850 cm^{-1} $\nu(\text{PF}_2)$; 680 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{POP})$; $517, 460\text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{PF}_2)$; 357 cm^{-1} $\tau(\text{PF}_2)$.

Tab. 5.6: Schwingungsspektren^a von $(F_2P)_2S$.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Zuordnung
IR (g.)	Raman (fl.)	
— ^b	232 s, p	$\delta(\text{PSP})$
— ^b	313 vw, dp	$\rho(\text{PF}_2)$
404 w	402 s, p	$\omega(\text{PF}_2)$
447 s	437 m, dp	$\nu_{\text{asym}}(\text{PSP})$
498 s	485 vw, dp?	} $\delta(\text{PF}_2)$
	509 m, p	
580 m	574 s, p	$\nu_{\text{sym}}(\text{PSP})$
840 vs, br	824 w, dp	} $\nu(\text{PF}_2)$
	856 w, p	

^a Verwendete Abkürzungen: s, stark; m, mittel; w, schwach, br, breit; p, polarisiert; dp, depolarisiert; v, sehr.

^b Außerhalb des Meßbereichs.

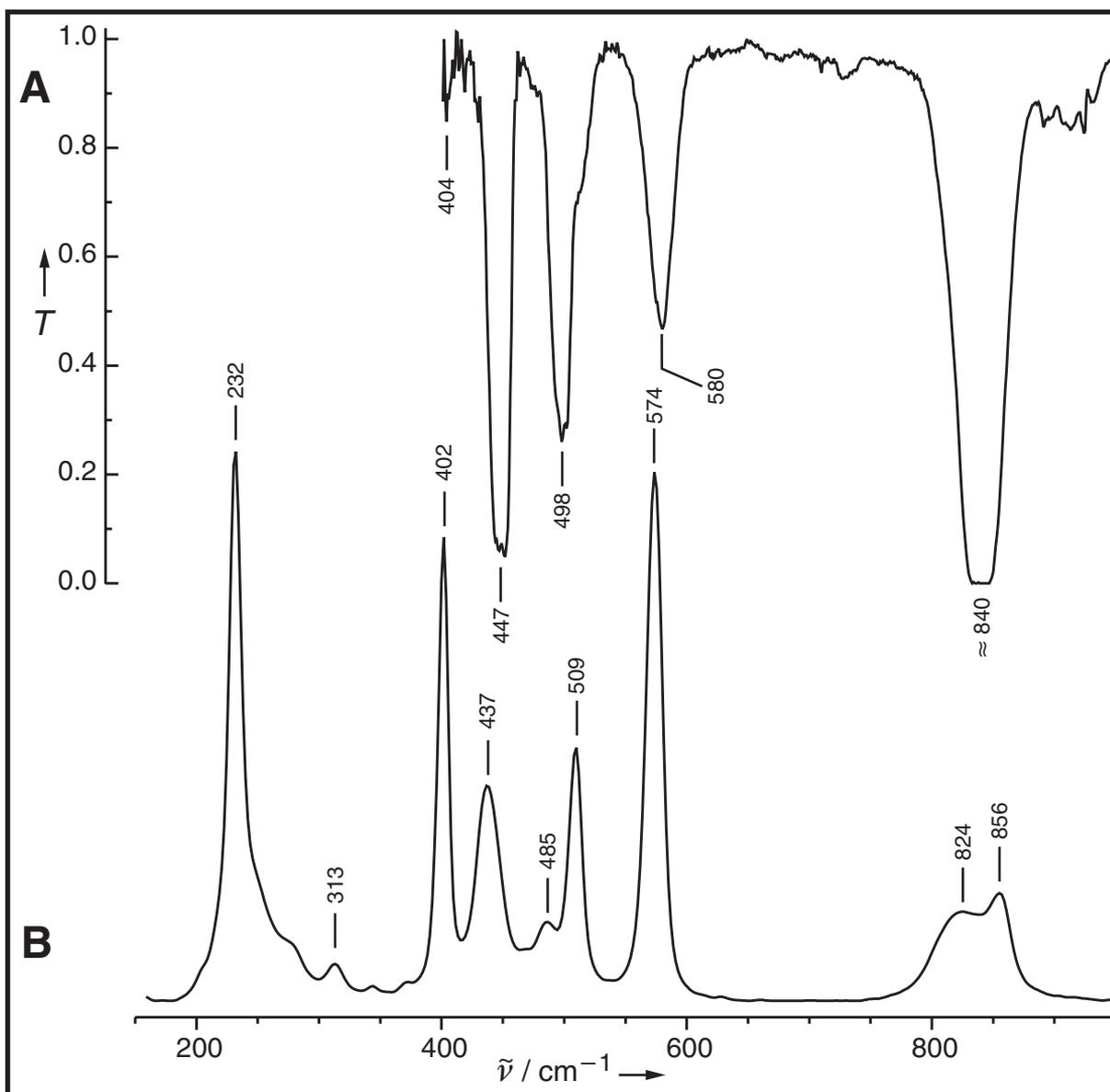


Abb. 5.15: Gasphasen IR-Spektrum (A) und Flüssigkeits-Raman-Spektrum (B) von $(F_2P)_2S$ bei RT im Bereich von $150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Siehe Tab. 5.6 für eine Zuordnung der Wellenzahlen.

5.5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von F_2PSPF_2

In einer dickwandigen Glasampulle ($V \approx 500$ ml, $\varnothing = 45$ mm) mit Young-Hahn werden 25 g (107 mmol) fein gepulvertes, tiefrotes Quecksilber(II)-sulfid eingewogen und durch Heizen auf ca. 110 °C im Ölpumpenvakuum über 1 Stunde von Restfeuchtigkeit befreit. Dann kondensiert man 35 g (179 mmol) PF_2I in die mit LN_2 gekühlte Ampulle und läßt das Gemisch langsam auf RT erwärmen, wobei der Inhalt gelegentlich intensiv geschüttelt wird. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt nicht auf. Um evtl. noch in der Gasphase befindliches PF_2I zu kondensieren, wird die Ampulle zweimal kurzzeitig auf –196 °C abgekühlt und anschließend langsam wieder unter gelegentlichem Schütteln auf RT erwärmt. Nach insgesamt 30 min Reaktionszeit werden die flüchtigen Produkte in eine mit LN_2 gekühlte Kühlfalle kondensiert.

Das erhaltene Rohprodukt enthält noch Spuren an PF_3 , das durch eine anschließende Destillation der vereinigten Produkte aus mehreren Ansätzen abgetrennt wird. Hierbei wird bei einer Kopftemperatur der Kolonne von 15 °C unter langsamen Auftauen der Vorlage auf RT zunächst PF_3 abgezogen ($p > 1000$ hPa). $(F_2P)_2S$ destilliert bei einem Druck von 430-440 hPa und einer Temperatur von 15 °C als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute: 15.1 g (88.8 mmol) $\hat{=}$ 99.2 % bezogen auf eingesetztes PF_2I .

6 Millimeterwellen-Untersuchungen an FPO und FPS

Die Molekülspektroskopie im Mikrowellen- (MW), Millimeterwellen- (MMW) bzw. Submillimeterwellen-Bereich, stellt ein ideales Werkzeug zur Strukturaufklärung instabiler Moleküle dar, da es sich um eine sehr schnelle⁴¹⁾, präzise und empfindliche⁴²⁾ Methode handelt. Die aus MMW-Spektren (Rotationsspektren) erhaltenen, hochgenauen Rotationskonstanten bilden die Grundlage einer akkuraten Strukturbestimmung. Ferner werden auch zur Rotationsanalyse der schwingungs-angeregten Zustände Informationen über den Schwingungs-Grundzustand benötigt. Allerdings besitzt die Methode auch einige prinzipielle Nachteile. Aufgrund des schmalen Frequenzfensters, das pro Scan beobachtet werden kann, ist z.B. die Messung größerer Frequenzbereiche sehr zeitaufwendig und man benötigt zum Auffinden der Absorptionslinien eine möglichst exakte Vorhersage der Grundzustandsparameter. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. M. Bogey in Lille durchgeführt, in der die entsprechenden Erfahrungen und Instrumente vorhanden waren.

6.1 Aufbau und Durchführung der MMW-Experimente

Die Messung der Rotationsspektren erfolgte in Absorption in einer Einfachreflexionszelle von 1.5 m Länge, die durch PTFE-Fenster verschlossen wurde. Dabei fand die gleiche Zelle und Thermolysevorrichtung Verwendung, die auch zur Messung des FTIR-Spektrums der ν_1 -Bande von FPS benutzt wurde. Als MMW-Quelle hoher Leistung diente ein abstimmbarer, phasenstabilisierter BWO⁴³⁾. Frequenzmodulation ($f_m = 100$ kHz) und die Verwendung eines mit flüssigem Helium gekühlten InSb-Bolometers als Detektor stellten eine hohe Empfindlichkeit sicher. Eine Demodulation mit $2f_m$

⁴¹⁾ Im Sinne einer zeitlichen Auflösung; nicht was die Zeit zur Aufnahme eines größeren Bereichs betrifft.

⁴²⁾ Vorausgesetzt die Moleküle besitzen ein ausreichend großes (permanentes) Dipolmoment.

⁴³⁾ BWO: **B**ackward-**w**ave **o**scillator (Rückwärts-Wellen Oszillator). Für weitere Informationen siehe Lit. [22].

durch einen phasensensitiven Lock-in Verstärker mit variabler Zeitkonstante lieferte Signale mit einer Halbwertsbreite $FWHM \approx 400$ kHz und einer Linienform, die der zweiten Ableitung eines Peaks entspricht. Die maximale Größe des Frequenzfensters wurde durch die Zeitkonstante des Lock-in Verstärkers bestimmt. Eine Zeitkonstante von 100 ms ermöglichte die Aufnahme von Spektren über einen Bereich von 500 MHz. Diese „Übersichtsscans“ dienten einer ersten Orientierung. Die Bestimmung der exakten Linienposition erfolgte anschließend mit einer Zeitkonstanten von 10 ms über einen Frequenzbereich von 3 MHz und Akkumulation über eine Minute. Die absolute Genauigkeit der Linienposition ist besser als 50 kHz. Der verwendete BWO ermöglichte Messungen in einem Frequenzbereich von 300 bis 370 GHz. Weitere Details zu Aufbau und Funktionsweise des Spektrometers finden sich in der Literatur [40,41,139]. Der schematische Aufbau des Experimentes ist in Abb. 6.1 skizziert.

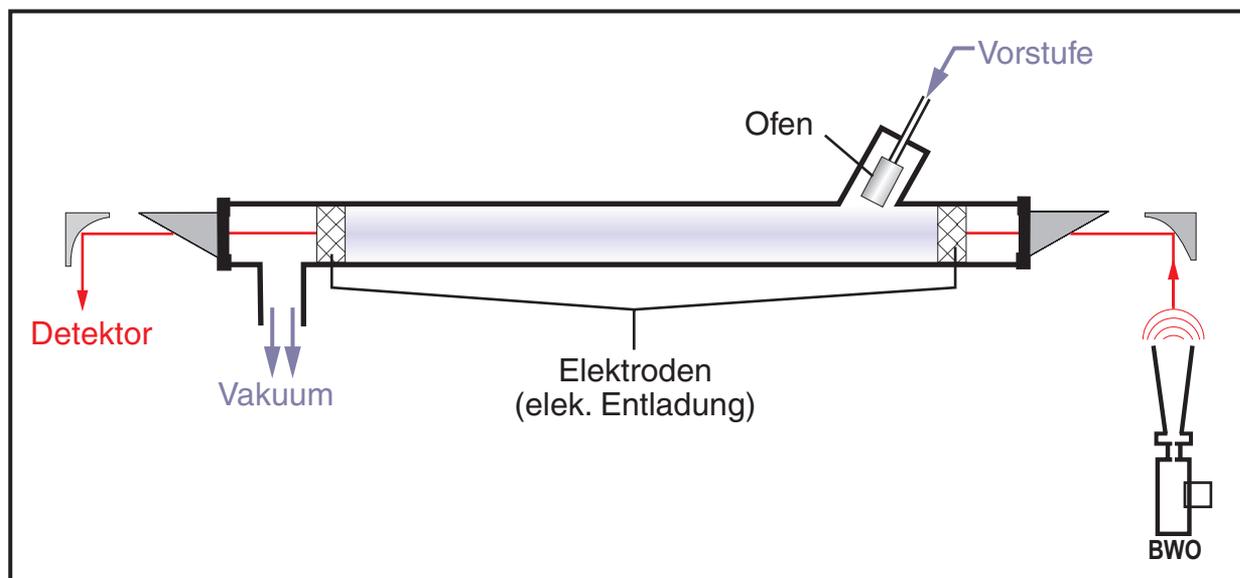


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau der Millimeterwellen-Experimente.

Die Generierung von FPO und FPS erfolgte analog dem IR-Experiment durch Thermolyse von $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$)/Argon Mischungen in einem Strömungssystem. Aufgrund der vorliegenden Erfahrungswerte, die bei der Aufnahme von FTIR-Spektren der jeweiligen ν_1 -Banden gewonnen wurden, gelang die Anpassung der Thermolysereaktion sehr schnell. Die Flußraten betragen typischerweise $25-40$ scm³ min⁻¹. Der Druck in der Zelle lag zwischen 0.3 und 1 Pa. Um Lebensdauer-Messungen an FPO und FPS durch gepulste elektrische Entladung von Vorstufen/Inertgas-Gemischen zu ermöglichen (siehe Kapitel 6.4), wurden Elektroden mit in die Zelle eingebracht. Um die Identifizierung

tifizierung der Linien von FPO und FPS zu erleichtern, wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen die Ofentemperatur so gewählt, daß Absorptionen der Vorstufen-Moleküle nicht mehr beobachtet werden konnten. Eine Temperatur von 1440 °C im Fall von $(F_2P)_2O$ bzw. 1300 °C im Fall von $(F_2P)_2S$ erwies sich als ausreichend. Zur sicheren Identifizierung aller PF_3 -Linien (einschließlich der Rotationslinien schwingungsangeregter Zustände) stand reines PF_3 zur Verfügung, das ebenfalls als Mischung in Argon (unter ansonsten gleichen Bedingungen) durch den Ofen geleitet und vermessen wurde.

Anmerkung zur Nomenklatur der Übergänge:

In der MMW-Spektroskopie hat sich eine Nomenklatur der Übergänge bewährt, aus der der Dipol-Typ des Übergangs direkt hervorgeht und die sich von der, in der IR-Spektroskopie gebräuchlichen $(\Delta K \Delta J_{K''}(J''))$, unterscheidet:

$$\text{Dip.-Typ } \Delta J_{\Delta K_a, \Delta K_c} \cdot \quad (6.1)$$

So steht z.B. ${}^bQ_{1,-1}$ für einen b -Typ Übergang eines Q -Zweiges mit $\Delta K_a = 1$ und $\Delta K_c = -1$. Alternativ wird der komplette Satz an Quantenzahlen in der Form:

$$J'_{K'_a, K'_c} - J''_{K''_a, K''_c} \quad (6.2)$$

angegeben. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Nomenklatur nach (6.1) oder (6.2) verwendet.

6.2 Identifizierung von FPS

Aufgrund der relativen Größe der Dipolmomente ($\mu_b \approx 6\mu_a$) erwartet man ein MMW-Spektrum, in dem b -Typ Linien ($\Delta K_a, \Delta K_c = \infty$) dominieren. Für FPS als asymmetrisches Kreiselmolekül nahe der *prolate*-Grenze erwartet man folglich ein Spektrum aus b -Typ („senkrecht“) Linien, die als K_a -Cluster (${}^bQ_{1,-1}$ mit $K_a = \text{const.}$) im Abstand

von $2\left\{A - \frac{1}{2}(B + C)\right\}$ auftreten. Innerhalb dieser Cluster tritt ein charakteristisches Muster auf, das leicht identifiziert werden kann. Die Intensität sowie der Abstand zwischen benachbarten K_a -Dubletts mit unterschiedlichem J als auch die Aufspaltung der Dubletts wird mit fallendem J (und steigender Frequenz) kleiner (siehe Abb. 6.2B). Für niedrige J -Werte ist die Aufspaltung der K_a -Dubletts zu klein um aufgelöst zu werden, so daß sich die Intensität der beiden Komponenten addiert. Abb. 6.2A zeigt eine Simulation des MMW-Spektrums von FP^{32}S im Bereich von 300 bis 360 GHz mit den Parametern aus Tab. 6.1. Deutlich sind zwei der beschriebenen K_a -Cluster zu erkennen. Ohne Kenntnis der exakten Rotationskonstanten ist das Auffinden dieser Cluster jedoch keine triviale Angelegenheit.

Abbildung Abb. 6.2A stellt aus verschiedenen Gründen eine grobe Vereinfachung der experimentellen Spektren dar: Es wurden ausschließlich b -Typ Linien des Grundzustandes von FP^{32}S (ab einer gewissen Schwellenintensität) dargestellt. Absorptionen der Nebenprodukte, sowie a -Typ Linien, werden nicht gezeigt. Der Hauptgrund ist jedoch, daß experimentell nur kleinste Ausschnitte des gezeigten Bereiches durch jeweils einen Scan von 500 MHz Frequenzbreite zugänglich sind. Der Abstand zwischen den beiden im Meßbereich liegenden K_a -Clustern wurde letztlich zu rund 47.5 GHz bestimmt. Im ungünstigsten Fall hätte folglich ein Bereich von rund 50 GHz lückenlos vermessen werden müssen, um mit Sicherheit einen dieser Cluster zu finden, was einen Zeitaufwand von einigen Wochen bedeutet hätte.

Zu Beginn der Messungen lagen keine experimentellen Kenntnisse über den Grundzustand von FPS vor. Eine erste, grobe Abschätzung der Rotationskonstanten ermöglichte eine *ab initio* Arbeit (CCSD/6-311G(2d)) über Thiohalogenphosphane XPS (X = F, Cl, Br) [140]. Die dort aufgeführten Rotationskonstanten für FPS: $A_e = 27843$, $B_e = 4800.8$ und $C_e = 4094.8$ MHz, sind um rund 2 % zu klein. Eine Vorhersage der Position des $7_{7,0} - 7_{6,1}$, $7_{7,1} - 7_{6,2}$ Dubletts⁴⁴⁾ mit diesen Werten liefert eine um 6.6 GHz zu niedrige Frequenz. Zusätzlich wurden eigene *ab initio* Rechnungen durchgeführt, die etwas genauere Rotationskonstanten sowie quartische Zentrifugaldehnungsterme lieferten (siehe Tab. A3.2). Aus diese Werten resultiert eine etwas geringere Abweichung, die mit 6.3 GHz aber immer noch sehr groß ausfällt.

⁴⁴⁾ Erste Linie des ${}^bQ_{1,-1}$ Clusters mit $K_a'' = 6$.

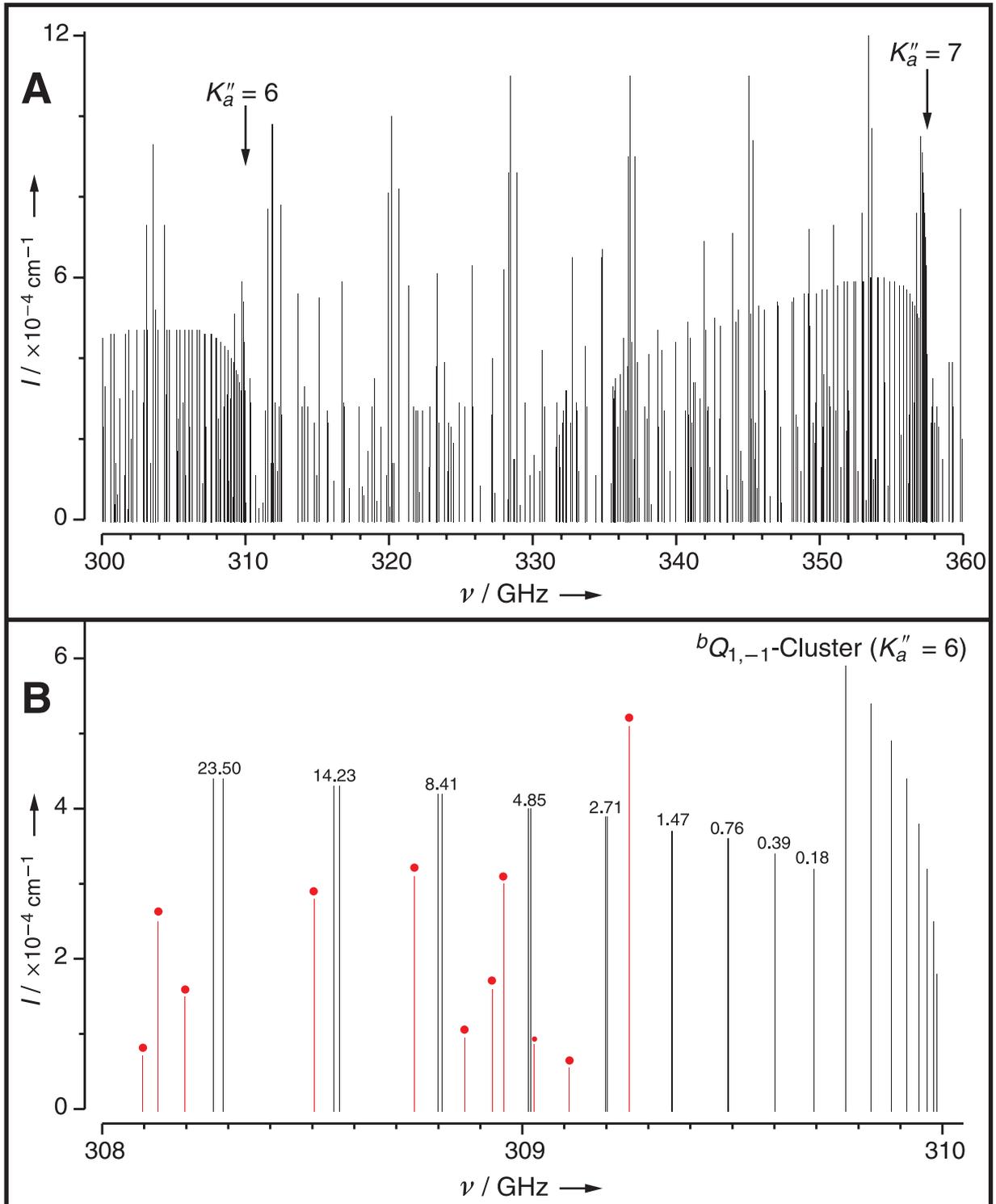


Abb. 6.2: Simuliertes MMW-Spektrum (nur b -Typ Linien) des Grundzustandes von FP^{32}S . Die integrierten Intensitäten in $\text{cm}^{-1}/(\text{Molekül cm}^{-2})$ sind mit cm^{-1} abgekürzt. Der Umrechnungsfaktor in $\text{nm}^2 \text{ MHz}$ findet sich in Lit.[141].

A: Übersicht im Bereich zwischen 300 und 360 GHz. Der Beginn der beiden K_a'' -Cluster (siehe Text) mit $K_a'' = 6$ und 7 ist markiert. Die stärksten Linien im dargestellten Bereich sind ${}^b R_{\pm 1,1}$ -Übergänge.

B: Beginn des K_a'' -Clusters mit $K_a'' = 6$ zwischen 308 und 310 GHz. Die Aufspaltung der K_a'' -Dubletts ist angegeben und übersteigt erst bei $J'' = 16$ 100 kHz. Linien, die nicht zu diesem Cluster gehören, sind mit einem Punkt markiert.

Aufgrund fehlender Informationen über den Grundzustand und die Rotations-Schwingungs Wechselwirkungskonstanten $\alpha_i^{A,B,C}$ war auch eine eindeutige Zuordnung von Linien aus den P - und R -Zweigen im IR-Spektrum der ν_1 -Bande von FPS zunächst nicht möglich. Erst eine sinnvolle Abschätzung der erwähnten Daten ermöglichte eine erste Zuordnung und damit, durch Bildung von GSCDs, eine weitere Verbesserung der Grundzustandsparameter. Mit den so gewonnenen Vorhersagen wurde die Suche nach dem ${}^bQ_{1,-1}$ Cluster mit $K_a'' = 6$ (siehe Abb. 6.2B) gestartet. Bevor die Linien experimentell gefunden werden konnten, lagen jedoch die ersten *ab initio* Rechnungen (CCSD(T)/VQZ+1) aus der Gruppe um W. Thiel vor. Aufgrund der hohen Genauigkeit dieser berechneten Rotations- und Zentrifugaldehnungs-Konstanten (Abweichung der Vorhersage vom Experiment: 323 MHz, 117 MHz bei späteren Rechnungen [47], 8 MHz mit den Daten aus Tab. 6.1), wurde der gesuchte Cluster mit einem einzigen Übersichtsscan gefunden. Abb. 6.3 zeigt exemplarisch das experimentelle Spektrum mit dem Beginn des ${}^bQ_{1,-1}$ Cluster mit $K_a'' = 7$.

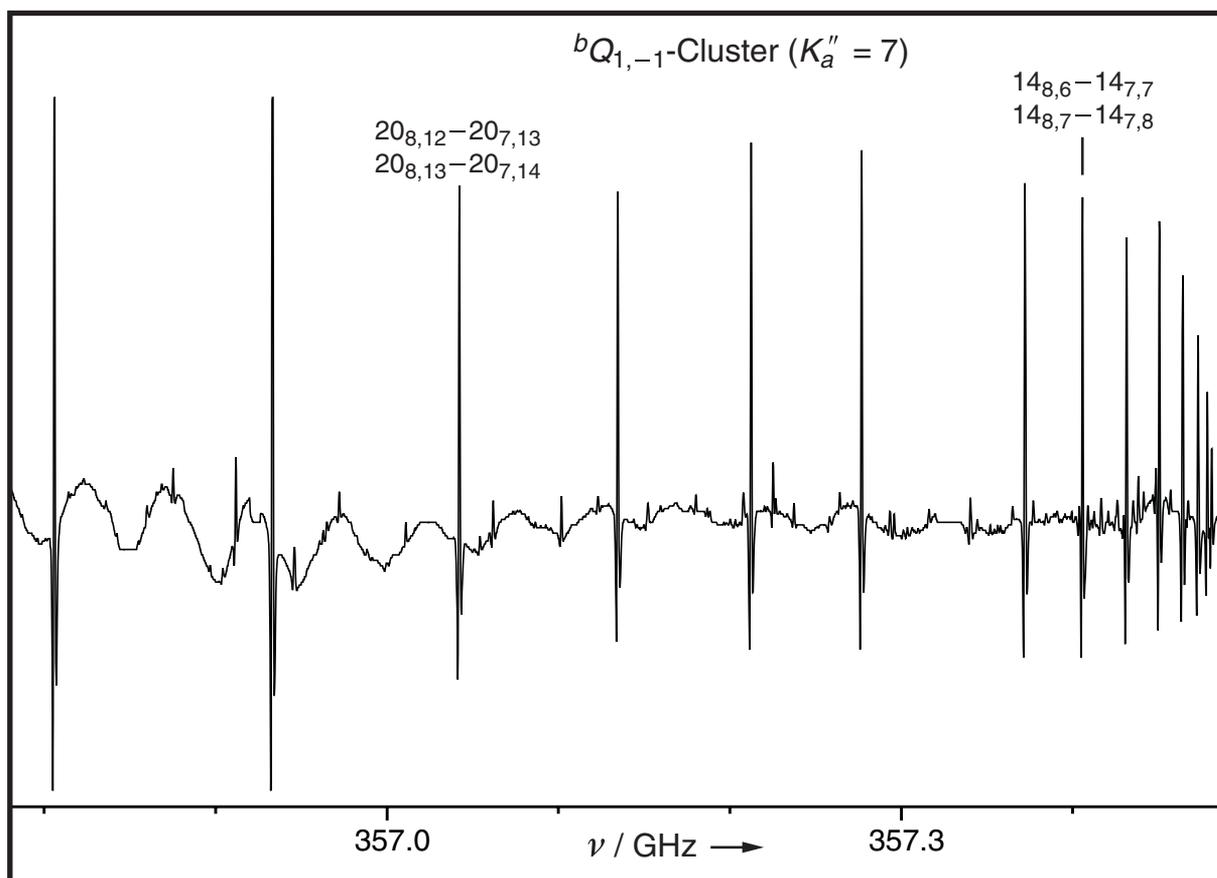


Abb. 6.3: Experimentelles MMW-Übersichtsspektrum von FP^{32}S im Bereich des ${}^bQ_{1,-1}$ Clusters mit $K_a'' = 7$ (siehe Text). Zwei Linien mit $J = 14$ und 20 sind gekennzeichnet (die Linie mit $J = 16$ fehlt in diesem Scan aufgrund einer temporären Störung der Meßanordnung).

6.2.1 Der Grundzustand von FPS

Durch das charakteristische Muster der ${}^bQ_{1,-1}$ Cluster ($K''_a = 6,7$) konnten Linien mit kleiner J -Quantenzahl unmittelbar zugeordnet werden. Die Linienpositionen wurden in A -Reduktion des Watson-Typ Hamiltonians in I' -Repräsentation gefittet und dienten einer ersten Verbesserung der *ab initio* Konstanten. Dann wurde die J -Struktur der Cluster zu hohen J -Werten hin verfolgt. Die Aufspaltung der K -Dubletts wurde, im Fall des $K''_a = 7$ Clusters, experimentell ab $J'' = 24$ beobachtet und diente als weitere Bestätigung der korrekten Zuordnung. Die Vorhersagen der Linienpositionen wurden durch Fits mit neu zugeordneten Linien ständig verbessert. Auf diese Weise konnten viele weitere unterschiedliche P , Q und R -Übergänge, über einen großen Bereich der J und K -Quantenzahlen, identifiziert werden. Schließlich konnten alle Grundzustandsparameter von FP^{32}S einschließlich der sextischen Zentrifugaldehnungskonstanten durch Fit von b -Typ Linien ($6 \leq J'' \leq 66$, $0 \leq K''_a \leq 19$) mit Signifikanz bestimmt werden. Trotz ihrer sehr geringen Intensität konnten auch zwei nahe beisammen liegende a -Typ Übergänge (${}^aR_{0,1}$) bei ca. 345082 MHz identifiziert werden. Der Fit von insgesamt 106 verschiedenen Frequenzen (keine nicht aufgelösten Dubletts) lieferte eine Standardabweichung von 20 kHz (siehe Tab. 6.1) und entspricht der Meßgenauigkeit der MMW-Daten.

Die Identifizierung des FP^{34}S -Isotopomers erfolgte völlig analog. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des ${}^{34}\text{S}$ -Isotopomers⁴⁵⁾ wurde die Konzentration des $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}/\text{Ar}$ Gemisches von 2.5 % auf 5 % erhöht, so daß insgesamt Linien mit 10mal geringerer Intensität (als die für ${}^{32}\text{S}$ beobachteten) erwartet wurden. Durch Skalierung der *ab initio* Konstanten des ${}^{34}\text{S}$ Isotopes mit den empirischen Korrekturen:

$$({}^{34}\text{S})_{\text{skal.}} = \frac{({}^{32}\text{S})_{\text{exp.}}}{({}^{32}\text{S})_{\text{theor.}}} ({}^{34}\text{S})_{\text{theor.}}, \quad (6.3)$$

konnten die analogen K_a -Cluster von FP^{34}S identifiziert werden. Die Cluster lagen ca. 100 MHz unterhalb derer von FP^{34}S und zeigten eine analoge Struktur. Nach Verbesse-

⁴⁵⁾ ${}^{32}\text{S}$: 95.02 %, ${}^{34}\text{S}$: 4.22 %, ${}^{33}\text{S}$: 0.76 %, ${}^{36}\text{S}$: 0.014 %.

rung der Vorhersagen durch einen Fit der zugeordneten Linien wurden wiederum zahlreiche weitere Linien identifiziert. Obwohl der Datensatz in J ($J''_{\max} = 55$) eine ähnliche Qualität wie der des Hauptisotopomers aufwies, wurde der maximale K -Wert ($K''_{a,\max} = 9$) durch die Linienintensität begrenzt. Aus dem gleichen Grund konnten auch keine P oder a -Typ Linien identifiziert werden.

Tab. 6.1: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten (MHz), quartische (kHz) und sextische (Hz) Zentrifugaldehnungskonstanten (A -Reduktion, I^r -Repräsentation) und Trägheitsdefekte des Grundzustandes von FP^{32}S und FP^{34}S sowie des $v_3 = 1$ Zustandes von FP^{32}S . Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	FP^{32}S		FP^{34}S	$v_3 = 1$ (FP^{32}S)
	experimentell	<i>ab initio</i> ^a	experimentell	experimentell
A	28413.5112(12)	28410	28271.746(23)	28728.747(43)
B	4885.31598(39)	4882.9	4733.8126(36)	4885.5565(61)
C	4161.22332(44)	4159.5	4047.8748(39)	4154.4356(71)
Δ_J	2.27099(22)	2.223	2.1258(18)	2.2701(27)
Δ_{JK}	-28.0560(15)	-27.66	-26.7152(77)	-28.842(13)
Δ_K	506.775(18)	497.2	498.97(55)	540.7(11)
δ_J	0.550221(61)	0.5394	0.50377(38)	0.55313(47)
δ_K	10.4869(56)	10.090	10.171(31)	11.690(94)
Φ_J	0.002409(71)	0.0022	0.00268(27)	0.00219(42)
Φ_{JK}	0.0550(22)	0.043	0.0471(67)	0.066(29)
Φ_{KJ}	-2.633(10)	-2.500	-2.418(67)	-2.88(23)
Φ_K	31.099(69)	30.21	33.6(38)	35.8(76)
ϕ_J	0.001076(19)	0.0010	0.000770(67)	0.00106(17)
ϕ_{JK}	0.0132(28)	0.017	0.040(12)	0.0130(40)
ϕ_K	2.941(85)	2.418	2.65(30)	3.5(11)
$\Delta / u \text{ \AA}^2$	0.214469(15)	0.2124	0.21529(15)	0.61316(24)
σ (Fit) / kHz	20		39	18
Linienzahl	106 ^b		92 ^b	80 ^b

^a Werte enthalten empirische Korrekturen (kein rein theoretischer Ansatz). Näheres siehe Lit. [41].

^b Datensatz enthält keine experimentell nicht aufgelöste Dubletts.

Durch den Fit von 92 verschiedenen Frequenzen konnte aber letztlich die gleiche Anzahl an Konstanten wie im Falle von FP^{32}S bestimmt werden. Die etwas höhere Standardabweichung von 39 kHz spiegelt die geringere Linienintensität wieder. Tab. 6.1 gibt die experimentellen Grundzustandsparameter von FP^{32}S und FP^{34}S wieder. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der optimierten Rechnungen (mit empirischen Korrekturen) [41] für das ^{32}S Isotop ebenfalls aufgeführt.

6.2.2 Der $\nu_3=1$ Zustand von FPS

Wie bereits erwähnt, ist die Intensität der Deformationsschwingung ν_3 zu klein, um diese Schwingung mittels FTIR-Spektroskopie mit Aussicht auf Erfolg zu suchen. Eine Möglichkeit, Informationen über den schwingungsangeregten Zustand $\nu_3 = 1$ zu erhalten, bestand darin, ihn als „Schwingungssatellit“ mit Hilfe der MMW-Spektroskopie zu untersuchen. Das Intensitätsverhältnis der reinen Rotationslinien des $\nu_3 = 1$ Zustandes verglichen zu dem des Grundzustandes ist, ähnliches Dipolmoment der beiden Zustände vorausgesetzt, direkt der unterschiedlichen Besetzung der beiden Zustände proportional:

$$\frac{I_{\nu}}{I_0} \propto e^{-\frac{E_{\nu}-E_0}{kT}} \triangleq e^{-\tilde{\nu}_{\nu} \frac{hc}{kT}}. \quad (6.4)$$

Mit der Boltzmann Konstanten $k = 6.234 \times 10^{-23} \text{ J s}$ ($\triangleq 0.69501 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ergibt sich für den Term hc/kT bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Energie von 207.2 cm^{-1} . Da die Wellenzahl der ν_3 Schwingung mit 313.6 cm^{-1} (siehe Tab. 5.2 auf Seite 81) relativ tief liegt, liefert Einsetzen in (6.4) einen Quotienten I_3 / I_0 von 0.22. Folglich erwartet man für die Rotationslinien des $\nu_3 = 1$ Zustandes eine Intensität, die nur um den Faktor vier kleiner als die des Grundzustandes ist. Mit Hilfe der *ab initio* berechneten $\alpha_3^{A,B,C}$ -Werte und den experimentellen Rotationskonstanten des Grundzustandes standen zuverlässige Vorhersagen der Linienpositionen zur Verfügung, so daß die entsprechenden Linien leicht identifiziert werden konnten. Die erste Identifizierung erfolgte wiederum anhand der K_a -Cluster. Diese sind bezogen auf den Grundzustand, um ca. 5 GHz nach höherer Fre-

quenz hin verschoben. Obwohl für die ν_3 Schwingung eine Dipolmomentsänderung mit annähernd gleicher a und b -Komponente vorhergesagt wird (vgl. Abb. 3.3, S. 51), besitzt das (zeitlich gemittelte) absolute Dipolmoment analog dem Grundzustand überwiegend b -Charakter. Aus diesem Grund konnten keine a -Typ Übergänge identifiziert werden. Durch einen Fit von 80 verschiedenen ${}^bQ_{1,-1}$ und bR Übergängen konnte letztlich aber die gleiche Anzahl an Konstanten mit einer ähnlichen Standardabweichung wie im Fall des Grundzustandes bestimmt werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6.1 aufgeführt.

6.3 Identifizierung von FPO

Die Identifizierung von FPO durch MMW-Spektroskopie gestaltete sich deutlich einfacher als die von FPS, da die Rotationskonstanten sowie δ_J bereits bekannt waren (siehe Kapitel 5.3.1, S. 83). Durch eigene Arbeiten konnten mit Ausnahme von δ_K alle weiteren quartischen Grundzustandskonstanten von FP^{16}O durch einen kombinierten Fit der fünf MW-Übergänge [101] mit 599 GSCDs, die durch Analyse der ν_1 -Bande gewonnen wurden (siehe Kapitel 7.2.1), bestimmt werden [48]. Eine Messung der Rotationslinien von FP^{18}O in natürlicher Häufigkeit⁴⁶⁾ ist aussichtslos und eine Synthese von angereichertem $(\text{F}_2\text{P})_2^{18}\text{O}$ zu aufwendig und kostspielig. Aus diesem Grund beschränkten sich die experimentellen Untersuchungen ausschließlich auf FP^{16}O . Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist mit „FPO“, ohne explizite Angabe des O-Isotops, immer FP^{16}O gemeint.

Auf Basis der vorliegenden Daten wurden Linienpositionen im Meßbereich zwischen 300 und 370 GHz vorhergesagt. Eine Simulation des MMW-Spektrums in diesem Bereich mit den berechneten Dipolmoment-Komponenten (siehe Tab. A4.1) zeigt Abb. 6.4. Wegen $\mu_b \approx 1.8\mu_a$ sollten b -Typ Linien eine ca. dreimal (1.8^2) größere Intensität aufweisen als a -Typ Linien. Bei den stärksten Linien im Spektrum handelt es sich deshalb auch um zwei Serien von ${}^bR_{\pm 1,1}$ Linien ($K''_a = 0, 1$), die ein charakteristisches Muster bilden und in Abb. 6.4 durch ihre Quantenzahlen gekennzeichnet wurden. Da

⁴⁶⁾ ${}^{16}\text{O}$: 99.759 %, ${}^{17}\text{O}$: 0.037 %, ${}^{18}\text{O}$: 0.204 %.

es sich zudem um Linien mit niedrigen (K_a) bzw. mittleren (J, K_c) Quantenzahlen handelt, sollte die Vorhersage ihrer Position relativ präzise sein. Diese ${}^bR_{\pm 1,1}$ Linien konnten experimentell erwartungsgemäß schnell gefunden werden und ermöglichten eine erste sichere Identifizierung von FPO.

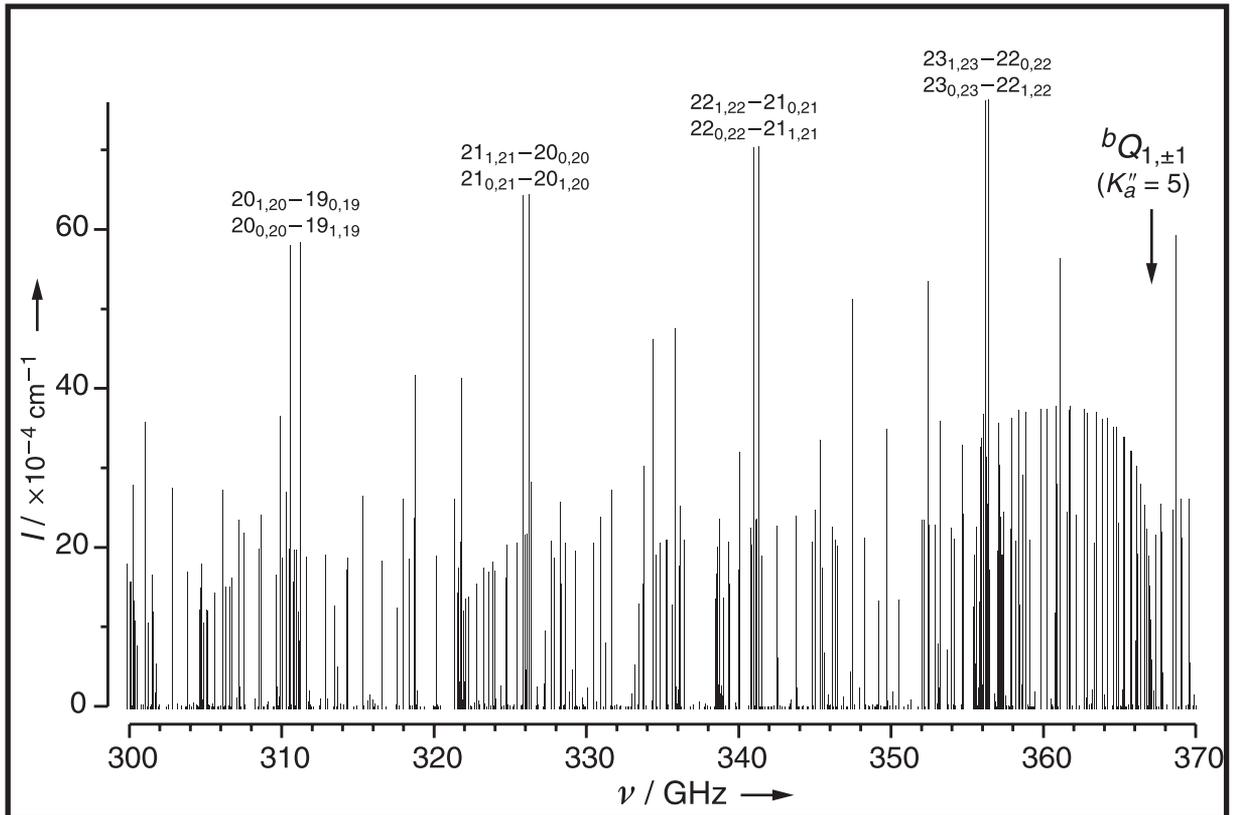


Abb. 6.4: Mit den Parametern aus Tab. 6.2 simuliertes MMW-Spektrum des Grundzustandes von FPO im Bereich zwischen 300 und 370 GHz. Die integrierten Intensitäten in $\text{cm}^{-1}/(\text{Molekül cm}^{-2})$ sind mit cm^{-1} abgekürzt. Die stärksten Linien (${}^bR_{\pm 1,1}$) sind durch ihre Quantenzahlen markiert. Der Beginn des ${}^bQ_{1,\pm 1}$ Clusters mit $K_a'' = 5$ bei 367 GHz wurde ebenfalls gekennzeichnet.

6.3.1 Der Grundzustand von FPO

Nach der Identifizierung der ${}^bR_{\pm 1,1}$ Linien dienten einige K_a -Dubletts (z.B. $5_{4,2}-4_{3,1}$ und $5_{4,1}-4_{3,2}$ bei ca. 318 GHz (vgl. Tab. A5.4)) einer weiteren Bestätigung der Zuordnung. Obwohl die Frequenzen dieser Dubletts um einige MHz von den Vorhersagen abwichen, entsprach ihre Aufspaltung stets der berechneten. Sie beträgt bei $J'' = 4$ nur wenige MHz, wächst aber rapide mit steigendem J an. Anschließend wurde nach dem

${}^bQ_{1,\pm 1}$ Cluster (siehe Kapitel 6.2) mit $K''_a = 5$ gesucht. Dieser Cluster liegt vollständig im Meßbereich und sein Beginn ist in Abb. 6.4 markiert. Die Linien dieses Clusters wurden mit einer Abweichung von 20 MHz von der vorhergesagten Position identifiziert. Eine Aufspaltung der K''_a -Dubletts wurde experimentell für $J'' \geq 10$ beobachtet. Mit den neu zugeordneten Linien dieses Clusters konnten durch neue Vorhersagen Linien des ${}^bQ_{1,\pm 1}$ Clusters mit $K''_a = 4$ aufgefunden werden. Er beginnt bei 300 GHz und sein Beginn ist in Abb. 6.4 gerade noch zu erkennen. Um die Grundzustandskonstanten weiter zu verbessern, wurden dann weitere b -Typ Linien vermessen, wobei ein möglichst großer Bereich an Quantenzahlen abgedeckt wurde. So wurden z.B. ${}^bP_{1,-1}$ und ${}^bP_{1,-3}$ Übergänge zugeordnet sowie die ${}^bQ_{1,\pm 1}$ Übergänge zu hohen J -Werten ($J = 59$) hin verfolgt. Schließlich wurden gezielt a -Typ Übergänge (${}^aR_{0,1}$ mit $17 \leq J'' \leq 20$) vermessen.

Der Fit des kombinierten Datensatzes ($J''_{\max} = 59$, $K''_{a,\max} = 17$) von 124 Übergängen (24 a -Typ) mit den fünf Linien aus Lit. [101] lieferte eine Standardabweichung von 41 kHz (siehe Tab. 6.2), die der Präzision der MMW-Daten entspricht. Zwei der sextischen Konstanten (Φ_J und ϕ_{JK}) konnten aus den experimentellen Daten nicht signifikant bestimmt werden und wurden im Fit auf den entsprechenden *ab initio* Werten festgehalten (Modell 1). Die Ergänzung des Datensatzes um die durch Analyse der IR-Banden ν_1 und ν_2 gewonnenen GSCDs führte zu keiner Verbesserung eines der Parameter. Jedoch konnten in einem alternativen Fit (Modell 2) die beiden sextischen Konstanten als „predicate observables“⁴⁷⁾ ausgehend von den *ab initio* Werten bestimmt werden. Das bevorzugte Modell 2 in Tab. 6.2 stellt den Grundzustand von FPO dar, der auch in den Fits der schwingungsangeregten Zustände verwendet wurde.

⁴⁷⁾ Im Unterschied zu dem üblichen Fit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („least squares fit“) [142], der nur freie oder festgehaltene Parameter zuläßt, ist in einem „predicate observable“ Fit ein gewichtetes Schwankungsintervall für einzelne Parameter möglich [143]. Ausgehend von einem zuverlässigen Startwert wird die maximale Änderung einzelner Parameter pro Iteration beschränkt und gedämpft. Aufgrund der nichtrealen Standardabweichung solcher Konstanten erfolgte nach Konvergenz des Fits ein vollständig freier „least squares“ Fit.

Tab. 6.2: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten (MHz), quartische (kHz) und sextische (Hz) Zentrifugaldehnungskonstanten (A -Reduktion, I' -Repräsentation) und Trägheitsdefekte des Grundzustandes sowie des $\nu_3 = 1$ Zustandes von FP^{16}O . Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	Grundzustand			$\nu_3 = 1$
	exp. Modell 1	exp. Modell 2 ^a	<i>ab initio</i> ^b	experimentell
A	41886.6692(20)	41886.6692(19)	41850	42572.8513(27)
B	9288.60031(82)	9288.60024(92)	9288.2	9282.18301(74)
C	7583.30848(82)	7583.30841(92)	7582.0	7563.53119(65)
Δ_J	8.5155(10)	8.5153(16)	8.386	8.51945(77)
Δ_{JK}	-90.6120(18)	-90.6120(18)	-89.69	-93.7329(47)
Δ_K	1122.929(50)	1122.931(51)	1102.2	1229.29(12)
δ_J	2.451445(70)	2.451447(70)	2.419	2.45528(14)
δ_K	25.5084(38)	25.5083(39)	24.129	29.5080(47)
Φ_J	0.0175 ^c	0.0173(12)	0.0175	0.0173 ^c
Φ_{JK}	0.1070(22)	0.1073(27)	0.0850	0.1767(49)
Φ_{KJ}	-10.858(14)	-10.859(14)	-10.83	-12.586(44)
Φ_K	106.70(25)	106.71(25)	104.3	131.63(87)
ϕ_J	0.008804(16)	0.008806(19)	0.0088	0.008600(47)
ϕ_{JK}	0.0196 ^c	0.0193(12)	0.0196	0.0193 ^c
ϕ_K	9.463(70)	9.471(78)	8.435	11.60(13)
$\Delta / u \text{ \AA}^2$	0.169693(9)	0.169693(10)	0.1682	0.500806(7)
σ (Fit) / kHz	41	41	—	22
Linienzahl	129 ^d	129 ^d	—	86 ^e

^a Predicate Observable Fit (s. Text). ^b Werte enthalten empirische Korrekturen (kein rein theoretischer Ansatz). Näheres siehe Lit. [40]. ^c Fixiert auf *ab initio* Wert. ^d Datensatz enthält keine experimentell nicht aufgelöste Dubletts. ^e Datensatz enthält vier experimentell nicht aufgelöste Dubletts.

6.3.2 Der $\nu_3 = 1$ Zustand von FPO

Die ν_3 Deformationsschwingung von FPO liegt bei ca. 412 cm^{-1} . Nach (6.4) sollte die Intensität der Rotationslinien des $\nu_3 = 1$ Zustandes bei RT etwa 14 % der Intensität des Grundzustandes betragen. Mit Hilfe der *ab initio* berechneten $\alpha_3^{A,B,C}$ -Werte und den

experimentellen Rotationsparametern standen exakte Vorhersagen der Linienposition zur Verfügung, so daß erste Linien des $v_3 = 1$ Zustandes schnell identifiziert und zugeordnet werden konnten. Durch stetige Verbesserung der Konstanten konnten schließlich insgesamt 86 Übergänge (56 *b*-Typ, 30 *a*-Typ) zugeordnet werden. Der Fit des Datensatzes ($J''_{\max} = 55$, $K''_{a,\max} = 11$) lieferte mit 22 kHz sogar eine kleinere Standardabweichung als der größere Datensatz für den Grundzustand. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6.2 aufgeführt.

6.4 Lebensdauer-Messungen an FPO und FPS

Alle vorliegenden experimentellen Befunde sprachen zwingend für eine Kurzlebigkeit der untersuchten Chalkogenofluorphosphane FPO und FPS. Obwohl sich durch die FTIR-Untersuchungen in Strömungssystemen (siehe Kapitel 5.4.2.1) herauskristallisierte, daß FPS eine längere Lebensdauer als FPO aufweist, waren weitere Aussagen, insbesondere über die reale Lebensdauer, oder kinetische Informationen nicht möglich. Begriffe wie „kurzlebig“ und „Lebensdauer“ sind naturgemäß sehr relativ und Zahlenwerte ohne Angabe der exakten Versuchsbedingungen nahezu wertlos. Um genauere Informationen über Lebensdauer und Reaktivität dieser Spezies unter definierten Bedingungen zu gewinnen, wurden Lebensdauerermessungen mit Hilfe der schnellen MMW-Spektroskopie durchgeführt.

Die Generierung der Spezies in der Zelle (siehe Abb. 6.1, S. 120) erfolgte durch eine modulierte elektrische Entladung der $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$)/Edelgas (1:20) Gemische. Um eine stabile elektrische Entladung zu ermöglichen, mußte der Absolutdruck in der Zelle, verglichen mit den Thermolyse-Experimenten, auf 8-10 Pa erhöht werden. Dazu wurde die Pumpleistung gedrosselt und eine Hochspannung von 2.5 kV (im Fall von Argon als Inertgas) zwischen den an beiden Zellenenden montierten Elektroden angelegt. Trotz der längeren „aktiven Wegstrecke⁴⁸⁾“ und des höheren Drucks war die beobachtete Intensität der MMW-Übergänge deutlich kleiner als bei den Thermolyseexperimenten. Weiterhin wurden in Übersichtsscans viele zusätzliche Linien beobach-

⁴⁸⁾ Im Gegensatz zu den Thermolyse-Experimenten steht bei der elektrischen Entladung die gesamte Länge der Zelle (1.5 m) zur Generierung der Teilchen zur Verfügung.

tet, die weder FPO/FPS oder PF_3 noch den Vorstufenmolekülen zuzuordnen sind. Diese Befunde bestätigen die in Kapitel 5.4.1, S. 89 getroffene Aussage, daß die elektrische Entladung bei der Produktion hoher Teilchendichten von FPO/FPS nicht mit der Thermolyse konkurrieren kann und sie aufgrund der hohen Energie, der die reaktiven Teilchen ausgesetzt sind, unselektiver als eine Thermolyse ist.

Im Fall von FPO wurde die Messung der Lebensdauer durch Modulation der angelegten Spannung zu einem Rechtecksignal mit einer Frequenz von 10 Hz durchgeführt. Daraus resultiert ein Schaltzyklus, in dem die Entladung zunächst 50 ms ein, danach 50 ms ausgeschaltet wird. Gleichzeitig wurde die MMW-Quelle auf die Frequenz eines einzelnen Rotationsübergangs eingestellt und dessen Intensität zeitabhängig mit einem Speicheroszilloskop aufgenommen, das mit dem Modulationszyklus der Entladung synchronisiert worden war. Abb. 6.5B zeigt exemplarisch das An- und Abschalten der elektrischen Entladung von $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}/\text{Ar}$ und in der gleichen Zeitskala das beobachtete Detektorsignal des $18_{6,12}-18_{5,13}$ Übergangs von FPO. Um das Signal zu Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden mehrere Meßzyklen aufaddiert und gemittelt. Die $1/e$ Lebensdauer τ ($I(\tau) \approx 0.37 I_0$) kann an der abfallenden Flanke des Intensitätsverlaufes (Abklingkurve) abgelesen werden⁴⁹⁾ (siehe Abb. 6.5A). Alle Messungen wurden stets an mehreren eindeutig zugeordneten Rotationslinien wiederholt. Darunter waren im Fall von FPO z.B. die Übergänge $18_{6,12}-18_{5,13}$, $8_{3,5}-7_{2,6}$, $18_{5,14}-17_{5,13}$ und $38_{7,31}-38_{6,32}$ des Grundzustandes (vgl. Tab. 5.4 auf Seite 216).

Um die Aussagekraft der Experimente nicht in Frage zu stellen, muß bei Messungen in einem Strömungssystem ein weiteres wichtiges Kriterium erfüllt sein: Die gemessene Lebensdauer muß um einige Größenordnungen kleiner sein als die Zeitspanne, in der die gebildeten Moleküle aus der Zelle abgepumpt werden. Anders ausgedrückt muß sichergestellt sein, daß wirklich die Lebensdauer und nicht die Pumpleistung bestimmt wird. Im Fall von FPO mit einer Lebensdauer von ca. 8 ms war dieses Kriterium uneingeschränkt erfüllt, während die Lebensdauer von FPS in ersten Vorversuchen im Strömungssystem zu ca. 1 s bestimmt wurde und damit in der Größenordnung der Pumprate lag (siehe Abb. 6.6).

⁴⁹⁾ Voraussetzung ist natürlich, daß die Abschaltdauer ausreichend lang gewählt wird, so daß die Abklingkurve wieder den Wert Null erreicht.

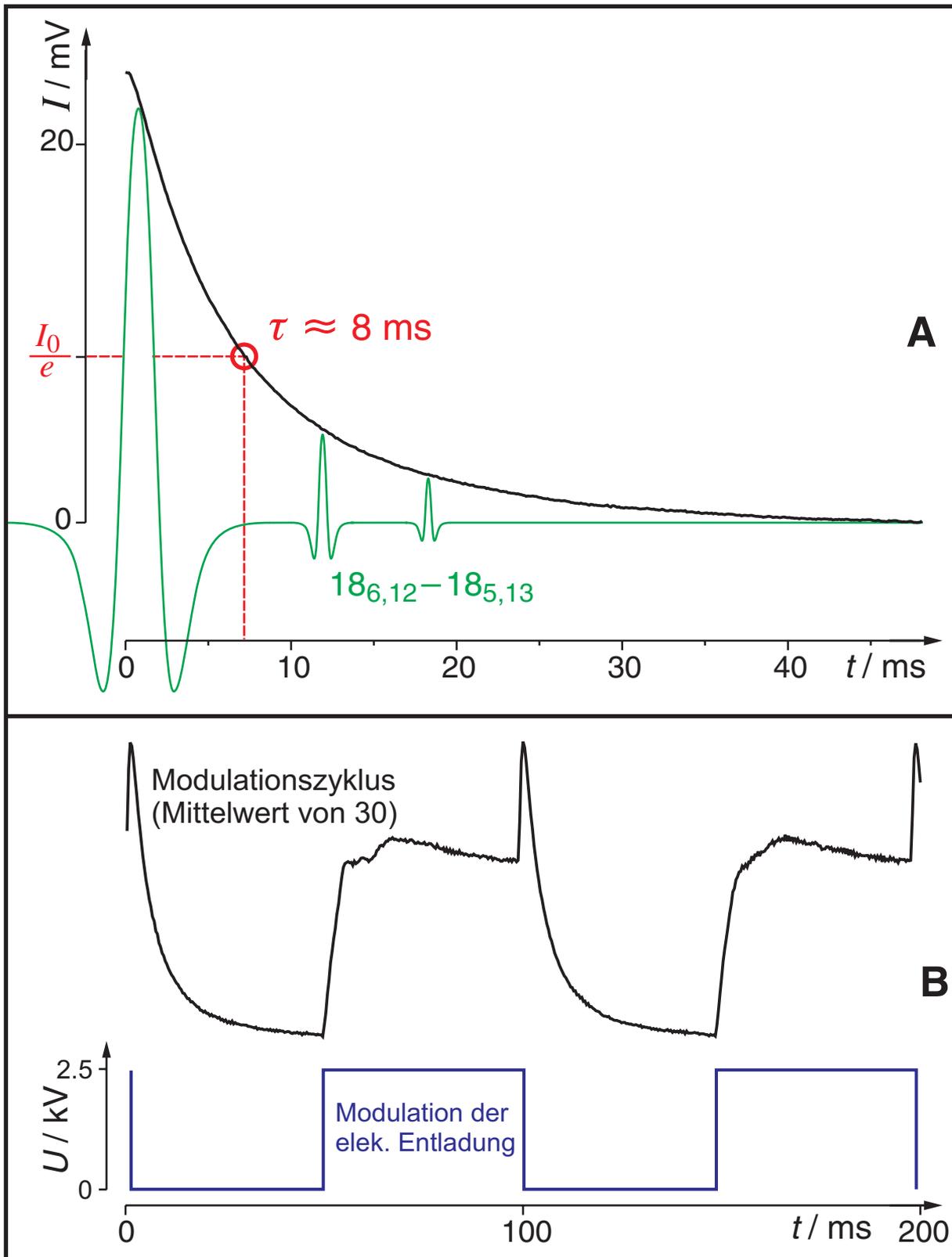


Abb. 6.5: Messung der Lebensdauer von FPO durch modulierte elektrische Entladung des $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}/\text{Ar}$ Gemisches ($p_{\text{tot.}} = 8 \text{ Pa}$) am Beispiel des $18_{6,12} - 18_{5,13}$ Übergangs.

A: Bestimmung der $1/e$ Lebensdauer τ an der Abklingkurve des Übergangs.

B: Zeitlicher Verlauf der Modulation der angelegten Entladungsspannung (unten) und das korrespondierende Detektorsignal gemittelt über 30 Einzelzyklen (oben).

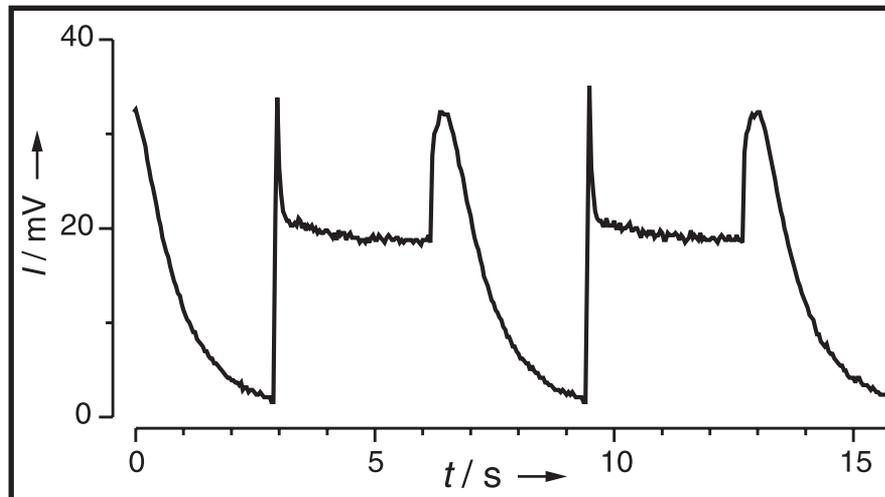


Abb. 6.6: Detektorsignal bei der Entladung einer $(F_2P)_2S/Ar$ Mischung im Strömungssystem.

Deshalb mußte zunächst die Pumprate an einem Referenzmolekül (mit $\tau \rightarrow \infty$) überprüft werden. Zu diesem Zweck wurden die Pumprate des Strömungssystems mit Hilfe der bekannten Rotationslinien von CO bestimmt. Das CO wurde durch elektrische Entladung eines Gemisches von Methan mit Spuren der Umgebungsluft nach (6.5) gebildet.



Die so bestimmte Zeitdauer, nach der 63 % des gebildeten CO abgepumpt waren, lag ebenfalls bei ca. 1 s. Bei einer Messung in einem statischen System wurde CO durch einen einzelnen Puls der Entladung erzeugt und die beobachteten Rotationslinien zeigten über einen Zeitraum von 20 min keine Intensitätsabnahme. Folglich mußte die Lebensdauerermessung an FPS ebenfalls in einem statischen System durchgeführt werden. Dazu wurde ein Druck von 10 Pa des $(F_2P)_2S/Ar$ Gemisches vorgelegt und FPS durch einen einzelnen Entladungspuls von 2.5 kV generiert. Nach jeder Messung wurde die Zelle entleert und neu befüllt. Die so bestimmte $1/e$ Lebensdauer τ von FPS betrug ca. 2 s. Die im Strömungssystem bestimmte Lebensdauer von FPO wurde daraufhin durch eine Messung im statischen System überprüft, wobei erwartungsgemäß keine Änderung des Meßwertes auftrat.

Um auszuschließen, daß die Art des Inertgases einen signifikanten Einfluß auf die bestimmten Lebensdauern ausübt, wurden die Messungen mit $(F_2P)_2E$ ($E = O, S$)/He

(1:20) Gemischen wiederholt. Aufgrund des, verglichen mit Ar, höheren Ionisierungspotentials von He war eine deutlich höhere Spannung (4 kV) zur Zündung der Entladung notwendig. Obwohl die mit He beobachtete absolute Intensität der Rotationsübergänge deutlich unter derjenigen mit Ar lag, hatten weder der Wechsel des Inertgases noch die höhere Entladungsspannung einen signifikanten Einfluß auf die gemessenen τ -Werte, die im Fall von FPO konsistent zwischen 6 und 8 ms und im Fall von FPS zwischen 1 und 3 s lagen. Tab. 6.3 faßt die experimentellen Bedingungen und die gemessenen $1/e$ Lebensdauern zusammen.

Tab. 6.3: $1/e$ Lebensdauern (τ) von FPO und FPS und zugehörige experimentelle Bedingungen.

	FPO	FPS ^a
Vol % (F ₂ P) ₂ E	5	
ρ_{tot} / Pa	8-10	≈10
Inertgas ^b	He (4), Ar (2.5)	
$\tau_{\text{min,max}}$	6-8 ms	1-3 s
τ / s	0.008	2

^a Statisches System. ^b In Klammern Entladungsspannung in kV.

Um weitergehende Aussagen über die Kinetik der Abbaureaktionen von FPO und FPS zu treffen, wäre eine exakte Untersuchung der Druckabhängigkeit der Lebensdauer notwendig. Der Druckbereich, in dem elektrische Entladung und MMW-Instrument zusammenarbeiten, ist jedoch sehr klein. Bei einem Druck um 100 Pa waren die Rotationslinien bereits stark verbreitert und bei noch höheren Drucken nicht mehr sicher nachweisbar, während bei Drucken <8 Pa keine stabile Entladung zustande kam. Einzelne, bei verschiedenen Drucken durchgeführte, Experimente deuteten darauf hin, daß die Lebensdauer annähernd linear mit einer Druckerhöhung abnimmt (verdoppelter Absolutdruck, halbierte Lebensdauer).

6.4.1 Diskussion und Interpretation der Lebensdauer-Messungen

Unter den in Kapitel 6.4 beschriebenen experimentellen Bedingungen werden die gemessenen Lebensdauern durch Stöße der reaktiven Spezies bestimmt. So können FPO und FPS z.B. durch Stoß mit den Zellwänden, mit Vorstufenmolekülen (z.B. unter Bildung von $F_2PEP(F)EPF_2$, $E = O, S$), mit PF_3 (die in Form einer Umkehrreaktion von (5.24) die Vorstufenmoleküle bilden könnte) oder mit anderen FPE Molekülen (unter Bildung von $(EPF)_n$ Oligo- bzw. Polymeren) abgebaut werden. Da sich die Lebensdauern invariant gegenüber einem Wechsel des Inertgases und der Entladungsspannung verhielten, führen Stöße zwischen den (hochangeregten) Edelgasatomen und FPE ($E = O, S$) zu keiner direkten chemischen Reaktion. Weiterhin sind auch Reaktionen mit den in der Entladung ebenfalls gebildeten Radikalen (vermutlich PO, PS, PF) denkbar.

Mit einer Berechnung der Stoßzahlen nach der kinetischen Gastheorie (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie) können die Stoßzahlen grob abgeschätzt werden. Zur Berechnung benötigt man jedoch den Teilchendurchmesser aus gaskinetischen Messungen, den man z.B. aus tabellierten Werten der Van der Waals-Konstanten b errechnen kann. Unter der Näherung, daß die Durchmesser von FPO bzw. PF_3 denen von SO_2 bzw. PH_3 entsprechen, erhält man aus den tabellierten Konstanten b : $SO_2(\approx FPO) = 0.05636$, $PH_3(\approx PF_3) = 0.05156$ und $Ar = 0.03219 \text{ l mol}^{-1}$ [144] nach (6.6) folgende Durchmesser d : $FPO = 3.549$, $PF_3 = 3.445$ und $Ar = 2.944 \text{ \AA}$.

$$d \approx 3 \sqrt{\frac{3b}{2\pi N_A}} \quad (6.6)$$

Unter der Annahme, bei RT würden die Partialdrucke in der Zelle $p_{FPO} = p_{PF_3} = 0.4 \text{ Pa}$ und $p_{Ar} = 7.2 \text{ Pa}$ ($p_{tot} = 8 \text{ Pa}$) betragen, ergeben sich folgende Stoßzahlen z (eines Moleküls mit allen anderen): $z_{FPO \leftrightarrow FPO} = 1.86 \times 10^4$, $z_{FPO \leftrightarrow PF_3} = 1.53 \times 10^4$ und $z_{FPO \leftrightarrow Ar} = 2.92 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die mittleren freien Weglängen, λ , liegen dabei im Bereich von einem Millimeter ($\lambda_{FPO} = 0.96 \text{ mm}$, $\lambda_{PF_3} = 0.90 \text{ mm}$ und $\lambda_{Ar} = 1.33 \text{ mm}$). Als Gesamtzahl der Stöße aller Moleküle pro Volumeneinheit, Z , erhält man: $Z_{FPO \leftrightarrow FPO} = 8.17 \times 10^{23}$, $Z_{FPO \leftrightarrow PF_3} = 7.42 \times 10^{23}$ und $Z_{FPO \leftrightarrow Ar} = 1.42 \times 10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ und $Z_{FPO \leftrightarrow Wand} = 7.52 \times 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Durch Einsetzen der Zelldimensionen ($V = 2.945 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $A =$

0.2356 m^2) erhält man für die Gesamtzahl aller Stöße in der Zelle: $Z_{\text{FPO} \leftrightarrow \text{FPO}} = 2.41 \times 10^{21}$, $Z_{\text{FPO} \leftrightarrow \text{PF}_3} = 2.19 \times 10^{21}$, $Z_{\text{FPO} \leftrightarrow \text{Ar}} = 4.17 \times 10^{22}$, $Z_{\text{FPO} \leftrightarrow \text{Wand}} = 1.77 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$. Bei einem Druck von 8 Pa in der Zelle entfallen nach dieser Rechnung von den insgesamt 4.8×10^{22} Stößen der FPO Moleküle pro Sekunde somit 86.8 % auf Stöße mit Ar, 3.7 % auf Stöße mit den Zellwänden, 4.5 % auf Stöße mit PF_3 und 5.0 % auf Stöße mit anderen FPO Molekülen.

Beim Vergleich der Lebensdauer von FPO (8 ms) mit denen der valenzisoelektronischen Teilchen FSiF (s ... min), FSN (min ... d) und OSO (∞), ragt FPO als σ^2, λ^3 -P-Verbindung, mit einer deutlich höheren chemische Reaktivität heraus, während die Lebensdauer von FPS (2 s) zwischen der von FSiCl (<1 s) und der von OSS (min) liegt, soweit Angaben über Lebensdauern überhaupt vergleichbar sind. Die Reaktivität von FPO und FPS wird wahrscheinlich durch den Charakter ihrer lokalisierten, p -Typ Phosphor-Chalkogen-Doppelbindung bestimmt. Wie aus Abb. 6.7 zu ersehen ist, handelt es sich bei der $\text{P}=\text{O}$ Doppelbindung in FPO um eine polare Doppelbindung, während die $\text{P}=\text{S}$ Doppelbindung in FPS wesentlich unpolarer ist.

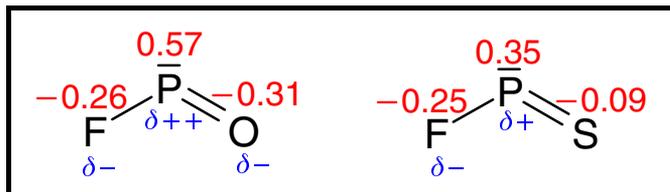


Abb. 6.7: *Ab initio* berechnete (MP2/TZV(+3d+1f)) Ladungsverteilung nach Mulliken in FPO und FPS.

Eine höhere Polarität der Doppelbindung, sowie ein stärker elektropositives P-Atom erleichtern den Angriff eines Nucleophils (oder anderer polarer Reagenzien) und damit eine Dimerisierung oder die Insertion in eine polare Bindung [88] eines Reaktionspartners. Andererseits sollten die Donoreigenschaften des freien Elektronenpaares am P-Atom in FPS ausgeprägter sein als in FPO, was die Möglichkeit zur Ausbildung von FPS-Metall-Komplexen wahrscheinlich erscheinen läßt. Der quantitative Unterschied von mehr als zwei Größenordnungen in den Lebensdauern von FPO und FPS ist jedoch überraschend groß.

7 Analyse der Rotations-Schwingungsspektren

Wie bereits erwähnt (siehe Kapitel 2.2), versucht man bei der Analyse der Rotations-Schwingungsspektren eines asymmetrischen Kreisels einen Einstieg in die Rotationsanalyse (und damit eine erste Linienzuordnung) anhand von Ähnlichkeiten mit den Spektren der entsprechenden symmetrischen Kreisel zu finden. Mit κ -Werten von $\kappa(\text{FPO}) = -0.9006$ über $\kappa(\text{FPS}) = -0.9403$ und $\kappa(\text{PH}_2\text{Br}) = -0.9998$ bis $\kappa(\text{PH}_2\text{I}) = -0.9999$ ähneln die im Folgenden diskutierten Spektren näherungsweise denen eines verlängerten (*prolate*) symmetrischen Kreisels. Mit Ausnahme der ν_2 -Bande von FPS handelt es um Hybridbanden mit überwiegendem Parallelanteil (*a*-Typ, vgl. Tab. 2.9), so daß es sich an dieser Stelle anbietet, die typischen Merkmale einer Parallelbande kurz zu erläutern.

Man kann sich eine Parallelbande eines symmetrischen Kreisels als Überlagerung einzelner Subbanden mit jeweils unterschiedlichem K -Wert vorstellen (siehe Abb. 7.1). Für eine Parallelbande gelten die Auswahlregeln $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$, so daß jede der Subbanden mit $K \neq 0$ entsprechend der letzteren Auswahlregel jeweils einen P , Q und R -Zweig aufweist. In der $K = 0$ Subbande treten folglich nur qP_0 und qR_0 -Übergänge auf, da alle Übergänge vom Typ qQ_0 wegen $\Delta J = \pm 1$ für $K = 0$ verboten sind. In den P -Zweigen der Subbanden fehlen weiterhin alle ${}^qP_{K''}(J'')$ Übergänge mit $K'' = J''$, wie z.B. ${}^qP_0(0)$, ${}^qP_1(1)$, ${}^qP_2(2)$, usw.: Da in einem P -Zweig $\Delta J = J' - J'' = -1$ und für eine Parallelbande $\Delta K = 0$ gilt, erhält man mit $K'' = J''$ für die Quantenzahlen des oberen Zustandes

$$\Delta J = J' - J'' = J' - K'' = J' - K' = -1,$$

also $J' + 1 = K'$, was physikalisch nicht möglich ist (da K die Projektion von J auf die Figurenachse ist gilt stets $K \leq J$). Wie Abb. 7.2 für einen asymmetrischen Kreisel vom *prolate* Typ zeigt, sind solche ${}^qP_{K''}(J'')$ Übergänge mit $K'' = J''$ symmetrieverboten.

Das Erscheinungsbild einer Parallelbande hängt im Fall eines verlängerten (*prolate*) symmetrischen Kreisels vom Term $(\alpha^A - \alpha^B)K^2$ ab. Für einen asymmetrischen Kreisel nahe der *prolate*-Grenze erhält man aus der Differenz der Energieformel (2.49) bzw. (2.51) für die Wellenzahl eines Rotations-Schwingungsübergangs (zwischen einem Niveau des Grundzustandes mit der Energie E'' und einem Niveau eines schwingungsan-

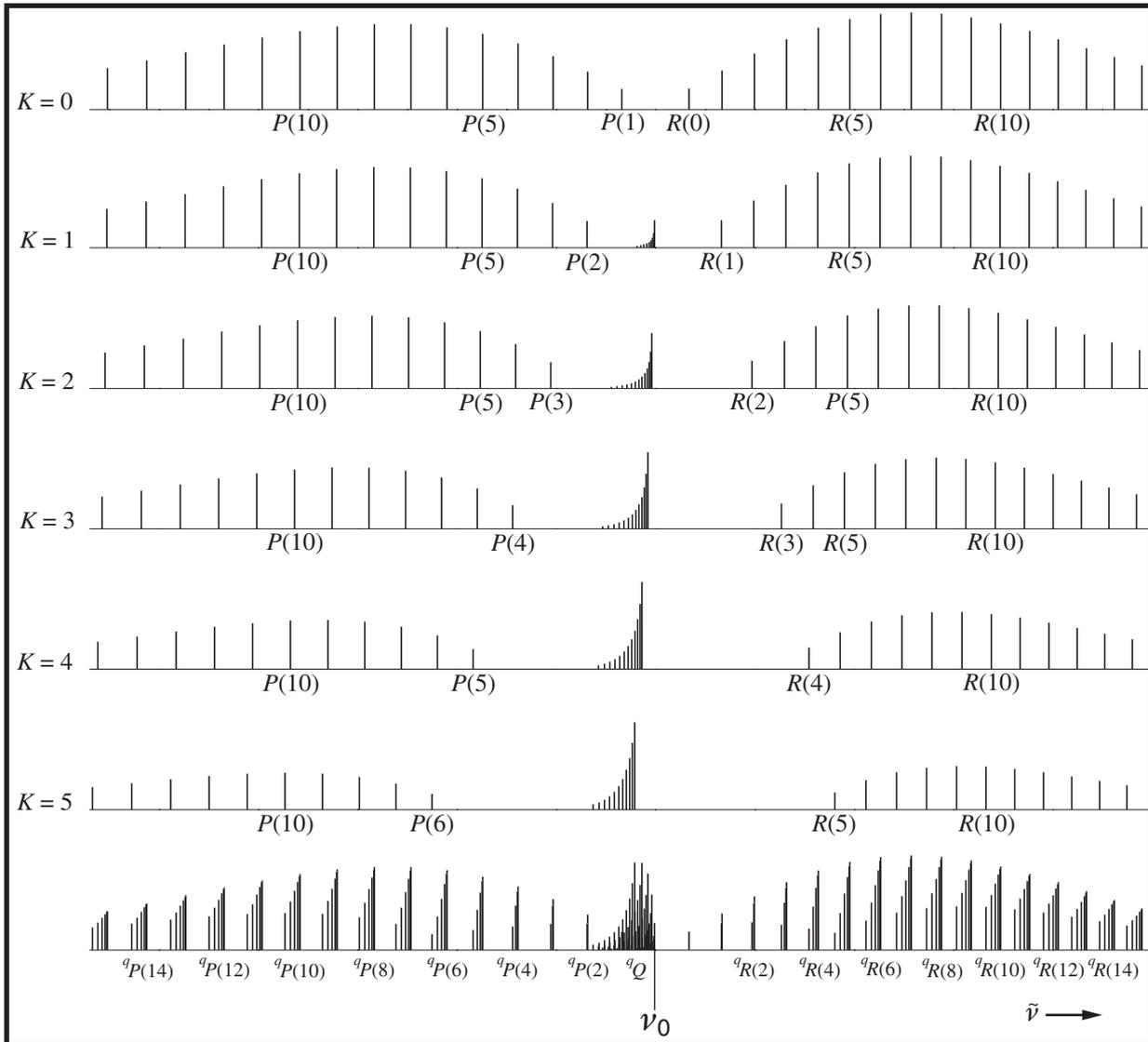


Abb. 7.1: Aufbau einer Parallelbande eines symmetrischen Kreisels mit kleinem K^2 -Term (s. Text). Eine Zentrifugaldehnung wurde nicht berücksichtigt. Parameter der Simulation: $A'' = 5.25$, $B'' = 1.70$, $\alpha^A = 0.08$, $\alpha^B = 0.02 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 298.15 \text{ K}$).

geregten Zustandes mit der Energie E') unter Vernachlässigung der Zentrifugaldehnung:

$$\begin{aligned}
 \nu &= E' - E'' \hat{=} E' - E_0 \approx \\
 &\nu_0 + \frac{1}{2} \left\{ (B' + C') J'(J' + 1) - (B_0 + C_0) J''(J'' + 1) \right\} \\
 &\quad + \left\{ A' - \frac{1}{2} (B' + C') \right\} K_a'^2 - \left\{ A'' - \frac{1}{2} (B'' + C'') \right\} K_a''^2 .
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

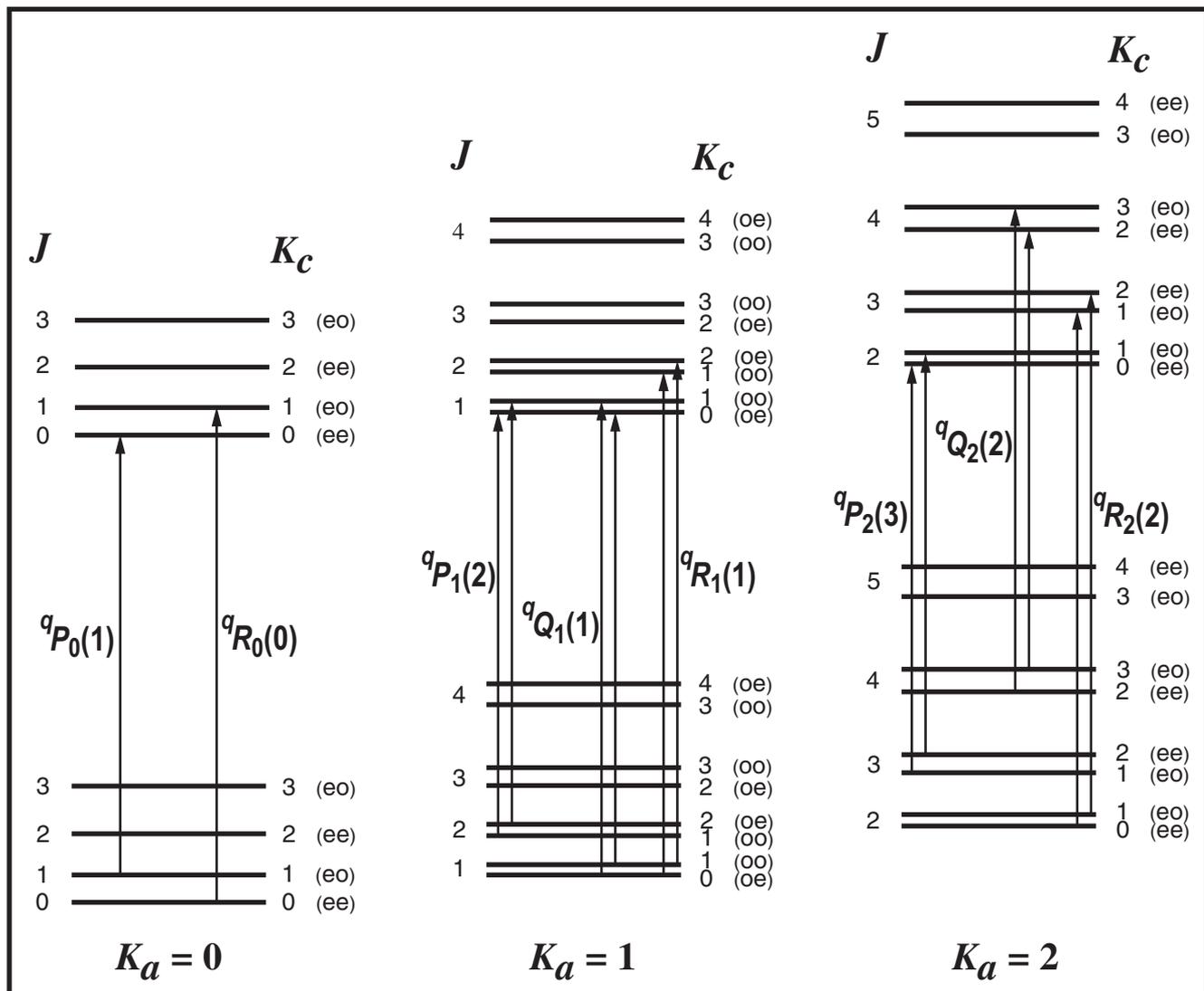


Abb. 7.2: Qualitatives Übergangsschema einer Parallelbande eines asymmetrischen nahe-prolate Kreisels. Die erlaubten Übergänge (jeweils kleinster möglicher J -Wert) sind für die ersten drei K_a -Werte eingezeichnet, Symmetrien der Rotationsniveaus sind gekennzeichnet.

Für den Q -Zweig ($\Delta J = 0$) einer Parallelbande ($\Delta K = 0$) erhält man aus (7.1) nach Substitution der Differenzen der Rotationskonstanten durch die α -Werte nach (2.54) und Umformen:

$$\nu({}^qQ) = \nu_0 - \underbrace{\left\{ \alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C) \right\}}_{\nu_0^{\text{sub}}} K_a^2 - \underbrace{\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C) J(J+1)}_{\Delta\nu} \quad \text{für} \quad \begin{cases} J' = J'' \\ K'_a = K''_a \end{cases} \quad (7.2)$$

In Gleichung (7.2) beschreibt der von K_a^2 -abhängige Term, $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ das Zentrum der jeweiligen K_a -Subbande ν_0^{sub} ($\hat{=}$ fiktive Position des qQ_K -Übergangs mit $J = 0$)

relativ zur Wellenzahl des Bandenzentrums ν_0 . Der Koeffizient des J^2 -abhängigen Terms, $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$, beschreibt die Linienposition (für einen gegebenen K_a -Wert) relativ zu ν_0^{sub} . Ist der K_a^2 -abhängige Term relativ zum J^2 -abhängigen Term klein, zeigt die resultierende Bande im P und R -Zweig isolierte J -Cluster mit einer K -Struktur, und die qQ -Zweige der einzelnen Subbanden koinzidieren im Bandenzentrum zu einem nicht aufgelösten, relativ intensiven Q -Zweig (wie in Abb. 7.1 gezeigt).

7.1 Monobromphosphan: PH₂Br

Die Grundzustandsparameter der beiden Isotopomere PH₂⁷⁹Br und PH₂⁸¹Br wurden, wie bereits in Kapitel 3.1, S. 48 erwähnt, durch MMW-Spektroskopie [36] bestimmt. Da die Parameter des Grundzustandes in S -Reduktion (I' -Repräsentation) veröffentlicht wurden und D_K auf einen inzwischen veralteten *ab initio* Wert fixiert wurde, und andererseits die *ab initio* Berechnungen [35] nur in A -Reduktion vorliegen, wurde der veröffentlichte Datensatz unter Verwendung des Pickett Programms [145] sowohl in A - als auch in S -Reduktion neu gefittet. Die Ergebnisse der Fits werden in den Tabellen 7.1 und 7.2 den veröffentlichten experimentellen, bzw. den vorliegenden *ab initio* berechneten Daten, gegenübergestellt. Da experimentell keine c -Typ Linien zugeordnet werden konnten [36], ist die A_0 -Rotationskonstante weitgehend unbestimmt. Bis auf A_0 ist der Unterschied der Parameter zwischen den Fits dieser Arbeit und den veröffentlichten Parametern insignifikant und eher auf die unterschiedliche Gewichtung der Linien im Pickett Programm⁵⁰⁾ als auf die geringfügig andere Zentrifugaldehnungskonstante D_K zurückzuführen. Zum besseren Vergleich der Qualität der Datensätze zwischen den ⁷⁹Br und ⁸¹Br Isotopen ist zusätzlich zur Linienzahl auch die Anzahl verschiedener Frequenzen mit angegeben. So weist der Datensatz von PH₂⁷⁹Br trotz seiner nominal größeren Linienzahl (89) keine größere physikalische Signifikanz auf als der von PH₂⁸¹Br (60 Linien) und liefert im Fit die gleiche Standardabweichung.

⁵⁰⁾ Die Komponenten nicht asymmetrieaufgespaltener Linien (oder überlagerte Linien) gehen mit dem relativen Gewicht $1/n$ (n = Anzahl gleicher Frequenzen) in den Fit ein. Nicht aufgespaltene Linien werden also nur einfach berücksichtigt.

Tab. 7.1: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten (MHz), quartische (kHz), sextische (Hz) Zentrifugaldehnungskonstanten des Grundzustandes von PH₂Br in **S-Reduktion**, I' -Repräsentation. Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	PH ₂ ⁷⁹ Br		PH ₂ ⁸¹ Br	
	Lit. [36]	diese Arbeit	Lit. [36]	diese Arbeit
<i>A</i>	129972(121)	129870(168)	129825(94)	129751(182)
<i>B</i>	4252.2182(15)	4252.2152(20)	4221.77421(93)	4221.7741(21)
<i>C</i>	4239.3750(15)	4239.3770(21)	4209.11400(92)	4209.1140(21)
<i>D_J</i>	2.072531(74)	2.07244(11)	2.043154(63)	2.04310(13)
<i>D_{JK}</i>	33.7670(83)	33.763(14)	33.3111(85)	33.313(19)
<i>D_K</i>	1770 ^b	1812.78 ^c	1770 ^b	1813.20 ^c
<i>d₁</i>	-0.00807(15)	-0.00784(21)	-0.00795(10)	-0.00794(23)
<i>d₂</i>	-0.000562(35)	-0.000592(50)	-0.000653(29)	-0.000734(52)
<i>H_{JK}</i>	0.0313(17)	0.0303(31)	0.0271(17)	0.0265(39)
<i>H_{KJ}</i>	1.063(48)	1.086(91)	1.100(20)	1.127(46)
σ (Fit) / kHz	52	52	23	52
Linienzahl	89	85 ^{d,e}	60 ^f	60 ^{d,f}

^a MP2/TZPf, Lit. [37]. ^b Festgehalten auf älteren *ab initio* Wert. ^c Festgehalten auf *ab initio* Wert. ^d Keine Wichtung, für alle Linien wurde eine experimentelle Unsicherheit von 50 kHz berücksichtigt. ^e 57 verschiedene Frequenzen. ^f 59 verschiedene Frequenzen.

Tab. 7.2: Experimentelle und theoretische Rotationskonstanten (MHz), quartische (kHz) und sextische (Hz) Zentrifugaldehnungskonstanten des Grundzustandes von PH₂Br in **A-Reduktion**, *I'*-Repräsentation. Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	PH ₂ ⁷⁹ Br		PH ₂ ⁸¹ Br	
	diese Arbeit	<i>ab initio</i> ^a	diese Arbeit	<i>ab initio</i> ^a
<i>A</i>	129870(167)	130500	129752(182)	130500
<i>B</i>	4252.3094(81)	4245.1	4221.8925(87)	4215.1
<i>C</i>	4239.2829(81)	4230.1	4208.9956(87)	4200.1
Δ_J	2.07362(14)	1.9448	2.04456(16)	1.9175
Δ_{JK}	33.757(14)	33.07	33.305(19)	32.65
Δ_K	1812.79 ^b	1812.79	1813.20 ^b	1813.20
δ_J	0.00784(21)	0.007597	0.00794(23)	0.007435
δ_K	47.1(38)	34.06	59.2(42)	33.58
Φ_{JK}	0.0568(53)		0.0684(73)	
Φ_{KJ}	1.005(90)		0.993(48)	
σ (Fit) / kHz	52		52	
Linienzahl	85 ^{c,d}		60 ^{c,e}	

^a MP2/TZ2Pf, Lit. [35]. ^b Fixiert auf *ab initio* Wert. ^c Keine Wichtung, für alle Linien wurde eine experimentelle Unsicherheit von 50 kHz berücksichtigt. ^d 57 verschiedene Frequenzen. ^e 59 verschiedene Frequenzen.

Bei den nachfolgend beschriebenen Analysen der schwingungsangeregten Zustände von PH₂Br wurden sowohl in *A*- als auch in *S*-Reduktion die in dieser Arbeit erhaltenen Grundzustandsparameter verwendet.

7.1.1 Analyse der PBr-Streckschwingung (ν_4)

Die ν_4 Bande von PH₂Br erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von ca. 40 cm⁻¹ und zeigt, wie die PX-Streckschwingungen der anderen Halogenphosphate auch, das typische Aussehen einer reinen *a*-Typ (Parallel-) Bande. Das charakteristische Merkmal der Bande ist der scharfe, aber intensitätsschwache ^q*Q*-Zweig im Ban-

denzentrum (siehe Abb. 7.3), aus dessen Kanten sich der Bandenursprung von PH₂⁷⁹Br zu 399.79 cm⁻¹ bzw. zu 398.35 cm⁻¹ im Falle von PH₂⁸¹Br abschätzen läßt.

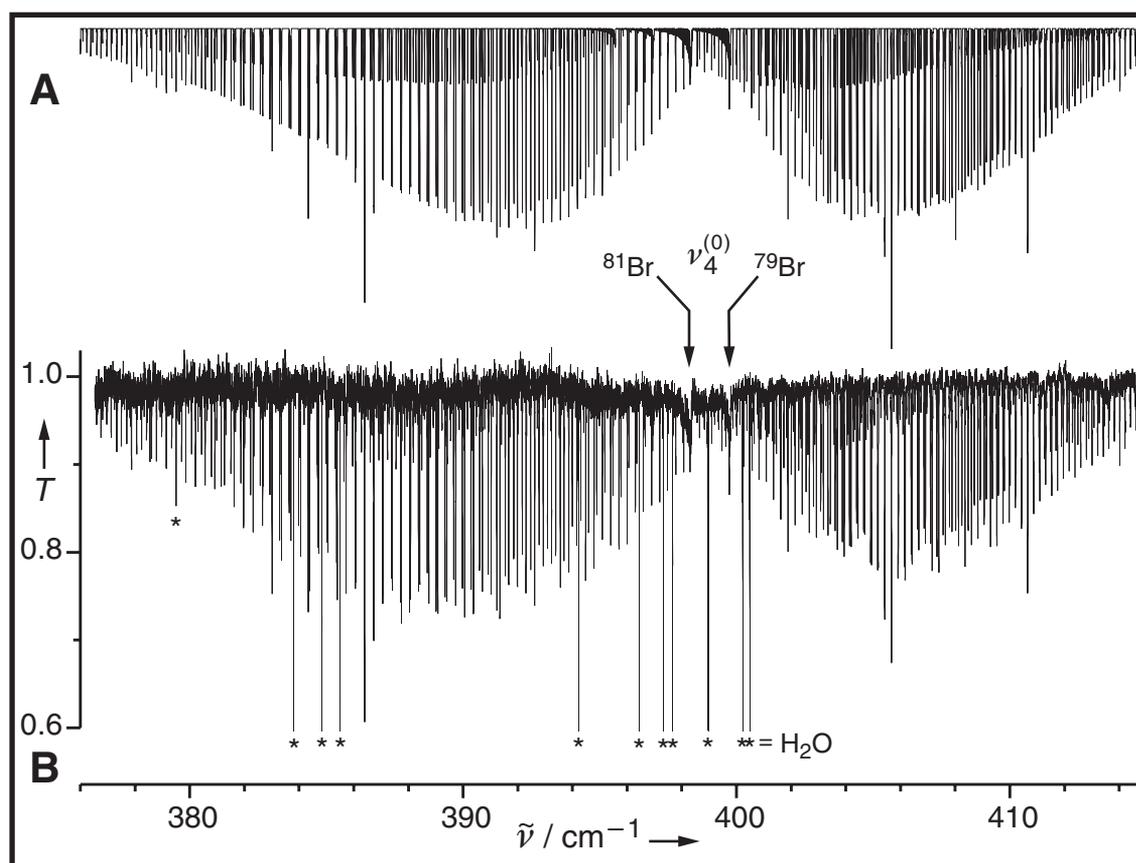


Abb. 7.3: Übersichtsspektrum der ν_4 Bande von PH₂Br im Bereich von 376 bis 415 cm⁻¹ (effektive Auflösung: 5×10^{-3} cm⁻¹).

A: Mit den Parametern aus Tab. 7.3 simuliertes Spektrum inklusive der heißen Bande $2\nu_4 - \nu_4$.

B: Experimentelles Spektrum mit Kennzeichnung der Bandenzentren der ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ Banden für PH₂⁷⁹Br und PH₂⁸¹Br. H₂O-Linien sind durch einen Stern markiert.

Der qQ -Zweig beider Isotopomerer ist aufgrund des positiven Vorfaktors $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($\approx 6.8 \times 10^{-4}$ cm⁻¹) in Gleichung (7.2) zu kleineren Wellenzahlen hin abgeschattiert. Wegen des vom Betrag her sehr kleinen Vorfaktors $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ (${}^{79}\text{Br} \approx 3.2 \times 10^{-5}$ cm⁻¹, ${}^{81}\text{Br} \approx -6.0 \times 10^{-6}$ cm⁻¹) ist keine K_a -Struktur erkennbar, und der qQ -Zweig ist nicht aufgelöst (Abb. 7.4A-C). Da der K_a^2 -abhängige Term aus (7.2) um Größenordnungen kleiner ist als der J^2 -abhängige, handelt es sich bei den in den P und R -Zweigen auftretenden Linien um J'' -Cluster, deren K_a -Struktur auch bei hohen J -Werten experimentell nicht aufgelöst wird. Da die Vektorkomponenten der Schwingungsbewegung ausschließlich parallel zur PX-Bindungsachse auftreten (vgl. Abb. 3.1, S. 47), zeigt die ν_4 -Bande der Monohalogenphosphane die größte Abhängigkeit der

Schwingungsfrequenz vom jeweiligen Halogenatom aller Grundschnwingungen⁵¹⁾, sowie demzufolge auch die größte Isotopieverschiebung, die von $\Delta\nu_4$ ⁵²⁾ = 6.2 cm⁻¹ beim PH₂Cl [71] auf $\Delta\nu_4$ ⁵³⁾ = 1.44 cm⁻¹ beim PH₂Br sinkt. Im PH₂Br wird die „kalte“ ν_4 -Bande noch von der „heißen“ Bande, $2\nu_4 - \nu_4$ begleitet (siehe Abb. 7.4), die bei 298 K laut Bandenkontursimulation eine relative Intensität von 31 % bezogen auf die kalte ν_4 -Grundschnwingung aufweist. Nach Gleichung (7.3) [146] erhält man mit $kT/hc = 207.223$ cm⁻¹ bei 298 K für die Besetzungszahlen P_ν der Schwingungsniveaus $\nu = 0-2$ in der Näherung eines harmonischen Oszillators: $P_0 = 0.855$, $P_1 = 0.124$ und $P_2 = 0.018$.

$$P_\nu = \left(1 - e^{-\nu_4^{(0)} \frac{hc}{kT}}\right)^{-1} e^{-\nu_4^{(0)} \nu \frac{hc}{kT}} \quad (7.3)$$

Die Wellenzahldifferenz $\nu_4 - (2\nu_4 - \nu_4)$ beträgt 2.79922(14) cm⁻¹ für PH₂⁷⁹Br und 2.77715(12) cm⁻¹ für PH₂⁸¹Br. Somit ist die heiße Bande um ca. 2.8 cm⁻¹ gegenüber dem Grundton zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Aus dieser Wellenzahldifferenz errechnet sich nach Gleichung (7.4) (Herleitung siehe Anhang A6, S. 221) eine Anharmonizitätskonstante von $x_{44}(\text{PH}_2^{79}\text{Br}) = -1.399610(72)$ cm⁻¹ bzw. $x_{44}(\text{PH}_2^{81}\text{Br}) = -1.388574(59)$ cm⁻¹.

$$\Delta\nu_4^{(2)} = \nu_4 - (2\nu_4 - \nu_4) = \omega_4^{(0)} + x_{44}^{(0)} - \left(\omega_4^{(0)} + 3x_{44}^{(0)}\right) \approx -2x_{44} \quad (7.4)$$

Die *ab initio* (MP2/TZ2Pf) berechnete Anharmonizitätskonstante beträgt $x_{44} = -1.30$ cm⁻¹ mit einer Ungenauigkeit, die erfahrungsgemäß [35] durchaus bis zu ca. 10 % betragen kann.

Der Einstieg in die Rotationsanalyse gestaltete sich relativ einfach, da ausgehend von den ^qQ-Zweigen Serien von Linien im Abstand von ca. $2\bar{B} = B + C \approx 0.28$ cm⁻¹ direkt identifiziert werden konnten. Im Bereich der Bandenmitte weist die Simulation mit

51) $\nu_4^{(0)}$: PH₂F ≈ 807.36 cm⁻¹ [71], PH₂³⁵Cl ≈ 511.23 cm⁻¹ [71], PH₂⁷⁹Br ≈ 399.79 cm⁻¹ und PH₂I ≈ 337.60 cm⁻¹ [76].

52) $\Delta\nu_4(\text{PH}_2\text{Cl}) = \nu_4(\text{PH}_2^{35}\text{Cl}) - \nu_4(\text{PH}_2^{37}\text{Cl})$.

53) $\Delta\nu_4(\text{PH}_2\text{Br}) = \nu_4(\text{PH}_2^{79}\text{Br}) - \nu_4(\text{PH}_2^{81}\text{Br})$.

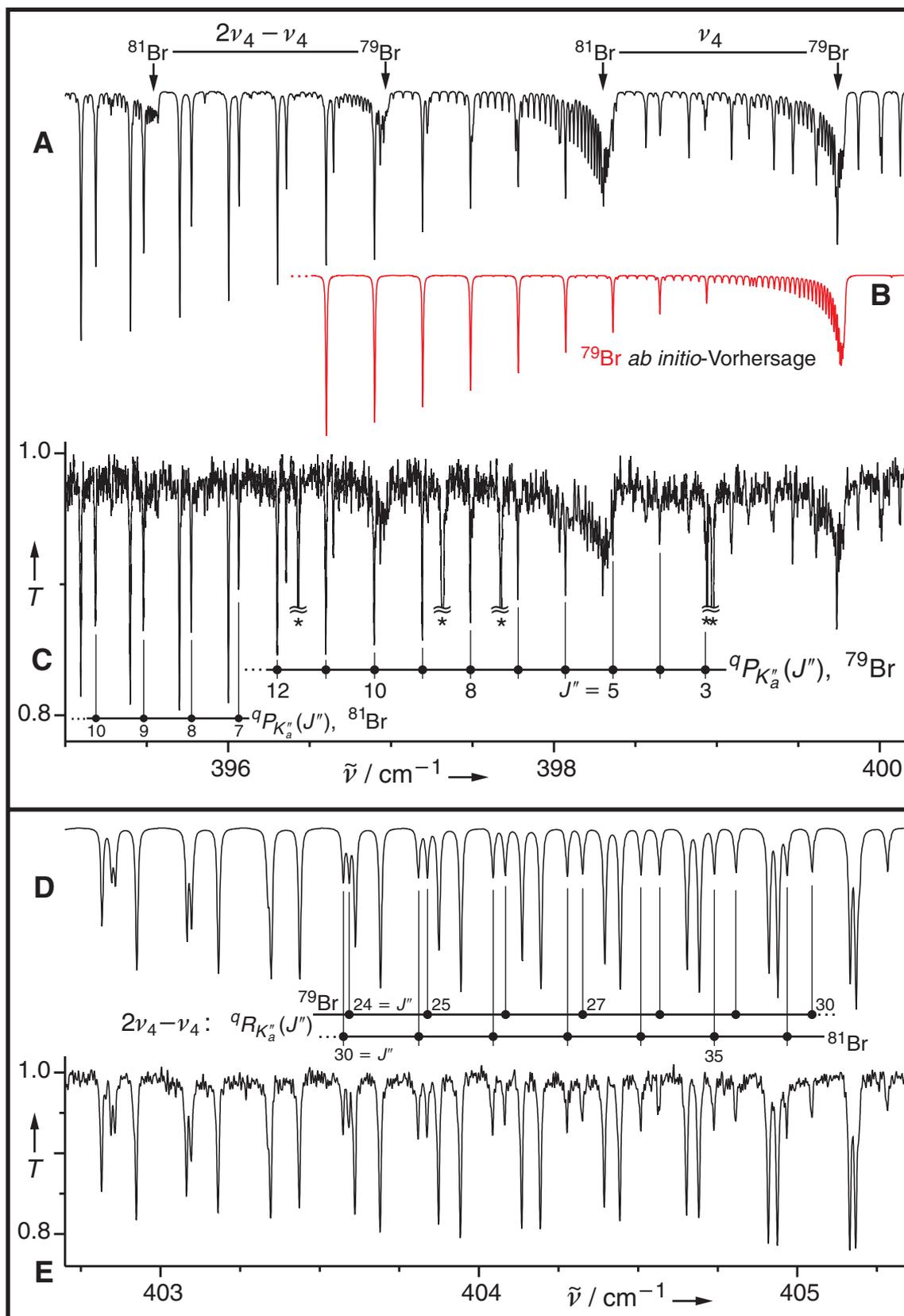


Abb. 7.4: Details der kalten ν_4 - und der heißen $2\nu_4-\nu_4$ -Bande von PH₂Br. Oben: Ausschnitt aus dem Bereich des Bandenzentrums. **A**: Simulation. **C**: Experimentelles Spektrum. **B**: Mit den skalierten *ab initio* α -Werten simuliertes Teilspektrum von PH₂⁷⁹Br. Unten: Ausschnitt aus dem *R*-Zwei. **D**: Simulation mit Kennzeichnung einiger Übergänge der heißen Bande. **E**: Experimentelles Spektrum.

den, auf der Basis von PH₂I skalierten, *ab initio* berechneten α -Werten (und korrigiertem Bandenursprung) zudem eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum auf (vgl. Abb. 7.4B), so daß eine direkte Zuordnung vorgenommen werden konnte. Die Datensätze des ⁷⁹Br-Isotops (1355 IR-Übergänge mit $2 \leq J' \leq 69$, $0 \leq K'_a \leq 6$) und des ⁸¹Br-Isotops (1253 IR-Übergänge mit $0 \leq J' \leq 69$, $0 \leq K'_a \leq 6$) wurden mit dem Pickett-Programm [145] in A- und S-Reduktion gefittet und ermöglichten die Bestimmung der Rotationskonstanten und des Bandenzentrums des $\nu_4 = 1$ Zustandes.

In einem als Test durchgeführten Fit konnten zwar auch die quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten Δ_J , Δ_K und Δ_{JK} signifikant bestimmt werden aber ihre Schwingungsabhängigkeiten ($\beta(\Delta, \delta)_\nu = (\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_\nu$), die in Analogie zu der Schwingungsabhängigkeit der Rotationskonstanten (α -Werte) als β -Werte bezeichnet werden, waren nur unzureichend determiniert. Die Standardabweichung des Fits verbesserte sich im Vergleich zu dem Fit ohne Zentrifugaldehnungskonstanten ebenfalls nur unwesentlich (⁷⁹Br: 0.93 \rightarrow 0.80, ⁸¹Br: 0.84 \rightarrow 0.80). Da die Simulation erwartungsgemäß ebenfalls keinerlei Änderung zeigte, erweisen sich die quartischen Zentrifugaldehnungsterme als überflüssig und wurden im Fit auf die jeweiligen Grundzustandswerte festgehalten.

Da die K_a -Struktur der J -Cluster experimentell nicht befriedigend aufgelöst werden konnte, wurden die meisten Übergänge mit $K'_a \leq 6$ jeweils mit der gleichen Wellenzahl eingegeben. Eine Asymmetrieaufspaltung der $K_a = 1$ Niveaus ist im Spektrum ab ca. $J' = 34$ zu erahnen. Jedoch konnten nur wenige der asymmetrieaufgespaltenen Linien mit beiden Komponenten im Fit berücksichtigt werden, da meist zumindest eine Komponente nur als Schulter der breiten J -Cluster beobachtet werden konnte und diese Linien zu einer hohen Standardabweichung des Fits führten. Die Ergebnisse der Rotationsanalysen der Banden ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ sind in den Tabellen 7.3 und 7.4 zusammengefaßt. Tabelle 7.5 zeigt den Vergleich einiger experimenteller $\nu_4 = 1$ Parameter mit den *ab initio* berechneten Werten.

Tab. 7.3: Experimentelle ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹), Rotationskonstanten (MHz) und Δ_J (kHz) von PH₂Br in **A-Reduktion**, I' -Repräsentation^a. Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	ν_4		$2\nu_4 - \nu_4$	
	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br
ν_0	399.791930(63)	398.353727(41)	396.99271(13)	395.57658(11)
<i>A</i>	129848.529(90)	129733.495(84)	129827.62(17)	129712.98(12)
<i>B</i>	4231.822(27)	4201.561(26)	4211.5849(78)	4181.3301(78)
<i>C</i>	4218.727(27)	4188.733(25)	4198.2993(66)	4168.5497(78)
Δ_J	2.07362 ^b	2.04456 ^b	2.1416(17)	2.0593(18)
σ (Fit) / 10 ⁻³ cm ⁻¹	0.93	0.84	1.42	1.24
Linienzahl	1355	1253	832	1100

^a Nicht aufgeführte Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf die Grundzustandswerte aus Tab. 7.2 festgehalten.^b Festgehalten auf Grundzustandswert.Tab. 7.4: Experimentelle ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹), Rotationskonstanten (MHz) und D_J (kHz) von PH₂Br in **S-Reduktion**, I' -Repräsentation^a. Eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	ν_4		$2\nu_4 - \nu_4$	
	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br
ν_0	399.791930(63)	398.353727(41)	396.99204(15)	395.57658(11)
<i>A</i>	129848.529(90)	129730.497(84)	129832.14(57)	129709.99(12)
<i>B</i>	4231.726(27)	4201.444(26)	4211.7030(87)	4181.2120(78)
<i>C</i>	4218.823(26)	4188.850(25)	4198.2429(75)	4168.6675(78)
D_J	2.07244 ^b	2.04456 ^b	2.1441(18)	2.0578(18)
σ (Fit) / 10 ⁻³ cm ⁻¹	0.93	0.84	1.42	1.24
Linienzahl	1355	1253	832	1100

^a Nicht aufgeführte Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf die Grundzustandswerte aus Tab. 7.1 festgehalten.^b Festgehalten auf Grundzustandswert.

Tab. 7.5: Vergleich einiger $\nu_4 = 1$ Molekülparameter von PH₂Br aus Experiment und *ab initio* Rechnungen [35]. Eine Standardabweichung in Klammern.

	exp. A -Reduktion		exp. S -Reduktion		<i>ab initio</i> ^a (PH ₂ ⁷⁹ Br)
	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	
Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten α_i / MHz					
α_4^A	21.471(90) ^b	18.505(84) ^b	21.471(90) ^b	20.503(84) ^b	31.48
α_4^B	20.487(28)	20.331(27)	20.489(27)	20.330(26)	19.484
α_4^C	20.555(28)	20.262(27)	20.554(26)	20.264(25)	19.367
Anharmonizitätskonstante x_{ij} / cm^{-1}					
x_{44}	-1.399610(72)	-1.388574(59)	-1.399610(72)	-1.388574(59)	-1.30
Wellenzahl der Grundschiwingung und Isotopenshift / cm^{-1}					
$\nu_4^{(0)}$	399.791930(63)	398.353727(41)	399.791930(63)	398.353727(41)	410
$\Delta\nu_4$	1.438203(75)		1.438203(75)		1.51

^a MP2/TZ2Pf. ^b Bei der Berechnung des Fehlers nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wurde der Fehler der A_0 -Werte (Tab. 7.1 bzw. 7.2) nicht berücksichtigt.

In Analogie zur Rotationsanalyse der kalten ν_4 -Bande wurden dann die J -Cluster der heißen $2\nu_4 - \nu_4$ -Bande, wiederum ausgehend von dem gut sichtbaren qQ -Zweig, zugeordnet. Beim Fit der Datensätze beider Isotopomere (⁷⁹Br: 832 IR-Übergänge mit $0 \leq J' \leq 70$, $0 \leq K'_a \leq 6$; ⁸¹Br: 1100 IR-Übergänge mit $1 \leq J' \leq 60$, $0 \leq K'_a \leq 6$) dienten die zuvor erhaltenen Parameter der jeweiligen kalten ν_4 -Bande als Parameter des unteren Zustandes und wurden im Fit festgehalten. Während der Fit der $2\nu_4 - \nu_4$ -Bande des ⁸¹Br-Isotopomeren in Analogie zum $\nu_4 = 1$ Zustand mit auf den Grundzustandswerten festgehaltenen Zentrifugaldehnungskonstanten möglich war, mußte beim ⁷⁹Br-Isotopomeren Δ_J (bzw. D_J) freigegeben werden um Fitkonvergenz zu erreichen. Um eine Konsistenz zwischen den Isotopomeren herzustellen, wurde diese Zentrifugaldehnungskonstante beim ⁸¹Br-Isotopomeren ebenfalls freigegeben.

Mit Hilfe der beobachteten Schwingungsfrequenzen der kalten ν_4 und der heißen $2\nu_4 - \nu_4$ Bande läßt sich nach $\nu_0(2\nu_4) = \nu_4^{(0)} + \nu_0(2\nu_4 - \nu_4)$ ebenfalls die Schwingungsfrequenz des Obertons $2\nu_4$ berechnen. Die anderen $\nu_4 = 2$ - Parameter können unter Annahme einer linearen Schwingungsabhängigkeit nach $\alpha_{44}^{(X)} = 2\alpha_4^{(X)}$ aus den ent-

sprechenden Konstanten des $\nu_4 = 1$ Zustandes extrapoliert werden. Die auf diese Weise bestimmten $\nu_4 = 2$ Parameter sind in Tab. 7.6 für die *S*-Reduktion zusammengefaßt.

Tab. 7.6: Berechnete (s. Text) $\nu_4 = 2$ Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und Rotationskonstanten (MHz) von PH₂Br. **S-Reduktion**, I^r -Repräsentation^a.

Konstante	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br
ν_0	796.78464(19)	793.93031(14)
<i>A</i>	129827.06(18) ^b	129709.99(17) ^b
<i>B</i>	4211.238(53)	4181.115(52)
<i>C</i>	4198.270(52)	4168.586(50)

^a Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf die Grundzustandswerte (Tab. 7.1) festgehalten. ^b Bei der Berechnung des Fehlers nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wurde der Fehler der A_0 -Werte (Tab. 7.1) nicht berücksichtigt.

Die beim Fit des $\nu_4 = 1$ Zustandes erzielte Standardabweichung entspricht ca. 1/6 der nominellen Spektrenaufösung ($1/\text{MOPD} = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) und kann voll befriedigen. Die $\nu_4 = 1$ Parameter zeigen im Vergleich mit den Grundzustandswerten keine auffälligen Veränderungen. Aus diesem Grund, sowie aufgrund der ausgezeichneten Übereinstimmung der Simulation mit dem experimentellen Spektrum kann eine Störung der Zustände $\nu_4 = 1$ und 2 weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Abweichung zwischen den experimentellen und den *ab initio* berechneten α -Konstanten liegt, mit Ausnahme des α_4^A -Wertes, zwischen 4 und 6 % und ist damit als gering zu bezeichnen. Angesichts der nicht aufgelösten K_a -Struktur der *J*-Cluster sowie der kaum bestimmten A_0 -Rotationskonstanten sollte die mit ca. 65 % große Abweichung des α_4^A -Wertes vom theoretischen Wert nicht überbewertet werden. Beim Vergleich der verschiedenen Reduktionsverfahren fällt die mit 10 % große Änderung von α^A bei PH₂⁸¹Br auf. Während die *A*-Reduktion einen α^A -Wert liefert der kleiner als α^B und α^C ist, ergibt die *S*-Reduktion die *ab initio* berechnete Reihenfolge $\alpha^A > \alpha^B, \alpha^C$. Von einem Versagen der *A*-Reduktion kann aber trotzdem nicht die Rede sein, da sowohl die Standardabweichung der Fits als auch die erhaltenen Konstanten und deren Fehler (vgl. Tab. 7.5) annähernd identisch sind. Da die aus den Grundzustandswerten

(Tab. 7.1 & 7.2) berechneten κ -Werte für beide Isotope und beide Reduktionen bis zur letzten signifikanten Stelle identisch auffallen, existiert physikalisch kein Grund warum die A-Reduktion nur bei einem Isotopomeren der S-Reduktion unterlegen sein sollte. Wie bereits in Lit. [36] festgestellt wurde,

Zitat: „Both A- and S-reductions were tried. Although both fits give the same standard deviation and require the same number of fitted parameters, the S-reduction gives a much better conditioned system, which is not surprising because PH₂Br is a near-symmetric top.“

handelt es sich wahrscheinlich um einen Effekt, der über die Grundzustandsparameter „eingeschleppt“ wurde.

Die Abweichung der experimentell ermittelten Anharmonizitätskonstante, x_{44} , von PH₂⁷⁹Br von dem entsprechenden *ab initio* Wert, fällt mit 7 % ebenfalls gering aus. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei der Berechnung der theoretischen Anharmonizitätskonstante einige anharmonische Wechselwirkungen zwischen den Fermi-Paaren ($\nu_1/2\nu_2$), ($\nu_2/\nu_3+\nu_4$) und ($\nu_3/2\nu_4$) berücksichtigt wurden. Dabei kommt der letztgenannten Wechselwirkung mit dem berechneten Wechselwirkungselement $W_{3,44} = 0.765 \text{ cm}^{-1}$ [35] eine besondere Bedeutung im Hinblick auf die Rotationsanalyse der ν_3 -Bande zu, da die beteiligten Zustände beim PH₂Br nur ca. $15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ energetisch voneinander separiert vorliegen. Dagegen spielt diese anharmonische Resonanz bei den anderen Monohalogenphosphanen aufgrund des viel größeren Abstandes zwischen ν_3 und $2\nu_4$ (z.B. 80 cm^{-1} beim PH₂I) keine Rolle. Aufgrund der anharmonischen Resonanzen sind die aus den Parametern der ungestörten ν_4 -Bande extrapolierten $2\nu_4$ -Parameter (Tab. 7.6) mit Vorbehalten behaftet und sollen als effektive Parameter angesehen werden.

7.1.2 Analyse der HPBr-Deformationsschwingung (ν_3)

Wie Tabelle 4.1 auf Seite 64 zu entnehmen ist, standen im Bereich der ν_3 -Bande nahe 800 cm^{-1} zwei experimentelle Spektren zur Verfügung, die sich in Scananzahl und Partialdruck der Reaktanden unterscheiden. Das erste dieser Spektren wurde durch Summierung von 60 Einzelscans erhalten und ist in Abb. 7.5A wiedergegeben. Bei ca.

790 cm⁻¹ treten die scharfen *Q*-Zweige der ν_{11} -Bande des Eduktmoleküls P₂H₄ deutlich hervor. Weiterhin überlagern diese Diphosphan-Restabsorptionen teilweise den *P*-Zweig der ν_3 -Bande von PH₂Br. Dagegen weist das zweite experimentelle Spektrum (Abb. 7.5B) keine P₂H₄-Restabsorptionen mehr auf, zeigt aber deutlich intensivere Linien des Nebenproduktes PH₃ und besitzt aufgrund der um den Faktor drei geringeren Scananzahl (20) ein deutlich schlechteres Signal zu Rausch-Verhältnis als das erstgenannte Spektrum. Jedes der beiden experimentellen Spektren besitzt in einem bestimmten Wellenzahlenbereich gewisse „Vorteile“ und beide ergänzen sich komplementär.

Wie später genauer erläutert wird, bestehen die erkennbaren „Linien“ der ν_3 -Bande von PH₂Br fast ausschließlich aus komplexen (unvollständig aufgelösten) Überlagerungen mehrerer Linien, und teilweise sind in einem Spektrum Details solcher „Peaks“ erkennbar, die in dem anderen Spektrum aufgrund von Rauschen bzw. Druckverbreiterung nicht mehr erkennbar sind. Aus diesen Gründen wurden zur Identifizierung der Linien beide experimentelle Spektren parallel benutzt, während die Zuordnung der Linien ausschließlich mit Hilfe des zweiten (P₂H₄ freien) Spektrums erfolgte. Um PH₃-Linien, die den *Q* und *P*-Bereich der ν_3 -Bande überlagern (Abb. 7.5B), sicher zu identifizieren und von der Zuordnung auszuschließen, wurde das in Abb. 5.5, S. 79 gezeigte PH₂I-Spektrum benutzt, das in diesem Wellenzahlenbereich ausschließlich PH₃-Absorptionen (in vergleichbarer Intensität) aufweist.

7.1.2.1 Beschreibung der Bandenstruktur

Die ν_3 -Bande von PH₂Br erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von ca. 35 cm⁻¹, besitzt in den erhaltenen Spektren eine mittlere bis schwache Intensität und zeigt das Aussehen einer reinen *a*-Typ (Parallel-) Bande. Die charakteristischen Merkmale der Bande sind das Fehlen eines intensiven, scharfen *Q*-Zweiges im Bandenzentrum sowie eine asymmetrische Intensitätsverteilung der erkennbaren Peaks, die sich besonders deutlich in einer zur Mitte des *P*-Zweiges hin stark ansteigenden Intensität äußert (vgl. Abb. 7.5). Weiterhin ist die, verglichen mit dem *R*-Zweig, deutlich geringere Liniendichte des *P*-Zweiges auffällig, die bereits in den Übersichtsspektren gut erkennbar ist. Im Bereich des Bandenzentrums beobachtet man zwei eng nebeneinander laufende Serien von gut separierten ${}^qQ_{Ka}$ -Clustern in Form intensitätsschwacher, nicht aufgelöster Bandenköpfe (Abb. 7.6). Aufgrund des vom Betrag her sehr großen, negati-

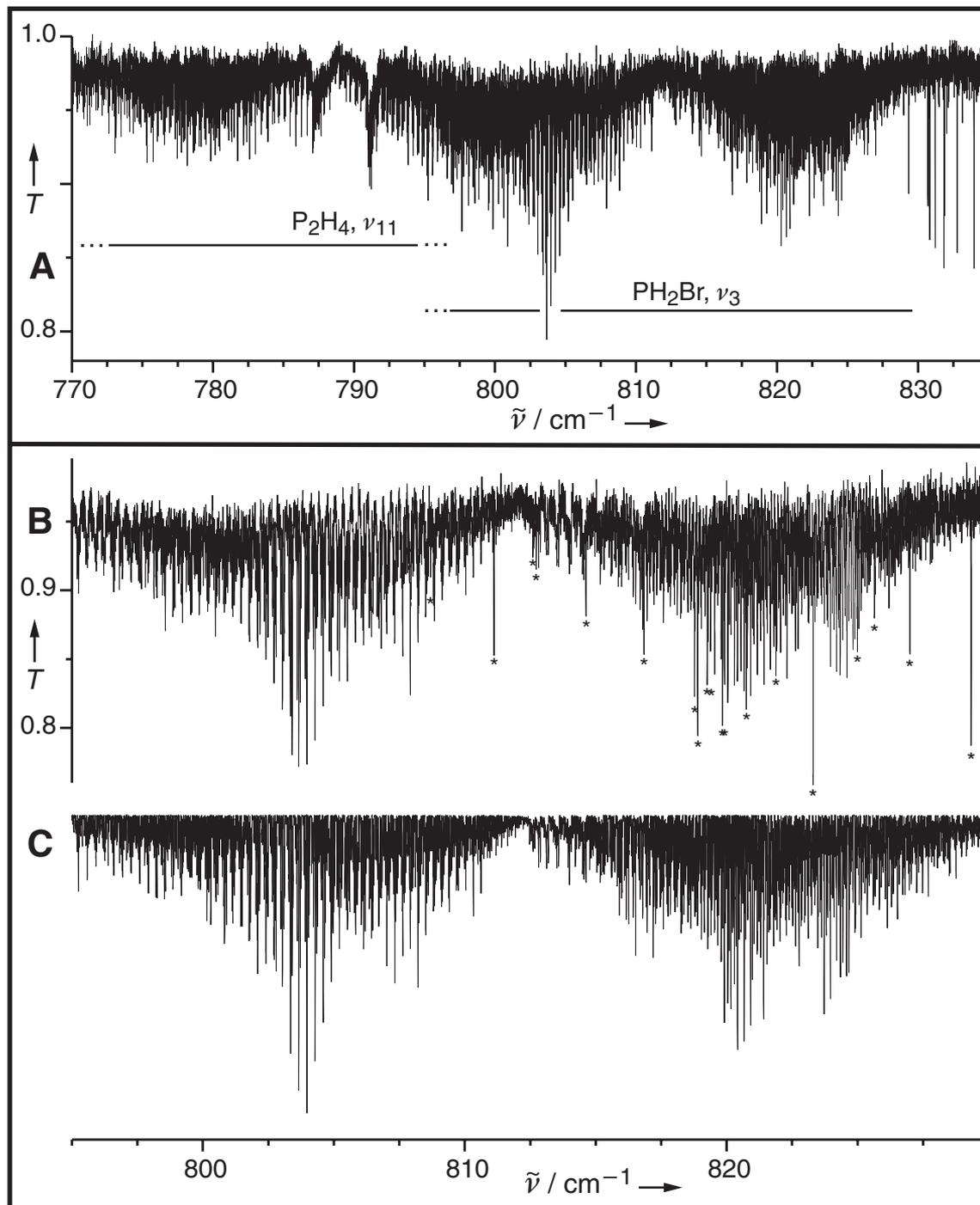


Abb. 7.5: Übersichtsspektren der ν_3 -Bande von PH_2Br ($1/\text{MOPD}: 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

A: Erstes experimentelles Spektrum (60 Scans) der Produkte der Gasphasenreaktion von 2 hPa P_2H_4 mit 10 hPa HBr (vgl. Tab. 4.1) im Bereich von 770 - 835 cm^{-1} . Restabsorptionen der ν_{11} -Bande von P_2H_4 sind markiert.

B: Zweites, P_2H_4 -freies experimentelles Spektrum (20 Scans) im Bereich der ν_3 -Bande (795 - 830 cm^{-1}) von PH_2Br . PH_3 -Linien sind mit einem Stern markiert.

C: Mit den Parametern aus Tab. 7.7 (Modell 1) simuliertes Spektrum (effektive Auflösung: $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

ven Vorfaktors $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= -0.038 \text{ cm}^{-1}$) in Gleichung (7.2) sind die ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster (eines Isotopomeren) klar separiert und verlaufen mit steigenden K_a -Werten zu hohen Wellenzahlen hin. Aufgrund des positiven Vorfaktors $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) sind die Bandenköpfe nicht aufgelöst und zu kleineren Wellenzahlen hin abgeschattiert (Abb. 7.6).

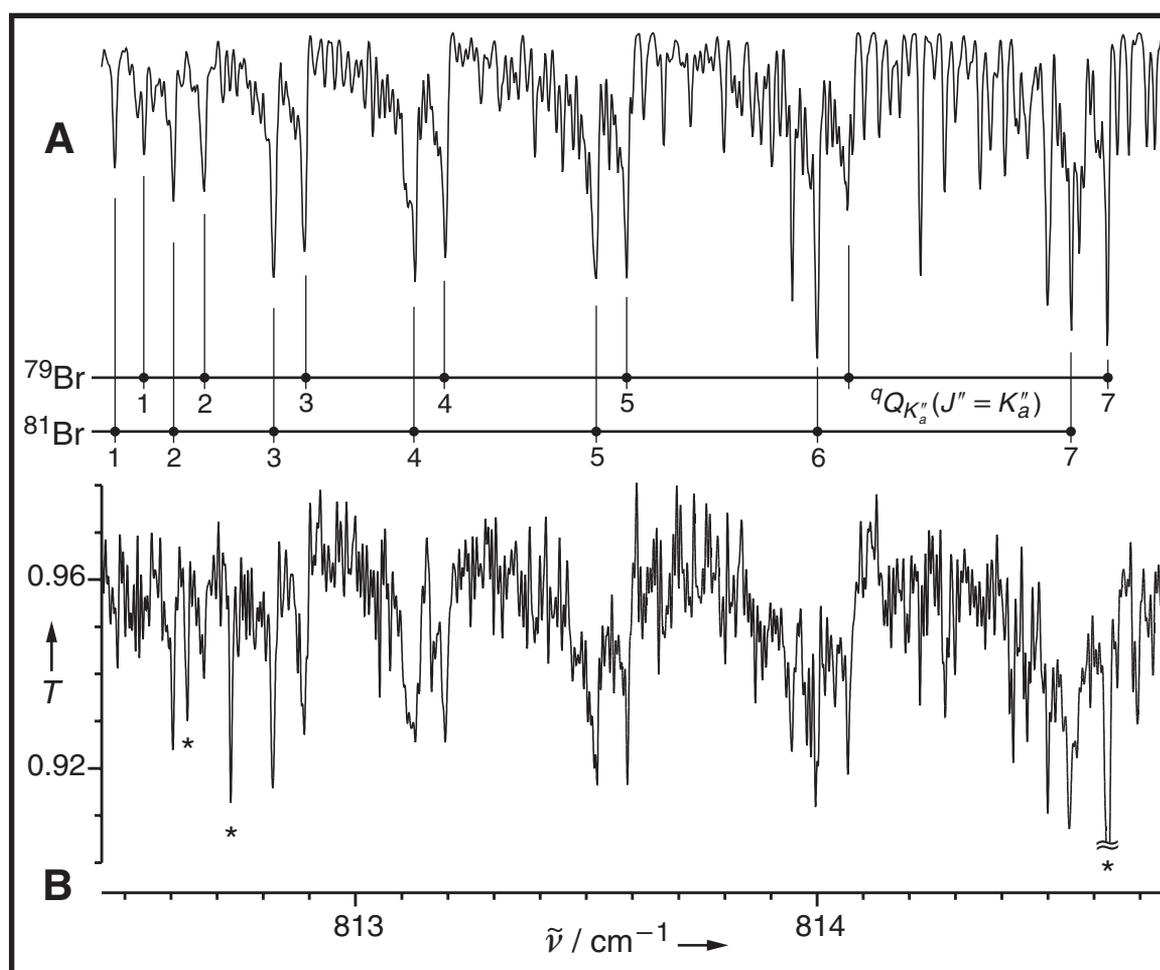


Abb. 7.6: Ausschnitt aus dem Bereich des qQ -Zweiges der ν_3 -Bande von PH₂Br.

A: Simulation mit Zuordnung der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster.

B: Experimentelles Spektrum. PH₃-Linien sind mit einem Stern markiert.

Die ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster mit $K_a = 2-5$ sind im experimentellen Spektrum leicht identifizierbar, während die Cluster höherer K_a -Werte bereits durch qR -Linien als auch durch PH₃-Linien überlagert werden und schwerer zu identifizieren sind. Für $K_a \geq 8$ sind diese ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster so stark von R -Zweig Linien überlagert, daß sie ohne weiteres nicht mehr zu identifizieren sind.

Mit Hilfe der qQ -Bandenköpfe lassen sich der Bandenursprung als auch die Isotopieverschiebung in guter Übereinstimmung mit den *ab initio* berechneten Werten (vgl. Tabelle 3.2 auf Seite 48) zu $\nu_3^{(0)} \approx 812.5 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu_3 \approx 0.06 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Da der K_a^2 -abhängige Term aus (7.2) um den Faktor 80 größer ist als der J^2 -abhängige, erwartet man in den *P*- und *R*-Zweigen keine isolierten J'' -Cluster, sondern ein eher „chaotisches“ Aussehen ohne offensichtliche K_a -Struktur. Während der *R*-Zweig der ν_3 -Bande die erwartete regellose Struktur aufweist, trifft das im *P*-Zweig nur für den Bereich kleiner J -Werte in der Nähe des Bandenzentrums zu. Zur Mitte des *P*-Zweiges hin bilden sich durch zufällige Überlagerungen deutlich separierte, nur teilweise aufgelöste Cluster aus, die in der Mitte des *P*-Zweiges ein charakteristisches Muster aufweisen (Abb. 7.7A&B). Im Zentrum des *P*-Zweiges bestehen diese Cluster im wesentlichen aus Überlagerungen von qQ -Linien mit jeweils gleichen K_a'' - und J'' -Quantenzahlen der beiden Isotopomere (siehe Abb. 7.7C&D) und führen zu dem beschriebenen Intensitätsmuster des *P*-Zweiges sowie zu dessen geringer Liniendichte verglichen mit dem *R*-Zweig.

7.1.2.2 Rotationsanalyse

Die Struktur der Bande wird in komplexer Weise durch die relative Größe der α -Konstanten, der Isotopieverschiebung als auch durch die Coriolisstörungen mit dem $\nu_6 = 1$ Niveau bestimmt. Aus einer Vielzahl von Gründen war die Linienzuordnung der ν_3 -Bande extrem zeitintensiv und zu keinem Zeitpunkt trivial. Der Hauptgrund hierfür liegt sicherlich in der Anwesenheit von zwei Isotopen, die „unglücklicherweise“ eine Isotopieverschiebung aufweisen, die mit ca. 0.064 cm^{-1} der Größe des K_a^2 -abhängigen Terms in Gleichung (7.2) sehr ähnlich ist und zu zahllosen, experimentell nicht aufgelösten Überlagerungen führt. Zudem besitzen beide Isotopomere die gleiche natürliche Häufigkeit und Kernspinstatistik spielt keine Rolle, so daß sich über die Identität eines Übergangs etwa aufgrund einer Intensitätsalternanz keinerlei Hinweise ergeben. Zahlreiche Überlagerungen mit Absorptionen der Edukte bzw. Produkte der Bildungsreaktion und das insgesamt unbefriedigende Signal zu Rausch-Verhältnis der Spektren erschweren die Zuordnung zusätzlich. Zudem konnte wegen der Kurzlebigkeit von PH₂Br das Auflösungsvermögen des Interferometers nicht voll genutzt werden.

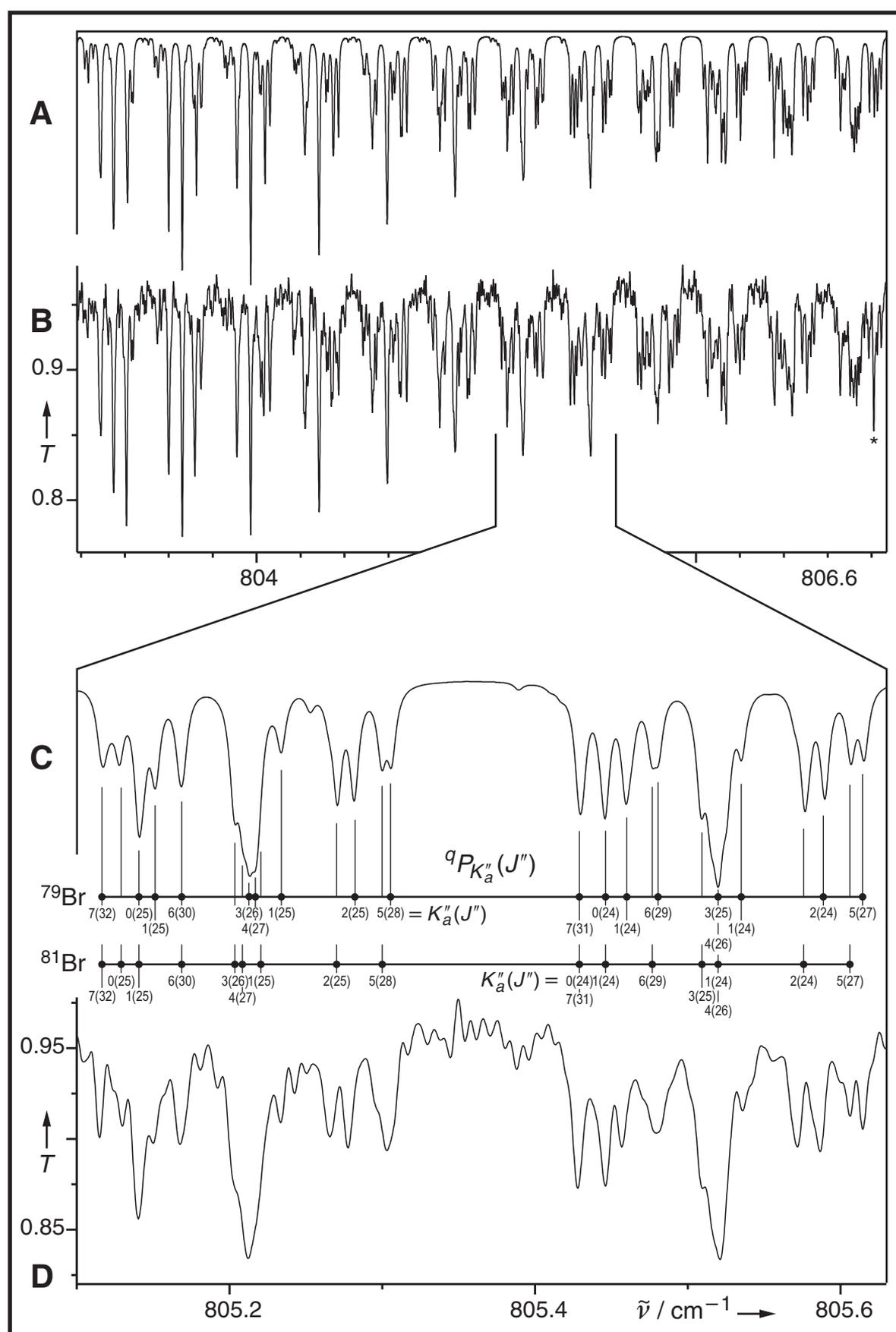


Abb. 7.7: Details des qP -Zweiges der ν_3 -Bande von PH₂Br.

Oben: Ausschnitt aus der Mitte des qP -Zweiges. **A**: Simulation, **B**: Experimentelles Spektrum (PH₃-Linien sind durch einen Stern markiert).

Unten: Details zweier durch Überlagerungen zustande kommender Cluster (s. Text). **C**: Simulation mit Zuordnung der stärksten Linien, **D**: Experimentelles Spektrum.

Obwohl die *ab initio* Vorhersagen ihre Zuverlässigkeit bereits bei früheren Arbeiten über die Monohalogenphosphane PH₂X als auch bei der Analyse der ν_4 -Bande von PH₂Br (siehe Kapitel 7.1.1) unter Beweis stellen konnten, zeigten die Simulation der Bande mit den *ab initio* berechneten Parametern aus Lit. [35] und den am PH₂I [76] skalierten *ab initio* Parametern [71] nur im Bereich der ${}^qQ_{K'_a}$ -Bandenköpfe für $K'_a = 3-5$ erkennbare Ähnlichkeiten mit dem experimentellen Spektrum, während die zugegebenermaßen extrem parametersensible Bandenkontur keinerlei Übereinstimmung zeigte. Da sich für eine weitere Analyse der Bande eine möglichst genaue Kenntnis der vorliegenden Störungen als unabdingbar erwies, werden diese nachfolgend diskutiert, auch wenn an dieser Stelle die Ergebnisse vorweggenommen werden.

Wie bereits erwähnt, sagen die *ab initio* Berechnungen eine Corioliswechselwirkung vom *a/c*-Typ zwischen den Niveaus ν_3 und ν_6 voraus. In Übereinstimmung mit den Berechnungen, die eine sehr geringe Intensität der ν_6 -Schwingung vorraussagen (analog der Situation beim PH₂I), konnten keine ν_6 -Linien identifiziert werden. Die vorliegende *c*-Typ Coriolisresonanz (*ab initio* Wert: $\xi_{3,6}^C \approx -0.111$) bewirkt je nach Differenz ($\nu_3 - \nu_6$) eine stark J' -abhängige Störung der $K'_a = 0, 1, 2, (3)$ Niveaus des $\nu_3 = 1$ Zustandes. Die ebenfalls auftretende *a*-Typ Resonanz ($\xi_{3,6}^A \approx -0.325$) zeigt dagegen keine J -Abhängigkeit und äußert sich in einer „globalen“ Beeinflussung einzelner K'_a -Niveaus. In den üblicherweise benutzten Diagrammen der reduzierten Energien angeregter Zustände (siehe Abb. 7.8), läßt sie sich die *a*-Typ Resonanz anhand gleicher Abstände zwischen identischen K'_a -Niveaus von ν_3 und ν_6 nachweisen. Die Berechnung der reduzierten Energien erfolgte dabei nach Gleichung (7.5).

$$E'_{\text{red.}} = E' - \left\{ \frac{1}{2} (B_0 + C_0) J'(J' + 1) + \Delta_J^{(0)} J'^2 (J' + 1)^2 \right\} \quad (7.5)$$

Im Abb. 7.8 ist des weiteren die lokale (*c*-Typ) Resonanz zwischen den K'_a -Niveaus des $\nu_3 = 1$ Zustandes und den energetisch tiefer liegenden $K'_a + 1$ Niveaus des $\nu_6 = 1$ Zustandes erkennbar. Zusätzlich sollte eine direkte Kreuzung des $K'_a = 0$ (ν_3)-Niveaus mit dem $K'_a = 2$ (ν_6)-Niveau stattfinden. Da diese Kreuzung aber erst bei hohen J -Werten ($J' \approx 62$) auftritt, konnte sie im Spektrum nicht direkt nachgewiesen werden. Während die wechselwirkenden Niveaus im Diagramm der reduzierten Energien leicht zu erkennen sind, läßt sich die Größe der Wechselwirkung und ihre Auswirkung im rea-

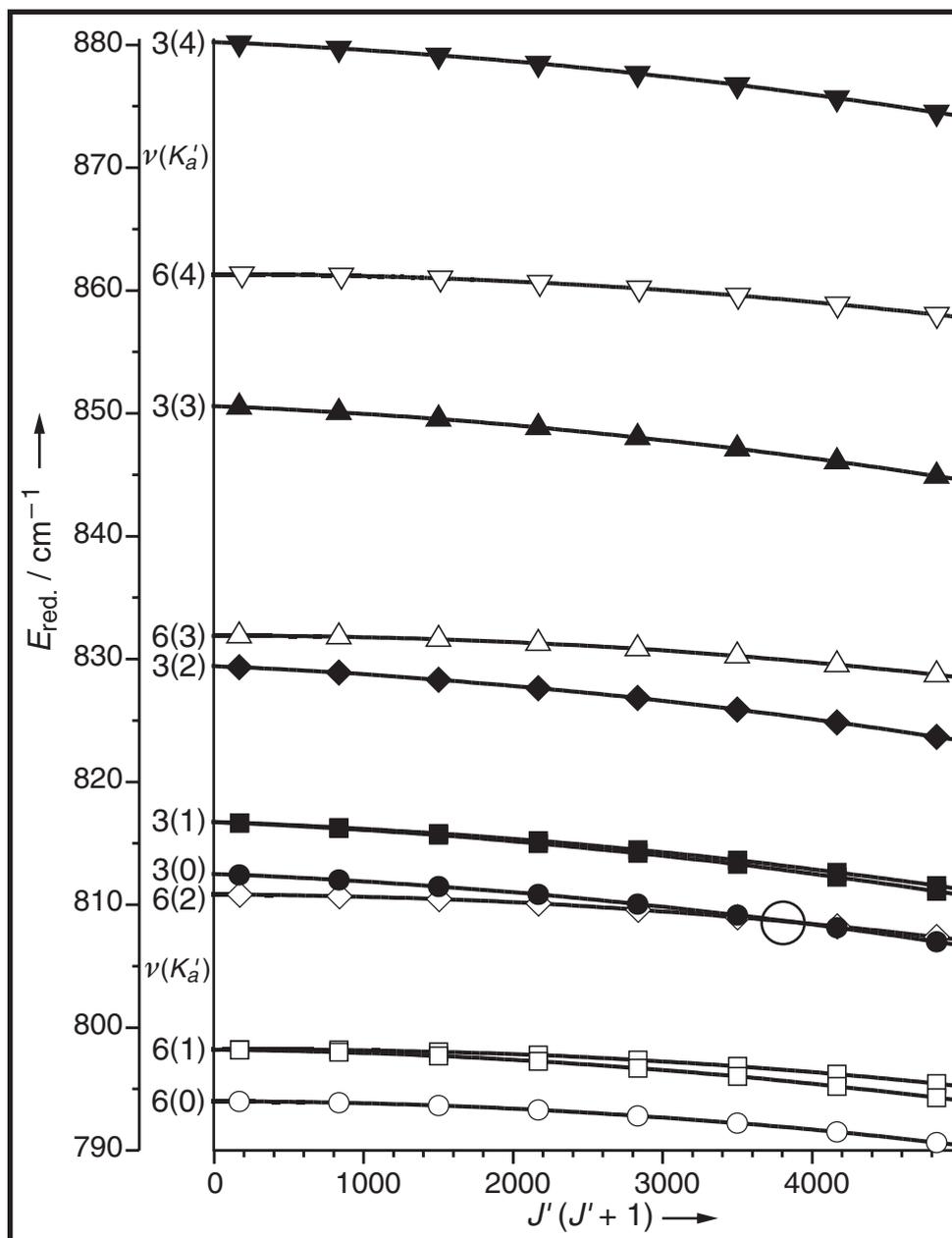


Abb. 7.8: Plot der reduzierten Energien ($E'_{\text{red.}}$) der angeregten Zustände der Schwingungen ν_3 (gefüllte Symbole) und ν_6 (leere Symbole) von $\text{PH}_2^{79}\text{Br}$. Die Zugehörigkeit der Energie- zu den Schwingungsniveaus und den verschiedenen K'_a -Werten ist in der Form $\nu_i(K'_a)$ angegeben (und zusätzlich durch die Symbolform kodiert). Eine Kreuzung des 6(2) Niveaus mit dem 3(0) Niveau tritt bei $J'(J'+1) = 3906$ ($\hat{=} J' = 62$) auf und ist eingekreist.

len Spektrum nur schwer hieraus abschätzen. Diese für eine erfolgreiche Zuordnung kritischen Informationen lassen sich bei weitem deutlicher einer anderen Auftragung entnehmen. Dazu wurden zunächst die Energien der Übergänge mit dem vollen Parametersatz aus Tab. 7.7 (Modell 1) berechnet und von den gleichfalls berechneten Übergängen (gleicher Parametersatz mit $\zeta_{3,6}^A = \zeta_{3,6}^C = 0$) im hypothetisch ungestörten Fall ab-

gezogen. Diese Differenz (ΔE) ist gleichbedeutend mit der im Spektrum beobachteten Verschiebung der Linien von ihrer hypothetischen Position im ungestörten Fall.

In Abb. 7.9A wurde der Linienshift der $K''_a = 0-5$ Übergänge gegen J'' für den P - („negative“ x -Achse) und R -Zweig (positive x -Achse) aufgetragen. Positive y -Werte bedeuten folglich eine Verschiebung der Linien zu höheren Wellenzahlen und umgekehrt. Abb. 7.9B zeigt die analoge Auftragung gegen J'' ($J'' + 1$). Die Auftragung und Parametrisierung der Differenzen erfolgte analog Gleichung (2.46) gegen die Quantenzahlen der unteren (ν'')-Zustände und entspricht damit der üblichen Nomenklatur der Übergänge. Die globale a -Typ Coriolisresonanz äußert sich in diesen Diagrammen in einer Verschiebung der Kurven entlang der y -Achse, während die lokale c -Typ Resonanz die Krümmung der Kurven (Abb. 7.9A) bzw. die Steigung der Geraden (Abb. 7.9B) bestimmt. Die a -Typ Resonanz weist folglich zwar keine J'' - Abhängigkeit auf, aber sie wächst mit K''_a . So weist die Verschiebung der $K''_a = 3$ Serie bereits eine ähnliche Größe wie der Isotopenshift der Bande auf. Wie Abb. 7.9 zeigt, ist der Effekt der c -Typ Coriolisresonanz stark J'' -abhängig und ist bei $K''_a = 2$ am deutlichsten ausgeprägt. Ab J'' ca. 25 sind alle $K''_a = 2$ Linien in Richtung zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben, während sich $\xi_{3,6}^C$ bei den ebenfalls stark gestörten $K''_a = 0, 1$ Übergängen durch eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen hin äußert. Beide Komponenten der asymmetrieaufgespaltenen $K_a = 0$ Übergänge werden unterschiedlich stark betroffen, so daß die Größe dieser Aufspaltung deutlich schneller mit J wächst als im ungestörten Fall. Ab $K''_a = 3$ kehrt sich die Richtung der Verschiebung dann nochmals um und höhere K''_a -Linien werden durch die c -Typ Coriolisresonanz so gut wie nicht mehr beeinflusst.

Während die Auswirkungen der Coriolisresonanz im nachhinein genau nachvollzogen werden können, lagen diese Informationen zu Beginn der Analyse nicht bzw. nicht in der notwendigen Genauigkeit vor. Zunächst wurde von der an sich plausiblen Annahme ausgegangen, daß sich die Situation im PH₂Br ähnlich darstellt wie im PH₂I. Dort beschränkte sich die durch die c -Typ Corioliswechselwirkung zwischen ν_3 und ν_6 hervorgerufene Störung ausschließlich auf die $K'_a = 0, 1$ Niveaus des $\nu_3 = 1$ Zustandes und die Effekte der a -Typ Coriolisstörung wurden von den effektiven ν_3 Rotationskonstanten absorbiert [73]. So war es beim PH₂I möglich, nur durch Entfernen der gestörten $K_a = 0, 1$ Niveaus mit $J' \geq 11$ Konvergenz des Datenfits mit einer Standardabweic-

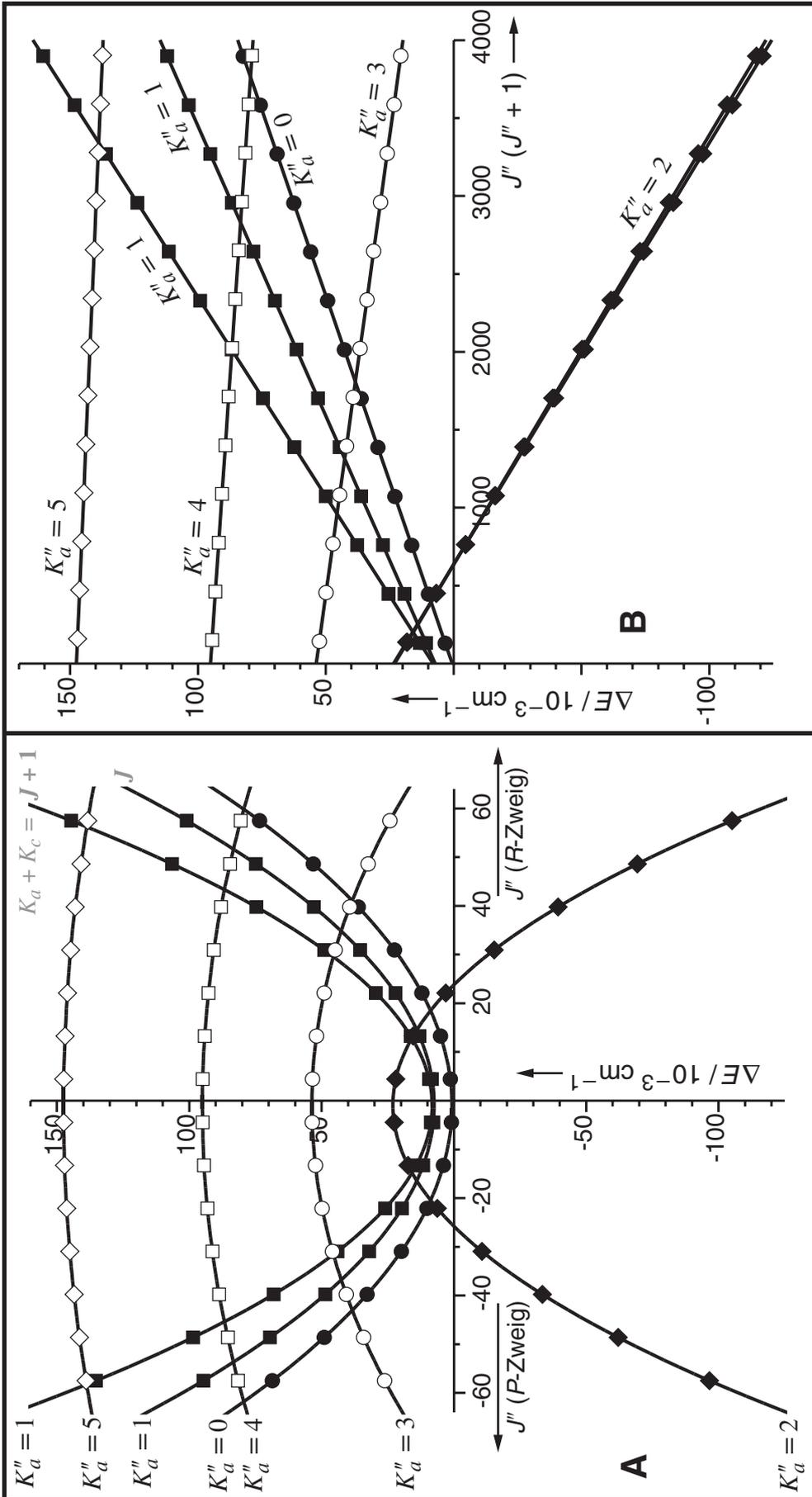


Abb. 7.9: Auswirkung von $\xi_{3,6}^A$ und $\xi_{5,6}^C$ auf die Energien der Übergänge im Spektrum. **A:** Verschiebung (ΔE) der Linienposition der qP - („negative“ x-Richtung) und qR -Linien („positive“ x-Richtung) mit J'' in Einheiten von 10^{-3} cm^{-1} . **B:** Auftragung von ΔE gegen $J'' (J'' + 1)$.

hung von $0.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu erreichen [73, 76]. Damit unterscheidet sich die Situation beim PH₂I deutlich von der im PH₂Br, bei dem eine Linienzuordnung (geschweige dann ein Fit) ohne explizite Berücksichtigung der Corioliswechselwirkungen nicht gelang und mehrere Zuordnungen wieder verworfen wurden.

Der Wert der Corioliskopplungskonstanten $\zeta_{3,6}^\alpha$ ist naturgemäß mit dem Abstand der involvierten Niveaus ($\nu_3 - \nu_6$) korreliert. Da die *ab initio* berechneten Schwingungsfrequenzen durchaus eine Unsicherheit von $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen können, die berechneten Kopplungskonstanten aber recht zuverlässig sind, wurden die $\zeta_{3,6}^\alpha$ -Werte zu Beginn auf die *ab initio* berechneten Werte festgehalten. Die letztendlich erfolgreiche Zuordnung erfolgte unter Berücksichtigung von $\zeta_{3,6}^A$ und $\zeta_{3,6}^C$. Es wurde mit den $K_a = 4$ Übergängen beider Isotopomere basierend auf einer Simulation, die die Bandenkontur annähernd richtig wiedergab, begonnen. Diese Simulation wies jedoch im Detail einige deutliche „Ausreißer“ bei niedrigen K_a -Werten auf und wurde zufällig bei der Modellierung der Störungen durch Fit eines früh gewonnenen Datensatzes (bei dem alle Linien mit $K_a \leq 3$ entfernt waren) unter Berücksichtigung von Corioliskopplungskonstanten höherer Ordnung ($\eta^{\alpha\beta}$) erhalten.

Durch rigorose Verwendung von GSCDs wurde die Zuordnung der $K_a = 4$ Serie bestätigt und auf die $K_a = 5, 3$ und 2 Serien beider Isotope ausgedehnt. Zum diesem Zeitpunkt konnten im Fit alle α_3 -Konstanten des ⁷⁹Br-Isotopomeren unabhängig voneinander bestimmt werden, während eine gleichzeitige Bestimmung von α_3^B und α_3^C im Fall des ⁸¹Br-Isotopomeren noch nicht möglich war. Obwohl die Bandenkontursimulation bereits eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erbrachte, erwies sich die Zuordnung der $K_a = 0$ und 1 Linien als schwierig. Vermutlich aufgrund der Coriolisresonanz weisen die $K_a = 0, 1$ Linien eine geringere Intensität auf und sind in Richtung des Bandenzentrums hin (also bei den für die Zuordnung besonders wichtigen kleinen J -Werten) nur schwer vom Rauschen des Spektrums zu unterscheiden. Für kleine K_a -Werte war zudem die Verwendung von GSCDs nicht mehr sinnvoll, da fast immer einer der beteiligten Übergänge stark überlagert wird und GSCDs für kleine K_a -Werte sehr ähnlich (d. h. nicht K_a -spezifisch) sind. Für das ⁷⁹Br-Isotopomere konnte eine Zuordnung der $K_a'' = 0$ und 1 Linien trotzdem relativ schnell und eindeutig getroffen werden, während für das ⁸¹Br-Isotopomere insgesamt drei mögliche Zuordnungen der $K_a'' = 0$ und 1 Linien gefunden werden konnten. Jede dieser Zuordnungen führte zu

annähernd identischen Werten von $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ (und damit zu annähernd gleichen Simulationen).

Wie sich herausstellte, reagiert die Bandenkontursimulation extrem empfindlich auf kleinste Änderungen dieses Wertes in einem der Isotopomeren. Darin ist auch der Grund dafür zu sehen, daß die an sich sehr zuverlässigen *ab initio* α -Werte (vgl. Tab. 7.8) keine brauchbare Simulation des Spektrums lieferten. Der *ab initio* berechnete Wert für $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ fällt mit $4.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ rund 15 % zu klein aus. Obwohl diese Abweichung absolut gesehen sehr klein ist, ist sie in diesem speziellen Fall zu groß, um das Spektrum angemessen reproduzieren zu können. Auch wenn der $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ -Wert des ⁸¹Br-Isotopomeren durch den Fit der $K_a = 2-5$ Linien bereits exakt bestimmt war, wird die Größe von α_3^B im Vergleich zu α_3^C ausschließlich durch die $K_a = 0, 1$ Übergänge bestimmt. Zwei der drei gefundenen Zuordnungen lieferten physikalisch nicht sinnvolle⁵⁴⁾ Verhältnisse der α_3^B und α_3^C Werte zueinander und wurden deshalb ausgeschlossen. Nachdem die Zuordnung der $K_a = 0-5$ Linien abgesichert war, wurden die Datensätze noch um die $K_a = 6, 7$ Linien erweitert. Diese Übergänge weisen nur noch geringe Intensitäten auf, konnten aber leicht identifiziert werden. Eine Asymmetrieaufspaltung wurde experimentell für $K_a(J' \geq)$: 1(8), 2(45) aufgelöst.

Da die *S*-Reduktion bei der Analyse der ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ Zustände die konsistenteren Parameter lieferte, werden die Ergebnisse der ν_3 -Fits ausschließlich in *S*-Reduktion aufgeführt. Der Fit der resultierenden Datensätze von PH₂⁷⁹Br (1376 IR-Übergänge mit $0 \leq J' \leq 64$, $0 \leq K'_a \leq 7$) und PH₂⁸¹Br (1196 IR-Übergänge mit $0 \leq J' \leq 59$, $0 \leq K'_a \leq 7$) mit dem Pickett-Programm [145] ermöglichte die Bestimmung der ν_3 Bandenzentren, der Rotationskonstanten, der Zentrifugaldehnungskonstanten D_J und D_{JK} sowie von $\xi_{3,6}^C$ mit einer Standardabweichung der Fits von ca. $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Obwohl auch $\xi_{3,6}^A$ mit einem relativen Fehler von 5 % bestimmt werden konnte, erscheint dieser Fehler noch zu groß. Deshalb wurde $\xi_{3,6}^A$ auf den entsprechenden *ab initio* Wert festgehalten (das Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten wurde den *ab initio* Rechnungen entnommen). Von den ν_6 -Parametern konnte $\nu_6^{(0)}$ nur im Fall des ⁷⁹Br-Isotopomeren signifikant bestimmt werden, während das ν_6 -Bandenzentrum

⁵⁴⁾ Aus der Schwingungsbewegung der Atome (vgl. Abb. 3.1, S. 47) bei der ν_3 -Schwingung ergeben sich keine Hinweise auf denkbare Unterschiede in den α -Konstanten der beiden Br-Isotopomeren (wofür auch der kleine Isotopenshift spricht).

für das ⁸¹Br-Isotopomere auf den mit Hilfe des *ab initio* Isotopenshifts von 0.06 cm⁻¹ berechneten Wert festgehalten wurde. Die $\nu_6 = 1$ Rotationskonstanten wurden ausnahmslos mit den entsprechenden *ab initio* $\alpha_6^{(X)}$ -Werten ermittelt und festgehalten. Die Ergebnisse dieser Fits sind in Tab. 7.7 unter Modell 1 zusammengefaßt und werden in Tab. 7.8 den *ab initio* Werten aus Lit. [35] gegenübergestellt. Alle zugeordneten Übergänge waren *a*-Typ Übergänge; *c*-Typ Linien konnten erwartungsgemäß nicht identifiziert werden.

Wie bereits in Kapitel 7.1.1 erwähnt, sagen die *ab initio* Berechnungen eine zusätzliche anharmonische Resonanz zwischen ν_3 und dem Oberton $2\nu_4$ voraus. Obwohl sich aus den experimentellen Spektren (schon aufgrund der nur mäßigen Spektrenqualität) keine konkreten Hinweise auf das Vorliegen einer solchen Wechselwirkung ableiten ließen, erscheint es dennoch angebracht, diese Wechselwirkung in einem anderen Modell ebenfalls zu berücksichtigen, zumal die effektiven $\nu_4 = 2$ Parameter durch die Analyse der ν_4 und $2\nu_4 - \nu_4$ Banden genau bekannt sind. Zu diesem Zweck wurden die ν_3 -Datensätze einem weiteren Fit unter zusätzlicher Berücksichtigung des *ab initio* berechneten Fermi-Wechselwirkungselementes $W_{3,44} = 0.765 \text{ cm}^{-1}$ mit den festgehaltenen $\nu_4 = 2$ Parametern aus Tab. 7.6 unterworfen. Die Ergebnisse dieses Fits sind als Modell 2 ebenfalls in Tab. 7.8 aufgeführt.

Die erzielten Standardabweichungen der Fits betragen ca. 1/3 der nominellen Auflösung, was angesichts der Spektrenqualität und den zahlreichen Überlagerungen voll befriedigen kann. Der Vergleich der $\nu_3 = 1$ Parameter mit den Grundzustandswerten zeigt keine markanten Differenzen. Gleiches gilt für den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Molekülparametern. Die Abweichung des α_3^A -Wertes von 20 % kann schon aufgrund des nur schlecht bestimmten A_0 -Wertes kaum überraschen. Angesichts des verwendeten Rechenniveaus und des kleinen Absolutbetrages der Abweichung sollte auch die um 26 % zu klein berechnete α_3^C -Konstante (analoges gilt für $\xi_{3,6}^C$) nicht überbewertet werden. Weiterhin bestätigt die gute Reproduktion der realen Bandenkontur durch die simulierten Spektren die Richtigkeit der erhaltenen Parameter.

Tab. 7.7: Experimentelle ν_3 und ν_6 Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), Rotationskonstanten (MHz), quartische Zentrifugaldehnungskonstanten^a (kHz), Coriolis-Wechselwirkungs- ξ (cm^{-1}) bzw. Kopplungskonstanten ζ (dimensionslos) und $(\nu_3/2\nu_4)$ Fermi-Wechselwirkungsparameter W (cm^{-1}) von PH₂Br in **S-Reduktion**, I^r -Repräsentation. Eine Standardabweichung in Klammern.

	Modell 1		Modell 2 ^b	
	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br
$\nu_3 = 1$ Parameter				
ν_0	812.49785(12)	812.43378(14)	812.46068(12)	812.40219(14)
A	131005.12(19)	130881.78(16)	131007.98(19)	130883.88(16)
B	4234.3814(69)	4204.1647(75)	4234.4357(69)	4204.2049(75)
C	4227.8579(75)	4197.5519(87)	4227.9248(75)	4197.6011(87)
D_J	2.0817(14)	2.0694(19)	2.0840(14)	2.0711(20)
D_{JK}	37.56(11)	34.12(11)	37.82(11)	34.29(11)
$\nu_6 = 1$ Parameter				
ν_0	794.899(10)	794.839 ^c	794.896(10)	794.836 ^c
A	130748.69 ^d	130629.69 ^d	130748.69 ^d	130629.69 ^d
B	4240.298 ^d	4209.857 ^d	4240.298 ^d	4209.857 ^d
C	4220.118 ^d	4189.855 ^d	4220.118 ^d	4189.855 ^d
Wechselwirkungskonstanten				
$\xi_{3,6}^A$	-0.325495		-0.325495	
$\xi_{3,6}^C$	-0.024254(23)	-0.023595(22)	-0.024268(23)	-0.023602(23)
$\zeta_{3,6}^A$	-0.0376 ^e		-0.0376 ^e	
$\zeta_{3,6}^C$	-0.085754(81)	-0.084025(78)	-0.085804(81)	-0.084049(78)
$W_{3,44}$	—	—	0.765 ^e	
σ (Fit) / 10^{-3} cm^{-1}	1.48	1.53	1.48	1.53
Linienzahl	1376	1196	1376	1196

^a Nicht aufgeführte Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf die Grundzustandswerte (Tab. 7.1) festgehalten.

^b $2\nu_4$ Parameter aus Tab. 7.6. ^c Auf der mit Hilfe der *ab initio* berechnetem Isotopieverschiebung $\Delta\nu_3(\text{PH}_2\text{Br}) = \nu_3(\text{PH}_2^{79}\text{Br}) - \nu_3(\text{PH}_2^{81}\text{Br}) = 0.06 \text{ cm}^{-1}$ ermittelten Frequenz festgehalten. ^d Berechnet aus Grundzustandswerten und *ab initio* α -Konstanten (Tab. 7.8), ^e Auf *ab initio* Wert festgehalten.

Tab. 7.8: Vergleich einiger ν_3 und ν_6 Molekülparameter von PH₂Br aus Experiment (**S-Reduktion**, I^r -Repräsentation) und *ab initio* Rechnungen [35]. Eine Standardabweichung in Klammern.

	exp. Modell 1		exp. Modell 2		<i>ab initio</i> ^a (PH ₂ ⁷⁹ Br)
	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	PH ₂ ⁷⁹ Br	PH ₂ ⁸¹ Br	
Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten α_i / MHz					
α_3^A	-1135.12(19) ^b	-1130.78(16) ^b	-1137.98(19) ^b	-1132.88(16) ^b	-1356.3
α_3^B	17.8338(72)	17.6094(78)	17.7795(72)	17.5692(78)	16.20
α_3^C	11.5191(78)	11.5621(89)	11.4522(78)	11.5129(89)	8.43
α_6^A	c	c	c	c	-878.7
α_6^B	c	c	c	c	11.92
α_6^C	c	c	c	c	19.26
Wellenzahl der Grundschnwingungen und Isotopenshift / cm ⁻¹					
$\nu_3^{(0)}$	812.49785(12)	812.43378(14)	812.46068(12)	812.40219(14)	827
$\Delta\nu_3$	0.06407(18)		0.05849(18)		0.07
$\nu_6^{(0)}$	794.899(10)	794.839 ^d	794.896(10)	794.836 ^d	813
$\Delta\nu_6$	c		c		0.06
Corioliskopplungskonstanten					
$\xi_{3,6}^A$	-0.0376 ^c		-0.0376 ^c		-0.0376
$\xi_{3,6}^C$	-0.085754(81)	-0.084025(78)	-0.085804(81)	-0.084049(78)	-0.1108

^a MP2/TZ2Pf. ^b Bei der Berechnung des Fehlers nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wurde der Fehler der A_0 -Werte (Tab. 7.1) nicht berücksichtigt. ^c Auf *ab initio* Wert festgehalten. ^d Berechnet aus der Frequenz des ⁷⁹Br-Isotopomeren mit Hilfe der *ab initio* berechneten Isotopieverschiebung.

7.2 Oxofluorophosphan: FPO

7.2.1 Analyse der PO-Streckschwingung (ν_1)

Die ν_1 -Bande von FPO erstreckt sich über einen Bereich von ca. 60 cm^{-1} und zeigt die typische PQR -Struktur einer a -Typ (Parallel-) Bande eines leicht asymmetrischen Kreisel (s. Abb. 7.10A&B). Der Bandenursprung liegt bei ca. 1297.54 cm^{-1} , wie man leicht an der Kante des charakteristischen qQ -Zweiges im Bandenzentrum abschätzen kann. Die Bande ist damit gegenüber dem Matrix-IR Spektrum (vgl. Tab. 5.3) um 5.3 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Der qQ -Zweig erstreckt sich über einen Bereich von ca. 6 cm^{-1} und ist zu kleinen Wellenzahlen hin abgeschattiert. Dieser qQ -Zweig besteht aus einzelnen ${}^qQ_{K_a}$ -Clustern, die wegen des positiven Vorfaktors $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 220.3 \text{ MHz}$) in Gleichung (7.2) mit steigenden K_a -Werten zu niedrigen Wellenzahlen hin verlaufen (Abb. 7.10C&D). Die J -Struktur innerhalb der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster ist erstmals bei $K_a = 6$ aufgelöst und die einzelnen Cluster sind wegen des ebenfalls positiven Vorfaktors $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 21.2 \text{ MHz}$) mit steigendem J zu kleinen Wellenzahlen hin abgeschattiert. Da der K_a^2 -abhängige Term aus (7.2) um den Faktor 10 größer ist als der J -abhängige, treten in den P - und R -Zweigen keine isolierten J -Cluster auf, und eine offensichtliche K_a -Struktur, wie im Q -Zweig, ist dort nicht erkennbar. Stattdessen treten im P - und R -Zweig einige sehr intensive Linien hervor, die jedoch keine regelmäßigen Abstände aufweisen und auf zufällige Überlagerungen einzelner Linien aus verschiedenen K_a -Subbanden zurückzuführen sind.

Das Aussehen des qQ -Zweiges weist darauf hin, daß α_1^A positiv und viel größer als α_1^B und α_1^C ist (letztere ebenfalls positiv), was man aufgrund der Schwingungsbewegung (vgl. Abb. 3.4, S. 53) auch erwartet. Ein positiver α -Wert bedeutet eine Verkleinerung der entsprechenden Rotationskonstante und somit eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes und des Bindungsabstandes.

Der Einstieg in die Rotationsanalyse gelang über die charakteristischen ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster, deren Abstand, $\Delta({}^qQ_{K_a})$, für einen asymmetrischen Kreisel nahe der *prolate* Grenze annähernd durch Gleichung (7.6) beschrieben wird. Eine Zuordnung der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster als auch ihrer aufgelösten J -Struktur lieferte erste Informationen über α_1^A , den Bandenursprung $\nu_1^{(0)}$ und die Änderung von $\bar{B} = (B + C)/2$ durch die Schwingung.

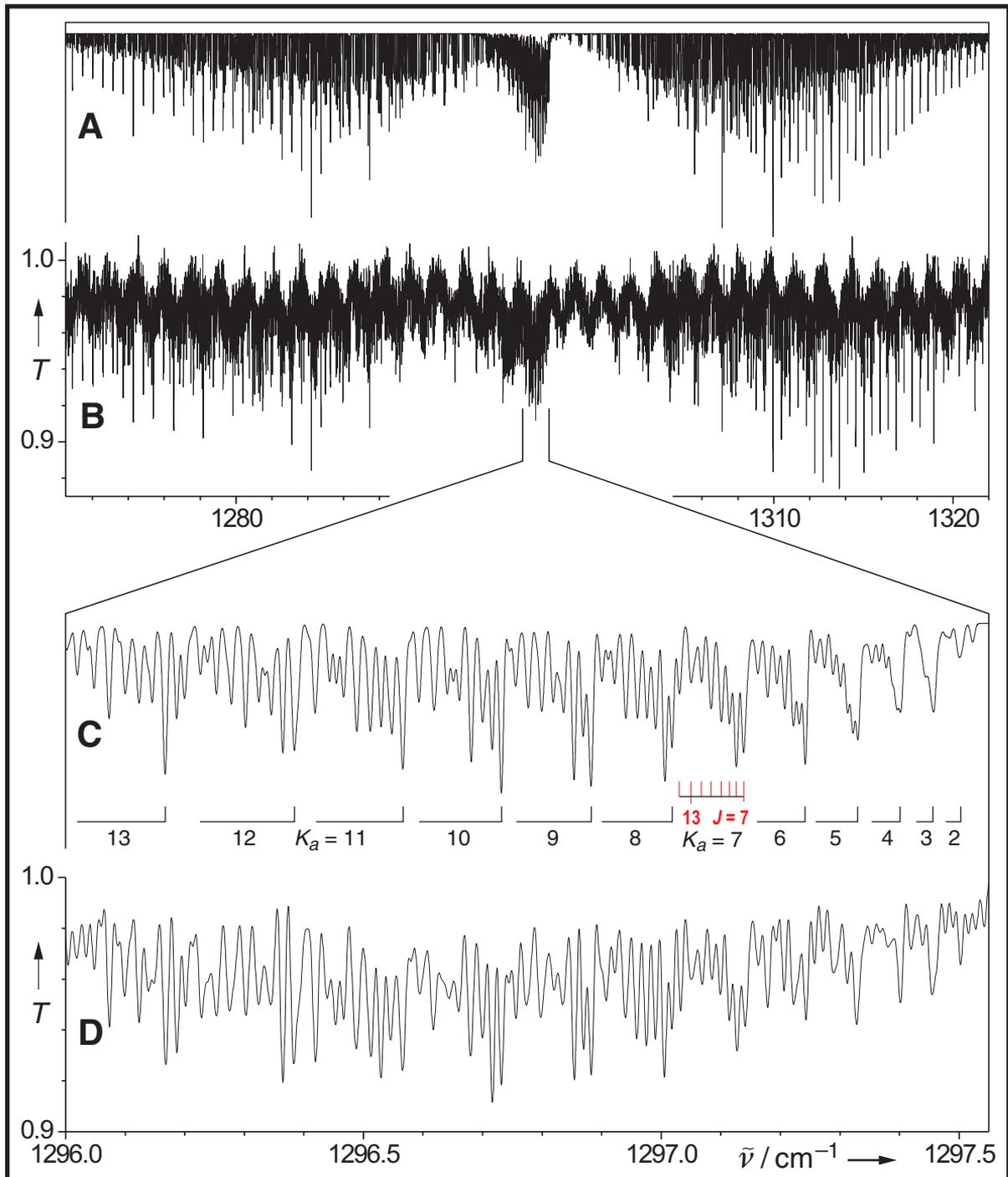


Abb. 7.10: Die ν_1 -Bande von FPO (effektive Auflösung: $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

Oben: Simuliertes (A) und experimentelles (B) Übersichtsspektrum.

Unten: Ausschnitt aus dem Bereich des Q -Zweiges (C: Simulation, D: Experimentelles Spektrum). Die Zuordnung der Q_{K_a} -Cluster qQ_2 bis ${}^qQ_{13}$ ist angegeben, und die J -Struktur des qQ_7 -Clusters ist eingezeichnet.

$$\Delta\left({}^qQ_{K_a}\right) = 2\alpha^A (K_a + 1) \quad (7.6)$$

Die Zuordnung der Linien im P - und R -Zweig wurde zunächst für K_a -Subbanden mit mittlerem K_a ($K_a = 5-8$) durchgeführt, die bei niedrigen J -Werten noch keine Asymmetrieaufspaltung zeigen und schließlich auf niedrige K_a -Werte ausgeweitet. Die Serien von ${}^qP_{K_a}$ und ${}^qR_{K_a}$ -Linien beginnen bei einer Wellenzahl von ca. $\pm 2\bar{B}(K_a + 1)$ unterhalb bzw. oberhalb der des jeweiligen ${}^qQ_{K_a}$ -Zweiges. Ihre Zuordnung wurde mit Hilfe von Grundzustandskombinationsdifferenzen (GSCDs) abgesichert. Dazu wurden zunächst die Grundzustandsparameter aus Lit. [101] verwendet, die durch kombinierten Fit der fünf MW-Übergänge mit den im Verlauf der Analyse erhaltenen experimentellen GSCDs sukzessive verbessert wurden.

Schließlich konnten mit Hilfe von 599 GSCDs ($J_{\max} = 40$, $K_{a,\max} = 11$) alle quartischen Zentrifugaldehnungsterme des Grundzustandes, mit Ausnahme von δ_K , signifikant bestimmt werden [48]. Eine Asymmetrieaufspaltung wurde für alle Übergänge mit $K_a = 1, 2$ und $K_a(J' \geq)$: 3(8), 4(12), 5(19), 6(24), 7(30) und 8(37) aufgelöst. Der Datensatz des $\nu_1 = 1$ Zustandes bestand aus 1465 IR-Übergängen mit $1 \leq J' \leq 54$, $0 \leq K'_a \leq 11$ und ermöglichte die Bestimmung der $\nu_1 = 1$ Parameter, einschließlich der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten (siehe Tab. 7.9, Lit. [48]).

Tab. 7.9: Experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), Rotationskonstanten (MHz), quartische Zentrifugaldehnungskonstanten^a (kHz) und Trägheitsdefekte ($\text{u} \text{ \AA}^2$) von FP^{16}O im $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 1$ Zustand. *A*-Reduktion, I' -Repräsentation, eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	$\nu_1 = 1$ (eff.)		$\nu_2 = 1$ (eff.)
	Lit. [48] ^b	Modell 1	
ν_0	1297.53736(12)	1297.537196(91)	819.57095(15)
<i>A</i>	41647.03(13)	41647.041(58)	41823.187(22)
<i>B</i>	9266.942(16)	9266.9512(85)	9235.859(46)
<i>C</i>	7562.680(11)	7562.6802(63)	7542.273(53)
Δ_J	8.5310(55)	8.5355(20)	8.491(46)
Δ_{JK}	-90.855(76)	-90.869(27)	-92.64(26)
Δ_K	1108.5(11)	1108.81(27)	1172.18(27)
δ_J	2.4575(34)	2.4599(13)	2.352(23)
δ_K	27.39(30)	27.48(11)	24.5(31)
Δ_ν	0.15489(14)	0.154943(77)	0.20327(54)
σ (Fit) / 10^{-3} cm^{-1}	1.36	1.04	1.98
Linienzahl ^c	1465	1577	1085

^a Sextische Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf die Grundzustandswerte (Tab. 6.2, Modell 2) fixiert. ^b Fit des Datensatzes aus Lit. [48] mit aktuellem Grundzustand.

^c Nicht asymmetrieaufgespaltene Linien wurden doppelt, mit gleichem Gewicht berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, war zur Aufnahme eines IR-Spektrums der ν_2 -Bande ein verbessertes Experiment (vgl. Tab. 4.2) notwendig, bei dem auch ein verbessertes Spektrum der ν_1 -Bande erhalten wurde. Verglichen mit dem Spektrum aus den ersten Experimenten (Abb. 7.10), weist dieses Spektrum im Bereich der ν_1 -Bande ein deutlich besseres Signal zu Rausch-Verhältnis und einen gleichmäßigeren Hintergrund auf (siehe Abb. 7.11), während die Signalintensitäten beider Spektren vergleichbar sind. Die Analyse dieses Spektrum lieferte einen deutlich verbesserten Datensatz aus 1577 IR-Linien mit $1 \leq J' \leq 62$ und $0 \leq K'_a \leq 15$), dessen Ergebnis ebenfalls in Tab. 7.9 (Modell 1) wiedergegeben ist. Die Standardabweichung der Fits spiegelt die Qualität der jeweiligen Spektren wieder. Wie aufgrund des *ab initio* berechneten Verhältnisses der Übergangsmomente (siehe Tabelle A4.1) $|\partial\mu_a : \partial\mu_b| = 2.60$ erwartet, konnten ausschließlich *a*-Typ Übergänge identifiziert werden.

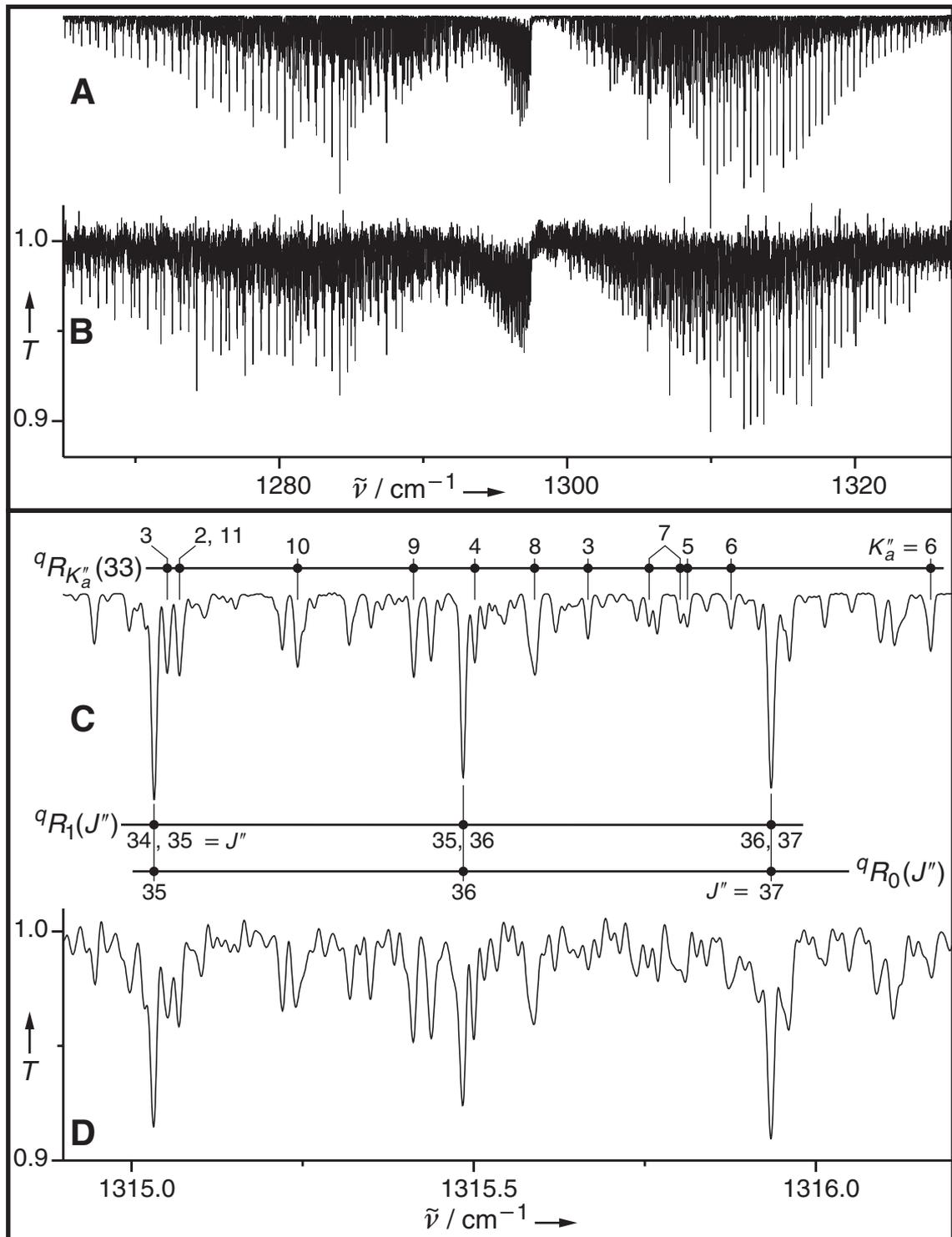


Abb. 7.11: Die ν_1 -Bande von FPO (effektive Auflösung: $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

Oben: Mit den Parametern aus Tab. 7.9 (Modell 1) simuliertes (A) und verbessertes experimentelles (B) Übersichtsspektrum.

Unten: Ausschnitt aus dem qR -Zweig. Simulation mit Zuordnung einiger Linien (C) und experimentelles Spektrum (D).

7.2.2 Analyse der PF-Streckschwingung (ν_2)

Die ν_2 -Bande von FPO erstreckt sich über einen Bereich von ca. 45 cm^{-1} und zeigt wie die ν_1 -Bande eine charakteristische PQR -Struktur. Mit einem Bandenzentrum bei 819.57 cm^{-1} ist die ν_2 -Bande gegenüber dem Matrix-IR Spektrum um 8.2 cm^{-1} (vgl. Tab. 5.3) zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und liegt nur geringfügig unterhalb des Kombinationstons $\nu_2 + \nu_4$ (834.06 cm^{-1} [109]) von PF_3 (siehe Abb. 5.7, S. 91). Aus diesem Grund weist der R -Zweig der ν_2 -Bande mit steigender Wellenzahl zunehmend Überlagerungen mit PF_3 -Linien auf und erscheint deutlich linienreicher als der P -Zweig (Abb. 7.12B). Der charakteristische qQ -Zweig nahe dem Bandenzentrum erstreckt sich über ca. 1.8 cm^{-1} und ist aufgrund des positiven Vorfaktors $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 16.4 \text{ MHz}$) in Gleichung (7.2) zu niedrigen Wellenzahlen hin abgeschwächt. Da dieser K_a^2 -abhängige Term viel kleiner als im Fall der ν_1 -Bande ist, erscheint der Q -Zweig, verglichen mit dem der ν_1 -Bande, stark komprimiert (siehe Abb. 7.12). Der J^2 -abhängige Term $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 46.6 \text{ MHz}$) ist ebenfalls positiv und größer als der K_a^2 -abhängige Term, so daß im Q -Zweig keine isolierten Q_{K_a} -Cluster beobachtet werden. Die J -Struktur innerhalb der Q -Zweige einzelner K_a -Subbanden verläuft ebenfalls mit steigendem J zu niedrigen Wellenzahlen hin (siehe Abb. 7.13A&B).

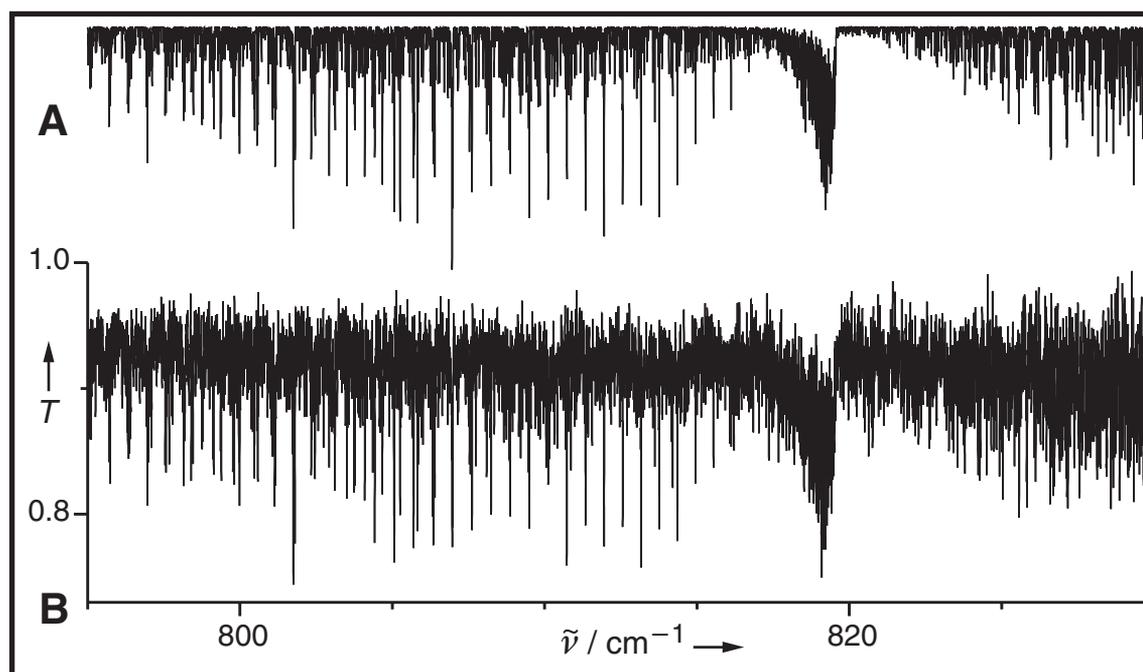


Abb. 7.12: Übersichtsspektrum der ν_2 -Bande von FPO im Bereich von 795 bis 830 cm^{-1} (effektive Auflösung: $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

A: Mit den Parametern aus Tab. 7.9 simuliertes Spektrum.

B: Experimentelles Spektrum (der R -Zweig weist aufgrund von Überlagerungen mit PF_3 eine deutlich höhere Liniendichte als der P -Zweig oder der R -Zweig der Simulation auf).

Im P -Zweig beobachtet man stattdessen bei höheren J -Werten mehr oder weniger separierte J'' -Cluster (siehe Abb. 7.13C&D).

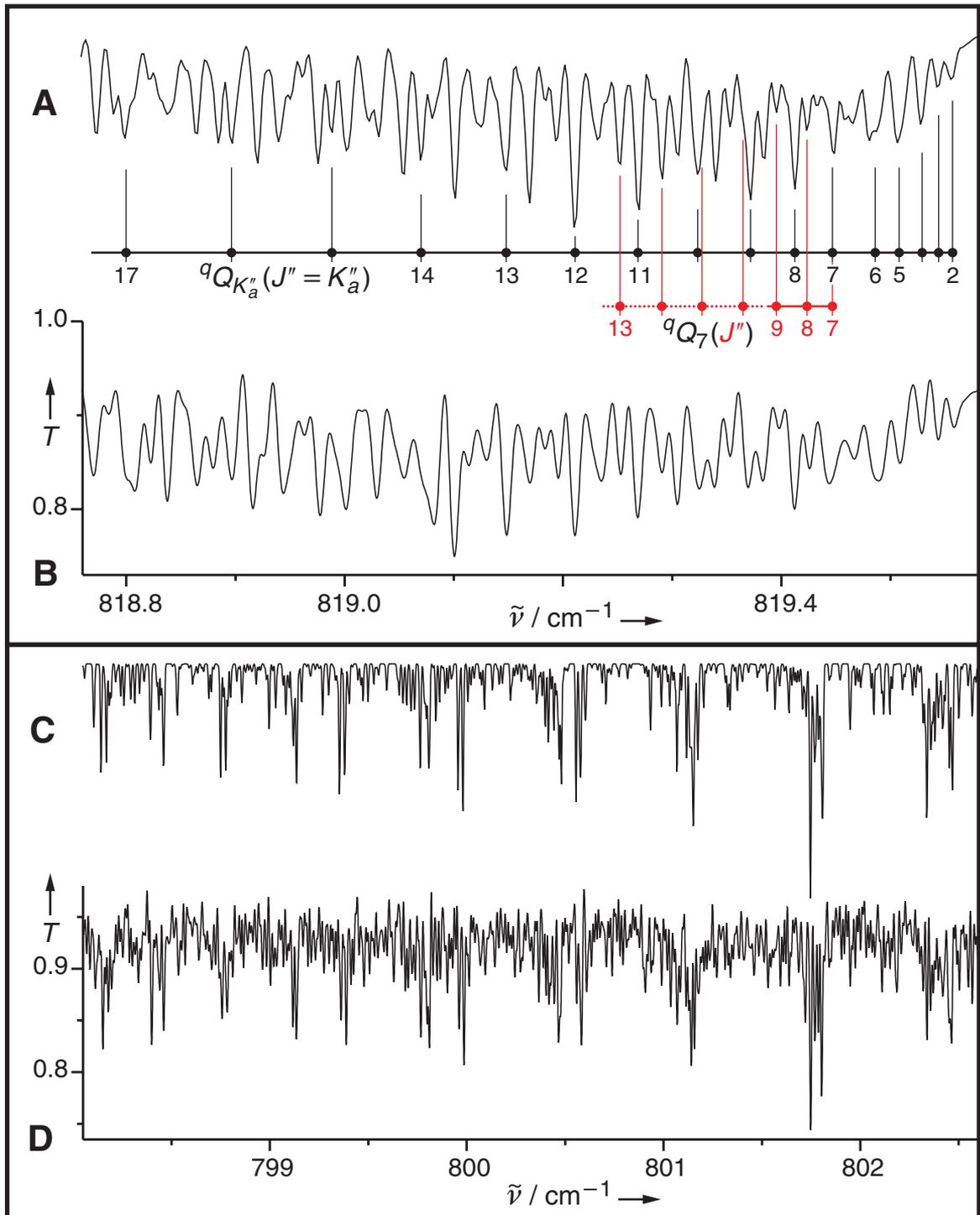


Abb. 7.13: Details ν_2 -Bande von FPO.

Oben: Ausschnitt aus dem Bereich des Q -Zweiges. **A**: Simulation mit Zuordnung der qQ -Kanten (mit $J'' = K''_a$) und der ${}^qQ_7(J'')$ -Linien, **B**: Experimentelles Spektrum.

Unten: Ausschnitt aus dem qP -Zweig. **C**: Simulation, **D**: Experimentelles Spektrum.

Der Einstieg in die Rotationsanalyse der ν_2 -Bande gelang durch Simulation der a -Typ Übergänge mit den Grundzustandsparametern aus Tab. 6.2 und den *ab initio* berechneten α -Konstanten (siehe Tab. 7.10). Bereits diese erste Simulation zeigte für kleine J -Werte eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum und ermöglichte eine direkte Zuordnung einiger a -Typ Linien. Obwohl b -Typ Übergänge aufgrund des berechneten Verhältnisses der Übergangsmomente von $|\partial\mu_a : \partial\mu_b| = 1.72$ (siehe Tabelle A4.1) eine signifikante relative Intensität aufweisen sollten, sind auf den ersten Blick ausschließlich a -Typ Übergänge identifizierbar. Zunächst wurde die Zuordnung der a -Typ Linien in Richtung auf höhere Quantenzahlen ($J' = 45$ und $K_{a,\max} = 18$) vervollständigt. Eine Asymmetrieaufspaltung wurde für alle Übergänge mit $K_a = 1, 2$ sowie $K_a(J' \geq)$: 3(7), 4(10), 5(16), 6(24), 7(30) und 8(38) experimentell aufgelöst. Mit Hilfe der im Verlauf der Analyse gewonnenen präzisen Vorhersagen konnten dann auch einige schwache, isolierte b -Typ Übergänge identifiziert werden. Der Fit von 1085 IR-Übergängen⁵⁵⁾ (davon 24 b -Typ Linien) ermöglichte die Bestimmung der $\nu_2 = 1$ Parameter einschließlich aller quartischen Zentrifugaldehnungsterme. Die verglichen mit dem ν_1 -Datensatz höhere Standardabweichung von rund $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ liegt in der geringeren Qualität des Spektrums begründet. Die Ergebnisse der Rotationsanalyse sind ebenfalls in Tabelle 7.9 auf Seite 170 aufgeführt.

7.2.3 Fermi-Resonanzen: Entstörung der effektiven Rotationskonstanten

Die beim Datenfit der angeregten Zustände erzielten Standardabweichungen, die sehr gute Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentellen Spektren, wie auch die hervorragende Übereinstimmung der in Tab. 7.10 aufgeführten effektiven Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten $\alpha_V^{(X)}$ mit den *ab initio* berechneten Werten sprechen für die Zuverlässigkeit und die physikalische Signifikanz der erhaltenen effektiven Molekülparameter. So sind die Abweichungen der α_1 und α_2 -Konstanten deutlich kleiner die der α_3 -Konstante und sogar kleiner als man aufgrund von Erfahrungswerten erwarten würde. Allerdings ist die exzellente Übereinstimmung zwischen den berechneten und den effektiven, experimentellen α -Konstanten nicht unbedingt mit

⁵⁵⁾ Im Falle nicht asymmetrieaufgespaltener Linien wurden beide Komponenten mit gleichem Gewicht im Fit berücksichtigt. Offensichtlich überlagerte Linien wurden geringer gewichtet.

Tab. 7.10: Vergleich einiger Molekülparameter von FP^{16}O aus Experiment (eine Standardabweichung in Klammern) und *ab initio* Rechnungen [40].

	<i>ab initio</i>	experimentell	
		Modell 1 (effektiv)	Modell 2 (entstört)
Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten ^a α_j / MHz			
α_1^A	241.522	239.628(58)	252.694(58)
α_2^A	62.934	63.482(22)	77.370(90)
α_3^A	-667.041	-686.1821(12)	—
α_1^B	21.904	21.6491(85)	21.0216(85)
α_2^B	52.657	52.742(46)	53.254(25)
α_3^B	6.074	6.4199(12)	—
α_1^C	20.587	20.6282(63)	20.0028(63)
α_2^C	40.444	41.036(53)	41.050(21)
α_3^C	19.210	19.7772(11)	—
Schwingungskorrektur der Gleichgewichtsrotationskonstanten ^a $X_e - X_0 / \text{MHz}$			
$A_e - A_0$	-181.293	-191.536(31)	-178.057(54)
$B_e - B_0$	40.318	40.404(24)	40.346(13)
$C_e - C_0$	40.121	40.721(27)	40.415(11)
Trägheitsdefekte ^b $\Delta_\nu / \text{u \AA}^2$			
$\nu_1 = 1$	0.1519	0.154943(77)	0.149302(76)
$\nu_2 = 1$	0.1932	0.20327(54)	0.19635(24)
$\nu_3 = 1$	0.4983	0.500806(7)	—
$\nu = 0$	0.1687 ^c	0.169693(10)	—
Wellenzahlen der Grundschnwingungen ^d / cm^{-1}			
$\nu_1^{(0)}$	1292	1297.537196(91)	1296.452343(90)
$\nu_2^{(0)}$	819	819.57095(15)	819.63723(13)
$\nu_3^{(0)}$	411	≈ 412	412.15

^a *ab initio* Werte: MP2/VQZ+1. ^b *ab initio* Werte: CCSD(T)/AVQZ+1, harmonisches Kraftfeld. ^c 0.16921 mit Berücksichtigung des Zentrifugaldehnungsbeitrags.

^d *ab initio* Werte: CCSD(T)/AVQZ+1 mit Anharmonizitätskorrekturen ($\omega_i - \nu_i$) aus MP2/VQZ+1 Rechnungen.

der Abwesenheit von anharmonischen Resonanzen gleichzusetzen. Den theoretischen Ergebnissen (rein störungstheoretischer Ansatz) und den experimentellen Parametern liegt derselbe effektive Hamiltonoperator zugrunde, so daß kleinere, durch anharmonischer Resonanzen hervorgerufene, Störungen in den effektiven Konstanten absorbiert werden [40].

Der Grundzustand und der $\nu_3 = 1$ Zustand sind einer Fermi-Resonanz nicht zugänglich, während aufgrund der relativen Nähe Resonanzen zwischen den Fermi-Paaren ($\nu_2/2\nu_3$) und ($\nu_1/\nu_2+\nu_3$) nicht ausgeschlossen werden können. Die aus einem anharmonischen Kraftfeld berechneten Fermi-Wechselwirkungskonstanten lauten: $W_{2,33} = 0.539 \text{ cm}^{-1}$ und $W_{1,23} = 8.757 \text{ cm}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Wellenzahlen der betroffenen Zustände erscheinen diese Werte nicht vernachlässigbar.

Die Methode der Wahl, Störungen der Rotations-Schwingungsniveaus zu erkennen, ist der Vergleich der experimentellen mit den *ab initio* berechneten quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten $(\Delta, \delta)_v$ und Trägheitsdefekten Δ_v (Tab. 7.10) der betroffenen Zustände. Um die Schwingungsabhängigkeit der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten hervorzuheben, sind in Tab. 7.11 die Differenzen $(\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_v$ und nicht die absoluten Werte $(\Delta, \delta)_v$ der Konstanten in den schwingungsangeregten Zuständen aufgeführt. Unter Vernachlässigung des $(\delta_K)_0 - (\delta_K)_v$ Wertes⁵⁶⁾ zeigt Tab. 7.11, daß die Abweichungen der effektiven experimentellen Werte von den berechneten im Fall des $\nu_3 = 1$ Zustandes nicht mehr als 10 % beträgt. Dagegen besteht für den $\nu_1 = 1$ und besonders für den $\nu_2 = 1$ Zustand eine signifikant größere Abweichung (teilweise auch Vorzeichenwechsel) zwischen den effektiven experimentellen und den berechneten Werten. Gleiches gilt auch für den Vergleich zwischen den berechneten und den effektiven experimentellen Trägheitsdefekten in Tab. 7.10. Man findet eine sehr gute Übereinstimmung ($\leq 0.5 \%$) für den Grund- und den $\nu_3 = 1$ Zustand, dagegen eine schlechtere Übereinstimmung (2 %) für den $\nu_1 = 1$ Zustand und eine Abweichung von 6 % im Fall des $\nu_2 = 1$ Zustandes. Das anharmonische Kraftfeld, die quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten und die Trägheitsdefekte sprechen für das Vorliegen einer Fermi-Resonanz zwischen ($\nu_2/2\nu_3$) und ($\nu_1/\nu_2+\nu_3$), wobei der $\nu_2 = 1$ Zustand deutlich mehr als der $\nu_1 = 1$ Zustand betroffen sein sollte. Obwohl experimentell keinerlei Hinweise auf Resonanzen nachweisbar waren⁵⁷⁾, und die absolute Größe der Störungen

⁵⁶⁾ Dieser wird durch Beiträge aus den Rotationskonstanten beeinflusst [40].

Tab. 7.11: Theoretische und experimentelle Gleichgewichts- und Grundzustandswerte der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten Δ, δ von FPO und ihre Schwingungsabhängigkeit $(\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_v$ [40]. Modell 1: Effektive experimentelle Werte, Modell 2: Entstörte experimentelle Werte.

		Konstante $(\Delta, \delta)_v$ / kHz		Differenz vom r_0 -Wert $(\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_v$ / kHz		
		r_e -Wert ^a	r_0 -Wert	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
Δ_J	<i>ab initio</i>	8.376	8.386	0.0175	0.0074	-0.0041
	exp. Modell 1		8.515	0.0202(25)	-0.025(46)	-0.0042(18)
	exp. Modell 2			0.0471(25)	0.0688(82)	—
Δ_{JK}	<i>ab initio</i>	-87.50	-89.69	-0.3171	-1.3114	-2.7438
	exp. Modell 1		-90.612	-0.257(27)	-2.03(26)	-3.1209(50)
	exp. Modell 2			-0.222(27)	-4.465(78)	—
Δ_K	<i>ab initio</i>	1050.2	1102.2	-9.8907	14.6223	99.2658
	exp. Modell 1		1122.93	-14.12(28)	41.036(53)	106.366(13)
	exp. Modell 2			-11.30(27)	19.56(40)	—
δ_J	<i>ab initio</i>	2.414	2.419	0.0079	-0.0034	0.0055
	exp. Modell 1		2.451	0.0085(13)	-0.099(23)	0.00383(16)
	exp. Modell 2			0.0167(13)	0.068(73)	—
δ_K	<i>ab initio</i>	23.04	24.129	0.0956	-0.1399	2.2229
	exp. Modell 1		25.508	1.97(11)	-1.0(31)	3.9997(61)
	exp. Modell 2			2.00(11)	0.0 ^b	—

^a Werte des harmonischen CCSD(T)/AVQZ+1 Kraftfeldes mit Schwingungskorrekturen des auf MP2/VQZ+1 Niveau berechneten, anharmonischen Kraftfeldes. ^b Fixiert (s. Text).

dementsprechend klein ist, erscheint es im Hinblick auf eine möglichst exakte Bestimmung der experimentellen r_e -Struktur notwendig, die effektiven $\alpha_1^{(X)}$ und $\alpha_2^{(X)}$ -Konstanten um diese anharmonischen Effekte zu korrigieren (vgl. Gleichung (2.82)). Diese Entstörung erweist sich im Fall des $\nu_2 = 1$ Zustandes als am schwierigsten, da in diesem Fall der Wellenzahlabstand ($\nu_2 - 2\nu_3$) zwischen den beteiligten Zuständen besonders klein ist und damit zur kritischen Größe für die Entstörung wird. Mit Hilfe der *ab initio* berechneten Anharmonizitätskonstante $x_{33} = -0.30 \text{ cm}^{-1}$ [40] kann die Wellenzahl des $2\nu_3$ Obertons und damit auch der Abstand ($\nu_2 - 2\nu_3$) nach Gleichung (7.7) berechnet werden, falls die Wellenzahl der Grundschwingung ν_3 bekannt ist.

⁵⁷⁾ In Anbetracht des mäßigen Signal zu Rausch-Verhältnisses der ν_2 -Bande, die am stärksten durch eine Fermi-Resonanz betroffen sein sollte, können experimentell keine Anzeichen einer *b*-Typ Bande ($2\nu_3$) beobachtet werden.

$$\begin{aligned}
 2\nu_3 &= \nu_3 + \nu_3 + 2x_{33} \neq 2(\nu_3) \\
 \Rightarrow \nu_2 - 2\nu_3 &= \nu_2 - 2(\nu_3 + x_{33})
 \end{aligned}
 \tag{7.7}$$

mit: $2\nu_3 =$ Wellenzahl des Obertons $\nu_3 = 2$,
 $2(\nu_3) =$ doppelte Wellenzahl der Grundschiwingung $\nu_3 = 1$.

Da die Gasphasenwellenzahl $\nu_3^{(0)}$ nicht bekannt ist, ist man auf realistische Schätzungen angewiesen. Während die *ab initio* Rechnungen eine Wellenzahl von $\nu_3^{(0)} = 411 \text{ cm}^{-1}$ vorhersagen (vgl. Tab. 7.10), liegt der Matrix-IR Wert von 416 cm^{-1} (vgl. Tab. 5.3) geringfügig höher⁵⁸). Legt man eine obere bzw. untere Grenze für $\nu_3^{(0)}$ von 418 bzw. 410 cm^{-1} zugrunde, nimmt der Abstand $(\nu_2 - 2\nu_3)$ Werte zwischen -15.8 und 0.2 cm^{-1} ein. Wenn die Differenz der effektiven Wellenzahlen der Zustände $\nu_3 = 2$ und $\nu_2 = 1$ dem Wert $2W_{2,33} \approx 1.08 \text{ cm}^{-1}$ sehr nahe kommt, liegt Resonanz vor und man erwartet einen deutlichen Intensitätstransfer von ν_2 nach $2\nu_3$. Wie bereits erwähnt, konnten experimentell jedoch keine Hinweise auf Absorptionen des $\nu_3 = 2$ Zustandes erhalten werden und es ist plausibel anzunehmen, daß der Wellenzahlenabstand $(\nu_2 - 2\nu_3)$ betragsmäßig deutlich größer als 1 cm^{-1} ausfällt. Zur Abschätzung der Wellenzahl des $\nu_3 = 2$ Zustandes wurde zunächst ein Modell dieses Störers konstruiert. Dazu wurden die $\nu_3 = 2$ Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten unter Annahme einer linearen Schwingungsabhängigkeit nach $\alpha_{33}^{(X)} = 2\alpha_3^{(X)}$ aus den entsprechenden Konstanten des $\nu_3 = 1$ Zustandes extrapoliert. Anschließend wurde der Datensatz der ν_2 -Bande mit diesem Modell und den effektiven $\nu_2 = 1$ Parametern unter Verwendung der *ab initio* berechneten Fermi-Wechselwirkungskonstanten gefittet. Dabei wurde die Wellenzahl des $\nu_3 = 2$ Zustandes bzw. der Abstand $(\nu_2 - 2\nu_3)$ in den angegebenen Grenzen variiert, bis der Trägheitsdefekt Δ_2 , die Differenzen der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten $(\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_2$ und die Standardabweichung des Fits sinnvolle Werte annahmen. Sinnvolle Werte wurden schließlich in der Nähe einer Wellenzahl von $2\nu_3 = 823.7 \text{ cm}^{-1}$ und entsprechend einer Differenz $(\nu_2 - 2\nu_3) = -4.06 \text{ cm}^{-1}$ erreicht. Ein um 1 bis 2 cm^{-1} niedrigerer Wert für $2\nu_3$ führt zu einem nicht konvergierendem Fit und die Störung wird so groß, daß Linien des Störers experimentell sichtbar sein sollten. Dagegen liefert ein um 3 bis 5 cm^{-1} größerer Wert für $2\nu_3$ annähernd die gleichen Konstanten wie das effektive Modell des $\nu_2 = 1$ Zustandes. Abb. 7.14 veranschaulicht dieses Verhalten.

⁵⁸) Die recht grobe Abschätzung nach Gleichung (2.80) liefert einen deutlich zu niedrigen Wert von $\nu_3 \approx 397.4 \text{ cm}^{-1}$.

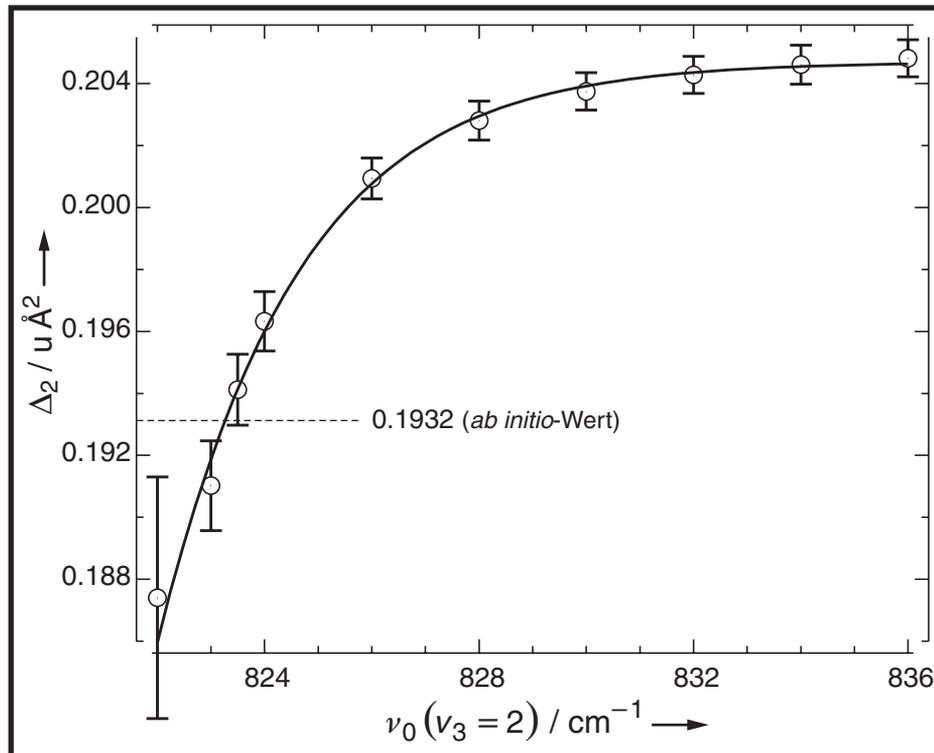


Abb. 7.14: Abhängigkeit des Trägheitsdefektes Δ_2 von der Wellenzahl des Störers $2\nu_3$ ($W_{2,33} = 0.539 \text{ cm}^{-1}$). Die Größe der Fehlerbalken entspricht drei Standardabweichungen der Fits (s. Text).

Nach Gleichung (7.7) und mit $x_{33} = -0.30 \text{ cm}^{-1}$ errechnet sich die Wellenzahl des $\nu_3 = 1$ Zustandes zu $\nu_3 = 412.15 \text{ cm}^{-1}$. Mit Hilfe der so erhaltenen Werte wurden dann die $\nu_1 = 1$ Parameter unter Berücksichtigung einer schwachen Wechselwirkung mit $\nu_2 + \nu_3$ (mit $W_{1,23} = 8.757 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls entstört. Die Parameter der Störer $2\nu_3$ und $\nu_2 + \nu_3$ sind zusammen mit den entstörten Konstanten der $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 1$ Zustände (Modell 2) in Tab. 7.12 zusammengefaßt. Aufgrund der Korrelation mit der Rotationskonstante A konnte δ_K im Fit des $\nu_2 = 1$ Zustandes nicht bestimmt werden und wurde auf den Grundzustandswert fixiert. Die mit den Werten aus Tab. 7.12 (Modell 2) berechneten entstörten Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten, Trägheitsdefekte und $(\Delta, \delta)_0 - (\Delta, \delta)_\nu$ Werte wurden bereits in den Tabellen 7.10 und 7.11 angegeben. Nach der Entstörung weisen die größten „Ausreißer“ in Tab. 7.11 kleinere Abweichungen von den *ab initio* berechneten Werten auf, während die übrigen Werte nur kleine Änderungen zeigen. Analoges gilt für die aus den entstörten Konstanten berechneten Trägheitsdefekte Δ_1 und Δ_2 (Tab. 7.10), die nach der Entstörung eine vom Betrag gleiche Abweichung von jeweils 1.7 % zu den theoretischen Werten aufweisen. Die korrigierten α_1 und α_2 -Werte (Tab. 7.10) weisen nach wie vor eine geringe relative Ab-

Tab. 7.12: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), Rotationskonstanten (MHz), quartische Zentrifugaldehnungskonstanten (kHz) und Trägheitsdefekte ($\text{u} \text{Å}^2$) der $\nu_3 = 1$ und $\nu_2 = \nu_3 = 1$ Zustände (Störer) sowie der entstörten $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 2$ Zustände von FPO.

Konstante	Modellierte Störer ^a		Modell 2 (entstört) ^b	
	$\nu_3 = 2^c$	$\nu_2 = \nu_3 = 1^d$	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$
ν_0	823.7	1226.83	1296.452343(90)	819.63723(13)
A	43259.0334(69)	42509.369(22)	41633.976(58)	41809.295(90)
B	9275.7658(25)	9229.441(46)	9267.5786(84)	9235.346(25)
C	7543.7540(24)	7522.496(53)	7563.3056(62)	7542.258(21)
Δ_J	8.5236(39)	8.495(46)	8.5624(20)	8.5841(80)
Δ_{JK}	-96.854(10)	-95.76(26)	-90.834(27)	-95.077(78)
Δ_K	1335.65(27)	1278.53(30)	1111.63(27)	1142.49(40)
δ_J	2.45911(32)	2.356(23)	2.4681(13)	2.4582(73)
δ_K	33.508(13)	28.5(31)	27.51(11)	25.5083 ^e
Δ_ν	0.826612(26)	0.53644(55)	0.149302(76)	0.19635(24)
σ (Fit) / 10^{-3}cm^{-1}	—	—	1.23	1.73

^a Fehlerangabe nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet in Klammern. ^b Eine Standardabweichung in Klammern.

^c Sextische Zentrifugaldehnungskonstanten (Hz): $\Phi_J = 0.0173$, $\Phi_{JK} = 0.246(10)$, $\Phi_{KJ} = -14.313(89)$, $\Phi_K = 156.6(18)$, $\phi_J = 0.00839(10)$, $\phi_{JK} = 0.0193$, $\phi_K = 13.73(27)$. Φ_J und ϕ_{JK} wurden auf Grundzustands- bzw. $\nu_3 = 1$ Werte fixiert, vgl. Tab. 6.2.

^d Sextische Zentrifugaldehnungskonstanten (Hz): $\Phi_J = 0.0173$, $\Phi_{JK} = 0.1767(62)$, $\Phi_{KJ} = -12.586(48)$, $\Phi_K = 131.63(94)$, $\phi_J = 0.008600(54)$, $\phi_{JK} = 0.0193$, $\phi_K = 11.60(17)$. Φ_J und ϕ_{JK} wurden auf Grundzustands- bzw. $\nu_3 = 1$ Werte fixiert. ^e Fixiert auf Grundzustandswert.

weichung zu den *ab initio* berechneten Konstanten auf, während sich die effektiven und entstörten Werte der jeweiligen α^A -Konstanten jedoch deutlich unterscheiden. Andererseits ist der Unterschied zwischen den effektiven und entstörten α^B und α^C -Konstanten gering, und sie weisen, wie die korrigierten Schwingungskorrekturen $X_e - X_0$ (Tab. 7.10), eine ausgezeichnete Übereinstimmung zu den *ab initio* Daten auf. Abschließend läßt das den Schluß zu, daß α_1^A und α_2^A (und damit auch A_e) durch die experimentellen Daten nicht so genau bestimmt wird wie B_e und C_e und damit im Hinblick auf die Bestimmung der experimentellen r_e -Struktur (siehe Kapitel 8) eine geringere Aussagekraft besitzen.

7.3 Thiofluorophosphan: FPS

7.3.1 Analyse der PF-Streckschwingung (ν_1)

Die ν_1 -Bande von FPS erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von ca. 45 cm^{-1} und zeigt die typische PQR -Struktur einer a -Typ (Parallel-) Bande (s. Abb. 7.15) und eine große Ähnlichkeit mit der ν_1 -Bande von FPO. Mit einem Bandenzentrum von 803.25 cm^{-1} ist die ν_1 -Bande gegenüber dem Matrix-IR Spektrum um 11.9 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der charakteristische qQ -Zweig im Bandenzentrum erstreckt sich über einen Bereich von ca. 3.5 cm^{-1} und ist zu niedrigen Wellenzahlen hin abgeschattiert. Er besteht für kleine bis mittlere K -Werte aus gut separierten ${}^qQ_{K_a}$ -Clustern, die wegen des positiven Vorfaktors $\alpha^A - \frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 265.7 \text{ MHz}$) in Gleichung (7.2) mit steigenden K_a -Werten zu niedrigen Wellenzahlen hin verlaufen

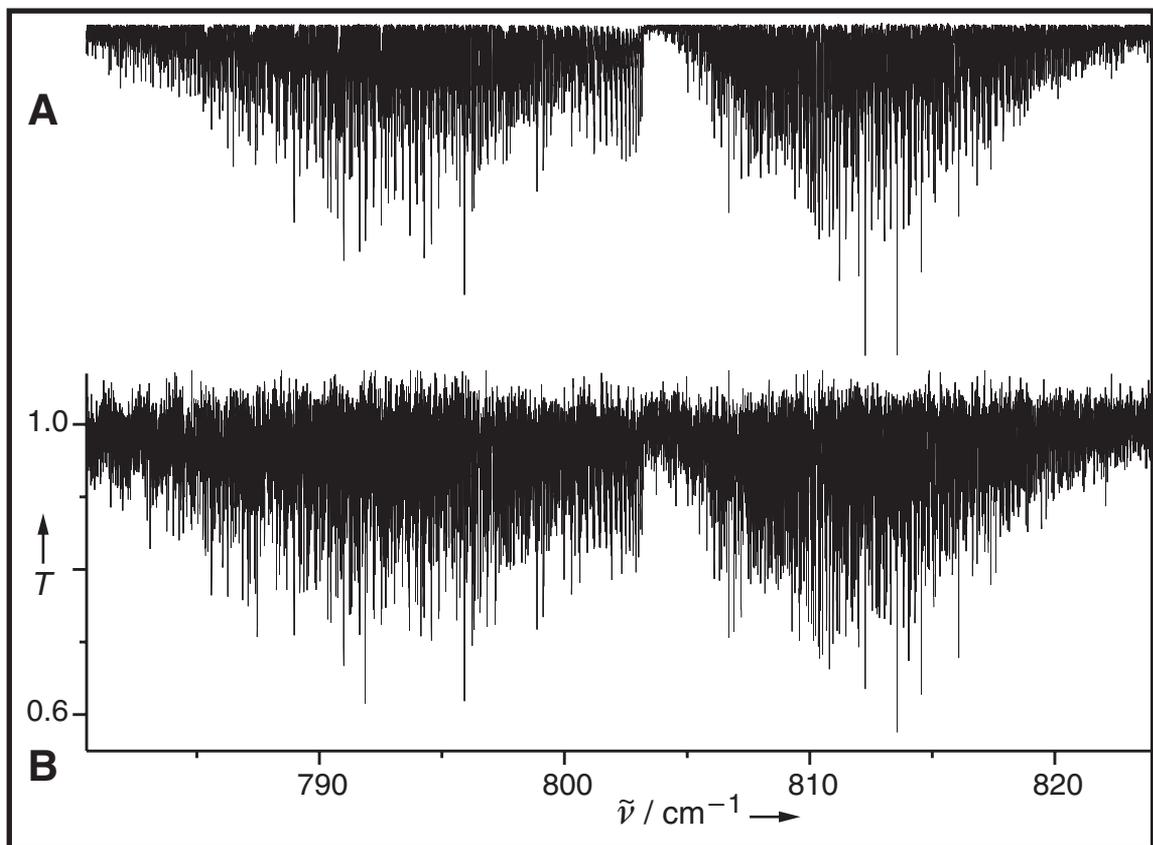


Abb. 7.15: Übersichtsspektrum der ν_1 -Bande von FPS im Bereich von 780.5 bis 824 cm^{-1} (effektive Auflösung: $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

A: Mit den Parametern aus Tab. 7.13 simuliertes Spektrum.

B: Experimentelles Spektrum.

(Abb. 7.17A&B). Aufgrund des ebenfalls positiven Vorfaktors $\frac{1}{2}(\alpha^B + \alpha^C)$ ($= 7.7$ MHz) ist die J -Struktur innerhalb der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster mit wachsenden J -Werten ebenfalls zu kleineren Wellenzahlen hin abgeschattiert. Da dieser J^2 -abhängige Term um den Faktor drei kleiner als im $\nu_1 = 1$ Zustand von FPO ist, wird die J -Struktur innerhalb der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster in einem Spektrum mit einer effektiven Auflösung von $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (nicht abgebildet, Lit. [47]) experimentell nicht aufgelöst. In einem verbesserten Spektrum mit einer effektiven Auflösung von $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ konnte die J -Struktur innerhalb der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster für $K_a \geq 5$ aufgelöst werden. Da der K_a^2 -abhängige Term aus (7.2) um den Faktor 35 größer als der J^2 -abhängige Term ist, treten in den P und R -Zweigen keine isolierten J -Cluster (s. Abb. 7.17C&D) auf, und ebenfalls ist keine K_a -Struktur erkennbar.

Da zu Beginn der Rotationsanalyse weder die Grundzustandsparameter noch die *ab initio* Vorhersagen der $\alpha_1^{(X)}$ -Konstanten vorlagen, war eine eindeutige Zuordnung der P und R -Linien zunächst nicht möglich. Der Fit (siehe Abb. 7.16) des Abstandes der ${}^qQ_{K_a}$ -Kanten nach Gleichung (7.6) lieferte für die in Abb. 7.17A gezeigte K_a -Zuordnung die geringste Standardabweichung und ermöglichte die Abschätzung des α_1^A -Wertes zu $8.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (in akzeptabler Übereinstimmung mit dem letztendlich bestimmten Wert: $9.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Mit Hilfe von Simulationen, die zunächst

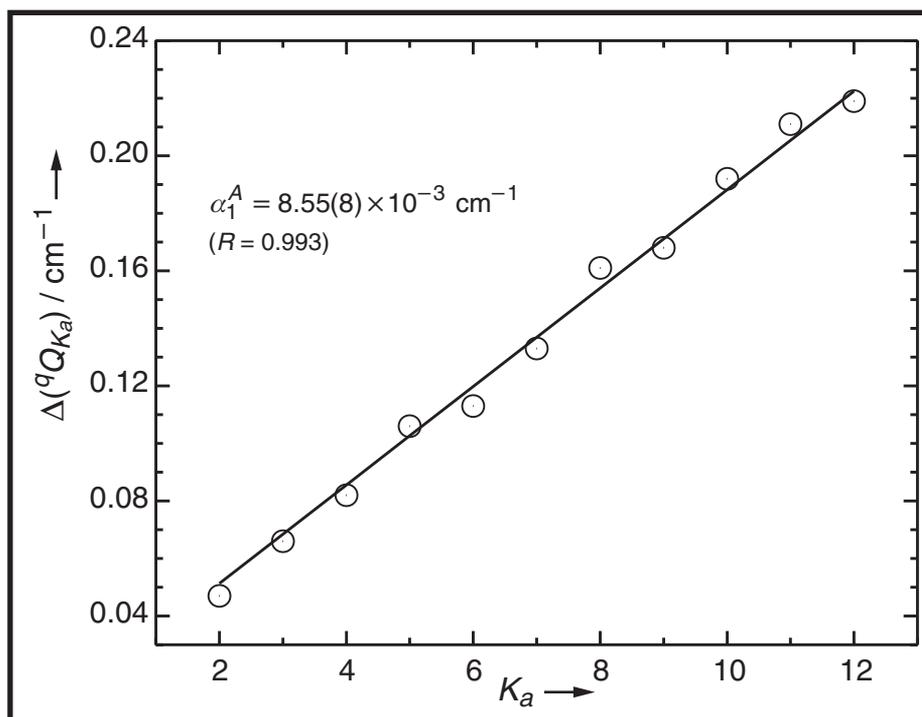


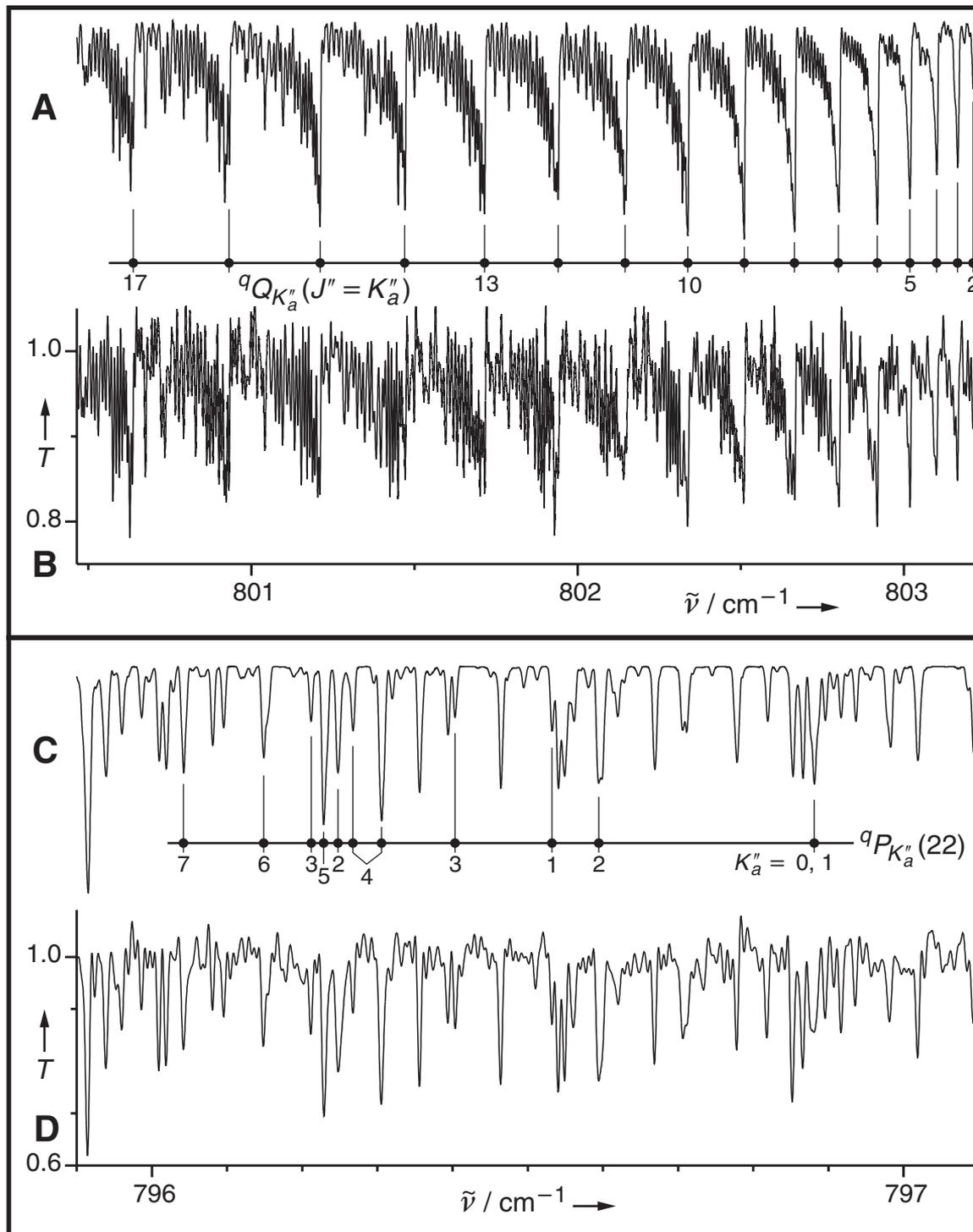
Abb. 7.16: Bestimmung von α_1^A nach Gleichung (7.6) mit Hilfe des Abstandes der ${}^qQ_{K_a}$ -Cluster (s. Text).

auf den Grundzustandsparametern aus Tabelle A3.2 basierten, gelang eine Abschätzung der α_1^B und α_1^C -Werte, eine gute Reproduktion des qQ -Zweiges durch die Simulation sowie eine erste Zuordnung von Linien im P und R -Zweig. Die zeitgleich verfügbaren *ab initio* Berechnungen aus der Thiel'schen Arbeitsgruppe ermöglichten dann die rasche Identifizierung von FPS durch MMW-Spektroskopie. Mit Hilfe der experimentellen Grundzustandsparameter (s. Kapitel 6.2.1) gelang die Bestätigung der getroffenen Linienzuordnung der ν_1 -Bande durch GSCDs und der Abschluß der Rotationsanalyse. Der resultierende Datensatz aus 1548 IR-Übergängen mit $1 \leq J' \leq 66$ und $0 \leq K'_a \leq 20$ erlaubte die Bestimmung der $\nu_1 = 1$ Parameter einschließlich der quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten (mit Ausnahme von δ_K), die in Form einer Kurzmittteilung [47] veröffentlicht wurden. Die Ergebnisse dieser Rotationsanalyse sind der Vollständigkeit halber in Tab. 7.13 wiedergegeben.

Tab. 7.13: Experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}), Rotationskonstanten (MHz), quartische Zentrifugaldehnungskonstanten^a (kHz) und Trägheitsdefekte (u \AA^2) von FP^{32}S im $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 1$ Zustand. A-Reduktion, I' -Repräsentation, eine Standardabweichung in Klammern.

Konstante	$\nu_1 = 1$		$\nu_2 = 1$
	Lit. [47] ^b	Modell 1	
ν_0	803.24946(10)	803.249051(45)	726.268248(94)
A	28109.198(66)	28140.145(24)	28456.36(12)
B	4875.726(19)	4876.4287(46)	4865.7164(84)
C	4153.751(19)	4154.7452(21)	4140.4276(70)
Δ_J	2.3515(53)	2.3377(12)	2.2693(18)
Δ_{JK}	-33.794(46)	-33.566(12)	-24.416(63)
Δ_K	502.686(33)	502.71(10)	520.5(14)
δ_J	0.7354(67)	0.56631(63)	0.5614(13)
δ_K	10.4869 ^c	9.759(57)	15.06(17)
Δ_ν	0.03692(69)	0.04251(12)	0.43454(28)
σ (Fit)	1.50	0.81	1.52
Linienzahl ^d	1548	2906	2101

^a Sextische Zentrifugaldehnungskonstanten wurden auf Grundzustandswerte (Tab. 6.1) fixiert. ^b Datensatz eines Spektrums geringerer Auflösung ($8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). ^c Fixiert auf Grundzustandswert. ^d Nicht asymmetrieraufgespaltene Linien wurden doppelt berücksichtigt.


 Abb. 7.17: Details der ν_1 -Bande von FPS.

Oben: Ausschnitt aus dem Bereich des qQ -Zweiges. **A**: Simulation mit Zuordnung der ${}^qQ_{K_a''}$ -Cluster, **B**: Experimentelles Spektrum.

Unten: Ausschnitt aus dem Bereich des qP -Zweiges. **C**: Simulation mit Zuordnung der ${}^qP_{K_a''}(22)$ Übergänge, **D**: Experimentelles Spektrum.

Die Rotationsanalyse eines Spektrum mit höherer Auflösung lieferte einen deutlich erweiterten Datensatz, bestehend aus 2906 IR-Linien mit $1 \leq J' \leq 79$ und $0 \leq K'_a \leq 16$, der die Bestimmung aller quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten mit einer deutlich geringeren Standardabweichung ermöglichte (Tab. 7.13, Modell 1). Eine Asymmetrieaufspaltung wurde für alle Übergänge mit $K_a = 1, 2$ und $K_a(J' \geq)$: 3(9), 4(16), 5(24), 6(30), 7(38) und 8(44) experimentell aufgelöst. Das *ab initio* berechnete Verhältnis der Übergangsmomente, $|\partial\mu_a : \partial\mu_b| = 2.92$, ist dem der ν_1 -Bande von FPO recht ähnlich, und analog konnten im Fall der ν_1 -Bande von FPS ausschließlich *a*-Typ Übergänge zugeordnet werden.

7.3.2 Analyse der PS-Streckschwingung (ν_2)

Die ν_2 -Bande von FPS erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von ca. 45 cm^{-1} und zeigt in Übereinstimmung mit dem *ab initio* berechneten Verhältnis der Übergangsmomente $|\partial\mu_b : \partial\mu_a| = 10.9$ das Erscheinungsbild einer reinen *b*-Typ (Senkrecht-) Bande mit *PR*-Struktur (s. Abb. 7.18). Auffälligstes Merkmal ist das Fehlen eines typischen *Q*-Zweiges im Bandenzentrum (726.27 cm^{-1}), das deshalb nur mit Hilfe einer Rotationsanalyse sicher bestimmt werden kann.

Im Vergleich mit dem Matrix-IR Wert ist die ν_2 -Bande um 6.07 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die Struktur der Bande besteht aus recht schwachen $^{p,r}Q$ -Zweigen (mit $K_a = \text{const.}$), die im Abstand von ca. $2\left\{A - \frac{1}{2}(B+C)\right\}$ ($\approx 1.6 \text{ cm}^{-1}$) auftreten, sowie starken $^{p,r}(P,R)$ -Übergängen (siehe Abb. 7.19). Die *J*-Struktur der Linien innerhalb der $^{p,r}Q$ -Zweige wird mit steigendem K_a stark gespreizt, so daß $^{p,r}Q$ -Zweige verschiedener K_a -Werte überlappen und nur schwer zu identifizieren sind. Eine Asymmetrieaufspaltung wurde innerhalb der pQ -Zweige für alle Übergänge mit $K''_a = 1, 2, 3$ und $K''_a(J' \geq)$: 4(11), 5(17), 6(24), 7(34), 8(37), 9(43) und 10(51) experimentell aufgelöst. Eine Simulation der *b*-Typ Linien basierend auf den *ab initio* berechneten $\alpha_2^{(X)}$ -Werten (siehe Tab. 7.14) zeigte im Bereich des Bandenursprungs bereits eine hinreichend gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, so daß eine erste Linienzuordnung getroffen werden konnte, die dann in einer interaktiven Weise vervollständigt wurde.

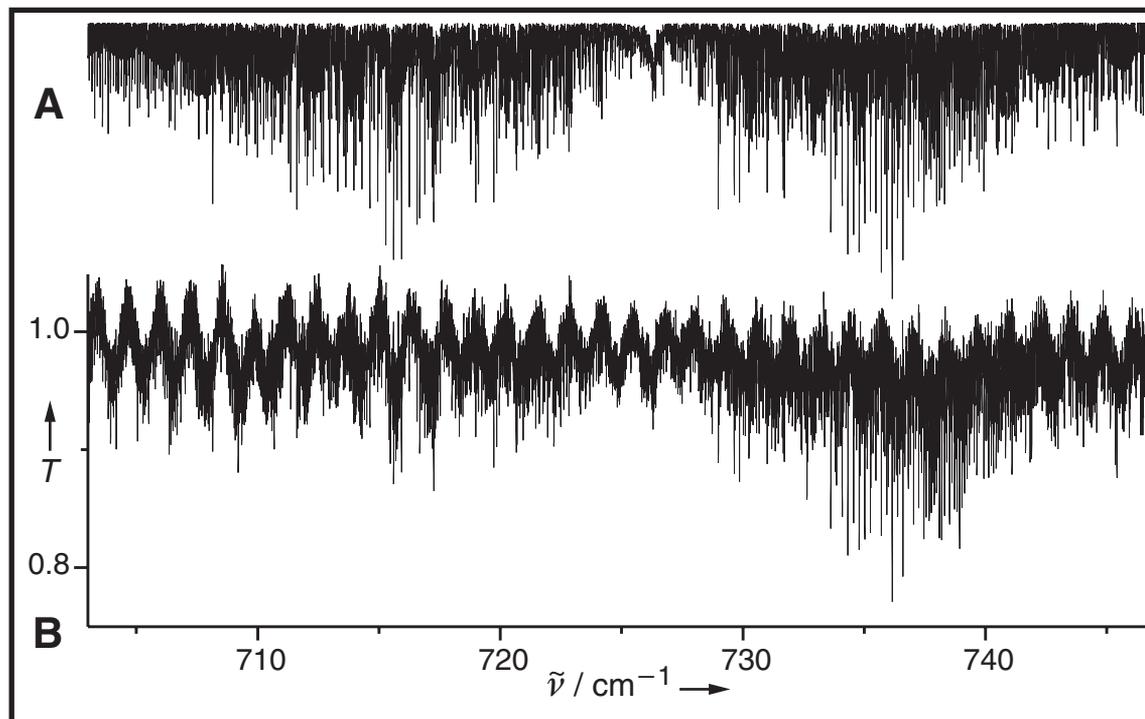


Abb. 7.18: Übersichtsspektrum der ν_2 -Bande von FPS im Bereich von 703 bis 747 cm^{-1} (effektive Auflösung: $8 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$).

A: Mit den Parametern aus Tab. 7.13 simuliertes Spektrum.

B: Experimentelles Spektrum.

Der Fit des erhaltenen Datensatzes aus 2101 IR-Übergängen (ausschließlich *b*-Typ Linien) mit $1 \leq J \leq 61$ und $1 \leq K'_a \leq 61$ ermöglichte die Bestimmung der $\nu_2 = 1$ Parameter (siehe Tabelle 7.13 auf Seite 183) einschließlich aller quartischen Zentrifugaldehnungskonstanten. Die Standardabweichung des Fits beträgt mit $1.5 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ ca. $\frac{1}{5}$ der effektiven Auflösung und liegt auf demselben Niveau wie die des $\nu_1 = 1$ Zustandes bei gleicher Auflösung. Beide Banden erwiesen sich bei der Rotations-Schwingungsanalyse als ungestört. Eine anharmonische Resonanz kann im FPS nicht auftreten, da die Wellenzahldifferenz der potentiellen Fermi-Paare ($\nu_2/2\nu_3$) und ($\nu_1/\nu_2 + \nu_3$) jeweils deutlich größer als 100cm^{-1} ausfällt. Ein Vergleich der experimentellen α -Konstanten, Trägheitsdefekte und Schwingungsfrequenzen von FPS mit den *ab initio* berechneten Werten findet sich in Tab. 7.14. Da die Wellenzahl der ν_3 -Schwingung experimentell nicht bestimmt wurde, kann sie nur abgeschätzt werden. Die Anwendung von Gleichung (2.80) liefert in guter Übereinstimmung mit dem Matrix-IR Wert (313.6cm^{-1}) und dem *ab initio* berechneten Wert (312cm^{-1}) eine Wellenzahl von 314.4cm^{-1} .

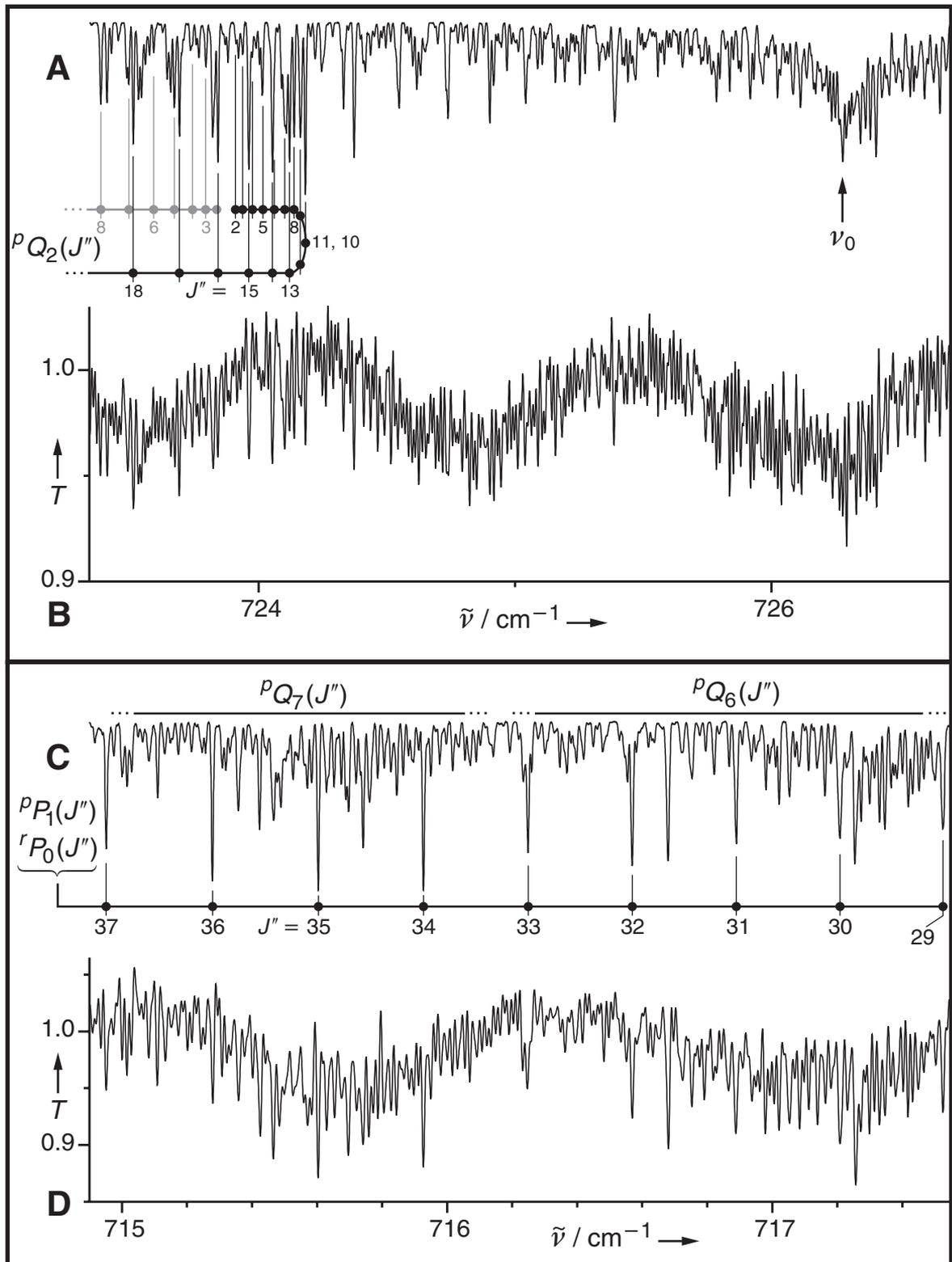


Abb. 7.19: Details der ν_2 -Bande von FPS.

Oben: Ausschnitt aus dem Bereich des Bandenzentrums. **A:** Simulation mit Kennzeichnung der J'' -Struktur des $^P Q_2$ -Zweiges (schwarz: Komponenten mit $K_a + K_c = J$, grau: Komponenten mit $K_a + K_c = J + 1$) sowie das Bandenzentrum. **B:** Experimentelles Spektrum.

Unten: Ausschnitt aus dem P-Zweig. **C:** Simulation mit Zuordnung einiger $^P P$ -Linien und Kennzeichnung der $^P Q_6$ und $^P Q_7$ -Zweige. **D:** Experimentelles Spektrum.

Tab. 7.14: Vergleich einiger experimenteller (eine Standardabweichung in Klammern) und theoretischer Molekülparameter von FP^{32}S und FP^{34}S [41].

	FP^{32}S		FP^{34}S
	<i>ab initio</i>	experimentell	<i>ab initio</i>
Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten ^a α_i / MHz			
α_1^A	268.433	273.366(24)	264.239
α_2^A	-52.614	-42.84(12)	-50.965
α_3^A	-305.181	-315.2358(45)	-299.128
α_1^B	8.965	8.8873(46)	8.698
α_2^B	19.318	19.5995(84)	18.392
α_3^B	-0.683	-0.2405(61)	-0.662
α_1^C	5.854 ^b	6.4781(21)	6.124 ^c
α_2^C	20.525 ^b	20.7957(70)	19.310 ^c
α_3^C	6.346	6.7877(71)	6.010
Schwingungskorrektur der Gleichgewichts- rotationskonstanten ^a $X_e - X_0 / \text{MHz}$			
$A_e - A_0$	-44.681	-42.357(59)	-42.927
$B_e - B_0$	13.800	14.1232(57)	13.214
$C_e - C_0$	16.362	17.0308(51)	15.721
Trägheitsdefekte ^d $\Delta_\nu / \text{u \AA}^2$			
$\nu_1 = 1$	0.0430	0.04251(12)	
$\nu_2 = 1$	0.4198	0.43454(28)	
$\nu_3 = 1$	0.6117	0.61316(24)	
$\nu = 0$	0.2149	0.214469(15)	
Wellenzahlen der Grundschnwingungen ^e / cm^{-1}			
$\nu_1^{(0)}$	804	803.249051(45)	802.7
$\nu_2^{(0)}$	726	726.268248(94)	716.8
$\nu_3^{(0)}$	312	— ^f	309.4

^a *ab initio* Werte: MP2/VQZ+1. ^b Entstörte Werte ohne Beitrag einer Coriolisresonanz ($\zeta_{1,2}^C = 0.4672$): $\alpha_1^C = 12.431 \text{ MHz}$, $\alpha_2^C = 13.948 \text{ MHz}$. ^c Entstörte Werte ohne Beitrag einer Coriolisresonanz ($\zeta_{1,2}^C = 0.4756$): $\alpha_1^C = 11.998 \text{ MHz}$, $\alpha_2^C = 13.435 \text{ MHz}$. ^d *ab initio* Werte: CCSD(T)/AVQZ+1, harmonisches Kraftfeld. ^e *ab initio* Werte: CCSD(T)/AVQZ+1 mit Anharmonizitätskorrekturen ($\omega_i - \nu_i$) aus MP2/VQZ+1 Rechnungen. ^f 314.4 cm^{-1} nach (2.80).

Der Vergleich der theoretischen und experimentellen α -Konstanten zeigt eine insgesamt gute Übereinstimmung. Die Abweichung liegt mit Ausnahme von α_2^A (23 %) und α_3^B (mit einem sehr kleiner absoluten Wert) unterhalb von 10 %. Die *ab initio* Rechnungen sagen eine *c*-Typ Corioliswechselwirkung zwischen ν_1 und ν_2 mit $\xi_{1,2}^C = 0.4672$ voraus, die α_1^C und α_2^C signifikant beeinflusst. So wächst der effektive, theoretische α_1^C -Wert von 5.854 MHz um über 100 % auf 12.431 MHz im effektiven Fall, während α_2^C von 20.525 MHz um ca. 30 % auf 13.948 MHz sinkt. Der Fit (*A*-Reduktion, *I^r*-Repräsentation) der kombinierten Datensätze der $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 1$ Zustände mit dem Pickett Programm [145] unter Berücksichtigung von $\xi_{1,2}^C = 0.4672$ lieferte in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen: $\alpha_1^C = 13.0413(24)$ MHz und $\alpha_2^C = 14.2463(88)$ MHz. Da die experimentellen Spektren, wie bereits erwähnt, keinerlei Hinweise auf eine Coriolisstörung lieferten, ist $\xi_{1,2}^C$ durch die vorliegenden experimentellen Daten nicht bestimmbar und wurde auf dem berechneten Wert festgehalten. Da das anharmonische *ab initio* Kraftfeld exakt berechnet wurde [41], bot es sich an, zur Schwingungskorrektur der Trägheitsmomente bei der Strukturbestimmung die theoretischen α -Konstanten zu verwenden. Aus diesem Grund beinhaltet der experimentelle Parametersatz der $\nu_1 = 1$ und $\nu_2 = 1$ Zustände (der die experimentellen Spektren in hervorragender Weise reproduziert) keine Corioliswechselwirkung und wird nicht über die in Tab. 7.13 wiedergegebenen Werte ausgeweitet.

8 Experimentelle r_e -Struktur von FPO und FPS

Wie bereits in Kapitel 2.8.2 erwähnt, wurde die Strukturbestimmung von Dr. J. Demaison in Lille durchgeführt. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die jeweils angewandten Verfahren und die Ergebnisse der Berechnungen präsentiert. Eine weitergehende Diskussion findet sich in der Literatur [40, 41]. Die ermittelten experimentellen r_e -Strukturparameter sowie eine Auswahl der *ab initio* berechneten Werte sind in Tab. 8.1 zusammengestellt.

- FPO: Mit den entstörten experimentellen sowie den aus dem kubischen Kraftfeld berechneten $\alpha_i^{(X)}$ -Konstanten stehen zwei komplette Sätze an Schwin-

gungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten zur Verfügung. Beide Sätze wurden benutzt, um die Grundzustandsrotationskonstanten, X_0 , nach Gleichung (2.81) auf die Rotationskonstanten im Gleichgewicht, X_e , zu korrigieren. Die experimentellen $\alpha_i^{(X)}$ -Konstanten des ^{18}O -Isotopomers wurden durch Skalierung der *ab initio*-Konstanten mit den für das Hauptisotopomer erhaltenen Skalierungsfaktoren abgeschätzt. Der maximale Fehler der erhaltenen X_e -Rotationskonstanten wurde zu 10 MHz im Fall von A_e und zu 1 MHz für B_e und C_e abgeschätzt. Die experimentelle r_e -Struktur wurde durch Fits der beiden unabhängigen Sätze von Rotationskonstanten bzw. der daraus berechneten experimentellen Trägheitsmomente im Gleichgewicht $I_e^{(\alpha)}$ bestimmt. Beide Fits lieferten eine annähernd identische r_e -Struktur [40].

- FPS: Die experimentellen Rotationskonstanten des Grundzustandes der beiden Isotopomeren wurden mit den *ab initio* berechneten $\alpha_i^{(X)}$ -Konstanten (kubisches Kraftfeld) auf die Gleichgewichtswerte korrigiert. Durch Vergleich mit FPO wurde der maximale Fehler der erhaltenen X_e -Rotationskonstanten zu 10 MHz für A_e und zu 1 MHz für B_e und C_e abgeschätzt. Der extrem kleine Trägheitsdefekt $\Delta_e = 8 \times 10^{-6} \text{ u \AA}^2$ im Gleichgewicht bestätigt die hohe Genauigkeit der erhaltenen Konstanten. Die r_e -Struktur wurde dann analog wie beim FPO durch Fit der experimentellen $I_e^{(\alpha)}$ -Werte bestimmt.

Zusätzlich zu den beschriebenen Verfahren wurde jeweils auch die r_z -Struktur berechnet (Korrektur der X_0 mit dem harmonischen Anteil der $\alpha_i^{(X)}$) und mit den Formeln von Kuchitsu (siehe Kapitel 2.8.2) auf die r_e -Bindungslängen extrapoliert. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen r_e -Strukturen, den *ab initio* berechneten und den aus über die r_z -Struktur extrapolierten r_e -Strukturen (in Tab. 8.1 nicht aufgeführt) ist hervorragend und bestätigt die Zuverlässigkeit der ermittelten Geometrien.

Die PF-Bindungslängen in FPO und FPS entsprechen den üblicherweise in λ^3 -Phosphanen gefundenen Längen für eine PF-Einfachbindung (z.B. PF_3 : $r_e(\text{PF}) = 156.1 \text{ pm}$, [109]). Auch die Bindungslängen der Chalkogen-Phosphor-Doppelbindungen in FPO bzw. FPS liegen zwischen denen in PO bzw. PS und denen der entsprechenden $\text{F}_3\text{P}=\text{X}$ Verbindungen F_3PO (143.6 pm, [150]) bzw. F_3PS (186.6 pm, [151]) und damit in dem für solche Doppelbindungen „normalen“ Bereich. Dabei sei jedoch angemerkt, daß die Bindungslängen der (σ^4, λ^5 -P) koordinierten Verbindungen ($\text{F}_3\text{P}=\text{X}$) nicht mit denen niedrig koordinierter (σ^2, λ^3 -P) Verbindungen wie $\text{FP}=\text{X}$ verglichen werden sollten, da die Bindungsverhältnisse zu unterschiedlich sind. So ist der PF-Abstand in F_3PS mit 153.8 pm [151] deutlich kürzer als der in FPS.

Andererseits wurde dieser Vergleich doch herangezogen, da insbesondere im Fall einer (σ^2, λ^3 -P) $\text{P}=\text{S}$ Doppelbindung bislang keine anderen experimentellen Daten bekannt sind und die an FPS durchgeführten Untersuchungen erstmalig experimentelle Strukturdaten eines Thiophosphans in der Gasphase lieferten.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die instabilen Moleküle PH_2Br , FPO und FPS in freier Form in der Gasphase erzeugt und mittels rotationsaufgelöster IR-Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Analyse der erhaltenen Rotations-Schwingungsspektren und der Millimeterwellenspektren.

- Hierzu wurde PH_2Br durch Reaktion von P_2H_4 mit HBr generiert und erstmals FTIR-Spektren (Auflösung ca. $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) der Produkte dieser Gasphasenreaktion im Bereich von 360 - 1400 cm^{-1} aufgenommen. Bildung und Abbau von PH_2Br verliefen wesentlich langsamer als die von analog dargestelltem PH_2I . Während die PH-Streck- und Deformationsschwingungen vollständig durch Eduktabsorptionen verdeckt werden, konnten die beiden a -Typ Grundschwingungen ν_3 und ν_4 von PH_2Br eindeutig registriert werden. Dennoch erschwerten Überlagerungen mit P_2H_4 -Absorptionen die Aufnahme guter IR-Spektren im ν_3 -Bereich von PH_2Br .
- Die Rotationsanalyse der ν_4 -Bande bei 399 cm^{-1} , die von der ebenfalls analysierten heißen Bande $2\nu_4 - \nu_4$ begleitet wird, ermöglichte die Bestimmung der Rotations- und Schwingungsparameter der offensichtlich ungestörten $\nu_4 = 1$ und 2 Zustände.

- Die Analyse der ν_3 -Bande bei 812 cm^{-1} war angesichts der verfügbaren Spektrenqualität äußerst schwierig. Die erhaltenen, schließlich voll befriedigenden Ergebnisse bestätigten die vorausgesagten Coriolisstörungen durch das nicht direkt beobachtete ν_6 Niveau bei 795 cm^{-1} , dessen Schwingungsparameter neben den ν_3 -Parametern erhalten wurden.
- Mit der Thermolyse der μ -Chalkogeno-bisdifluorphosphate $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ und $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$ in einem Ar-Trägergasstrom wurde eine neue, selektive und ergiebige Synthese für die kurzlebigen, hochreaktiven Moleküle FPO und FPS (zusammen mit PF_3) entwickelt. $(\text{F}_2\text{P})_2\text{O}$ und $(\text{F}_2\text{P})_2\text{S}$ wurden aus PF_2I und Cu_2O bzw. HgS gewonnen.
- Hochaufgelöste FTIR-Spektren ($\Delta\tilde{\nu} = 6\text{-}10 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$) von FPO bzw. FPS im Bereich der Grundswingungen ν_1 (1297.5 cm^{-1} bzw. 803.2 cm^{-1}) und ν_2 (819.6 cm^{-1} bzw. 726.3 cm^{-1}) wurden aufgenommen und analysiert. Neben der Bestimmung der Rotationsparameter der ν_1 und ν_2 Zustände von FPO und FPS ergab die Analyse der ν_1 und ν_2 Banden auch Schätzwerte für die Zentren der jeweiligen ν_3 -Banden von 413.2 cm^{-1} und 314.4 cm^{-1} .
- Für die jeweiligen Hauptisotopomere FP^{16}O bzw. FP^{32}S wurden die Grundzustandsparameter sowie die $\nu_3 = 1$ Parameter bis zu sextischen Zentrifugaldehnungstermen durch Aufnahme und Analyse von Millimeterwellenspektren im Bereich zwischen 300 und 370 GHz bestimmt. Ebenso konnten die Grundzustandsparameter von FP^{34}S erhalten werden.
- Die $1/e$ Lebensdauern von FPO bzw. FPS, die bei einem Gesamtdruck von 8-10 Pa bei Raumtemperatur durch eine modulierte elektrische Entladung in Vorstufen/Edelgas-Mischungen erzeugt wurden, betragen 8 ms bzw. 2 s.
- Aus den Molekülkonstanten wurden weiterhin genaue experimentelle Gleichgewichtsstrukturen beider Moleküle bestimmt:
 FPO: $r(\text{PO}) = 145.28(2)\text{ pm}$, $r(\text{PF}) = 157.27(1)\text{ pm}$, $\angle(\text{FPO}) = 110.16(2)^\circ$;
 FPS: $r(\text{PS}) = 188.86(4)\text{ pm}$, $r(\text{PF}) = 158.70(3)\text{ pm}$, $\angle(\text{FPS}) = 109.28(2)^\circ$.
 Diese experimentellen Daten stimmen hervorragend mit den Strukturen aus *ab initio* Berechnungen überein. Die theoretischen Daten waren eine wesentliche Hilfe bzw. Voraussetzung für die Identifizierung und Charakterisierung dieser Moleküle.

10 Literaturverzeichnis

- [1] D. Papoušek, M. R. Aliev in „*Molecular Vibrational-Rotational Spectra*“, Elsevier, Amsterdam (1982)
- [2] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935)
- [3] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940)
- [4] G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago in „*Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules*“, Marcel Dekker, New York (1971)
- [5] M. R. Aliev, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29 (1976)
- [6] M. Goldsmith, G. Amat, H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **24**, 1178 (1956)
- [7] M. R. Aliev, J. K. G. Watson in „*Molecular Spectroscopy: Modern Research*“, Vol. III (Edt.: K. N. Rao), Academic Press Orlando (1985)
- [8] C. Camy-Peyret, J. M. Flaud in „*Molecular Spectroscopy: Modern Research*“, Vol. III (Edt.: K. N. Rao), Academic Press Orlando (1985)
- [9] J. B. Howard, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **4**, 260 (1936)
- [10] a) D. Kivelson, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **20**, 1575 (1952)
b) D. Kivelson, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **21**, 1229 (1953)
- [11] a) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935 (1967)
b) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 181 (1967)
c) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517 (1967)
- [12] R. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **102**, 79 (1983)
- [13] B. P. Van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 246 (1974)
- [14] R. L. Cook, W. Gordy in „*Microwave Molecular Spectra*“, Wiley & Sons, New York (1970)
- [15] L. Halonen, A. G. Robiette; *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 440 (1983)
- [16] F. A. Cotton in „*Chemical Applications of Group Theorie*“ 2nd edition, Wiley Interscience (1971)
- [17] S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34**, 243 (1929)
- [18] G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11**, 27 (1943)
- [19] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **59**, 873 (1941)
- [20] G. Herzberg in „*Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*“, korrigierter Nachdruck der Originalausgabe (1945), Krieger Publishing, Malabar-Florida (1991)
- [21] T. Ueda, T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.* **28**, 350 (1968)

-
- [22] C. H. Townes, A. L. Schawlow in „*Microwave Spectroscopy*“, Dover Publications Inc., New York (1975)
- [23] M. R. Aliev, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 150 (1979)
- [24] F. Hegelund, J. Kauppinen, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 315 (1983)
- [25] J. C. Deroche, J. Kauppinen, E. Kyrö, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 379 (1979)
- [26] R. Mecke, *Z. Phys.* **81**, 313 (1933)
- [27] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940)
- [28] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **98**, 5302 (1993)
- [29] a) K. Kuchitsu, B. P. van Eijck, G. Graner in „*Accurate Molecular Structures - Their Determination and Importance*“ (Edt.: A. Domenicano, I. Hargittai), IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press (1992)
b) J. E. Wollrab in „*Rotational Spectra and Molecular Structure*“, Academic Press New York (1967)
c) P. Nösberger, A. Bauder, H. Günthard, *Chem. Phys.* **1**, 418 (1973)
- [30] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953)
- [31] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29**, 17 (1958)
- [32] P. Dréan, M. Paplewski, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, H. Beckers, H. Bürger, *Inorg. Chem.* **35**, 7671 (1996)
- [33] a) K. Kuchitsu, K. Oyanagi, *Faraday Discuss.* **62**, 20 (1977)
b) K. Kuchitsu, S. J. Cyvin in „*Molecular Structure and Vibrations*“ (Edt.: S. J. Cyvin), Elsevier, Amsterdam (1972)
- [34] Prof. Dr. W. Thiel, Vortrag an der Universität Wuppertal (1999)
- [35] Dr. J. Breidung, Prof. Dr. W. Thiel, MPI Mühlheim, priv. Mitteilung
- [36] M. Paplewski, P. Dréan, J. Demaison, H. Bürger, *Chem. Commun.* **17**, 2015 (1996)
- [37] J. Breidung, W. Thiel, J. Demaison, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 515 (1997)
- [38] B. A. Smart, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2**, 231 (1997)
- [39] „*Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules*“, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955)
- [40] H. Beckers, H. Bürger, P. Paplewski, M. Bogey, J. Demaison, P. Dréan, A. Walters, J. Breidung, W. Thiel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4247 (2001)
- [41] H. Beckers, H. Bürger, P. Paplewski, M. Bogey, J. Demaison, P. Dréan, A. Walters, J. Breidung, W. Thiel, „*Millimeter-wave spectroscopy, high resolution infrared spectrum, ab initio calculations and molecular geometry of FPS*“, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck
-

- [42] M. Binnewies, H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **90**, 321 (1990)
- [43] NICOLET User Manual, Madison (1977)
- [44] A. A. Michelson, E. W. Morley, *Phil. Mag.* **24**, 463 (1887)
- [45] Benutzer Handbuch zum IFS 120 HR, BRUKER Optic GmbH (1989)
- [46] B. P. Winnewisser, *Analyst.* **117**, 343 (1992)
- [47] H. Beckers, M. Bogey, J. Breidung, H. Bürger, P. Dréan, P. Papelewski, W. Thiel, A. Walters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2467 (2000)
- [48] P. Papelewski, H. Bürger, H. Beckers, *Z. Naturforsch.* **54 a**, 507 (1999)
- [49] M. Senzlober, Dissertation, Universität Wuppertal (1998)
- [50] G. Guelachvilli, K. Narahari Rao in „*Handbook of Infrared Standards*“, Academic Press, San Diego (1986)
- [51] G. Guelachvilli, M. Birk, Ch. J. Bordé, J. W. Brault, L. R. Brown, B. Carli, A. R. H. Cole, K. M. Evenson, A. Fayt, D. Hausamann, J. W. C. Johns, J. Kaupinnen, Q. Kou, A. G. Maki, K. Narahari Rao, R. A. Toth, W. Urban, A. Valentin, J. Vergès, G. Wagner, M. H. Wappelhorst, J. S. Wells, P. B. Winnewisser, M. Winnewisser, *Pure & Appl. Chem.* **68**, 193 (1996)
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg in „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“ 91.-100. Aufl., W. de Gruyter Berlin, New York (1985)
- [53] Thermocoax S.A.S., France
- [54] R. W. Rudolph, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **4**, 1339 (1965)
- [55] R. W. Rudolph, H. W. Schiller, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3581 (1968)
- [56] L. Centofanti, R. W. Rudolph, *Inorg. Synth.* **12**, 281 (1970)
- [57] H. Beckers, Habilitationsschrift, Universität Wuppertal 1997
- [58] M. Schmidt, H. H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 192 (1970)
- [59] I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, A. A. Borisenko, *Organomet. Chem. Synth.* **1**, 169 (1970/71)
- [60] E. Wiberg, G. Müller-Schiedmayer, *Chem. Ber.* **92**, 2372 (1959)
- [61] S. S. Snow, D.-X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **24**, 1460 (1985)
- [62] L. Andrews, R. Whitnall, *Inorg. Chem.* **28**, 494 (1989)
- [63] N. P. Machara, B. S. Ault, *J. Mol. Struct.* **172**, 129 (1988)
- [64] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 446 (1978)

-
- [65] F. Seel, K. Velleman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 123 (1971)
- [66] R. Minkwitz, A. Liedtke, *Inorg. Chem.* **28**, 4238 (1989)
- [67] M. Schmidt, H. H. J. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 185 (1970)
- [68] F. Mercier, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 782 (1984)
- [69] F. Mercier, F. Mathey, C. Afiong-Akpan, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **348**, 361 (1988)
- [70] R. B. King, W. K. Fu, *Inorg. Chem.* **25**, 2384 (1986)
- [71] H. Beckers, H. Bürger, R. Kuna, M. Paplewski, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **101**, 5585 (1994)
- [72] H. Beckers, H. Bürger, M. Paplewski, *J. Mol. Spectrosc.* **171**, 546 (1995)
- [73] M. Paplewski, Dissertation, Universität Wuppertal (1995)
- [74] H. Beckers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1869 (1993)
- [75] H. Beckers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1880 (1993)
- [76] H. Beckers, H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan, J. M. Flaud, M. Paplewski, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 78 (1995)
- [77] P. Paplewski, Diplomarbeit, Universität Wuppertal (1997)
- [78] J. D. Odom, C. J. Wurrey, L. A. Carreira, J. R. Durig, *Inorg. Chem.* **14**, 2849 (1975)
- [79] M. Baudler, M. Vogel-Raudschus, J. Dobbers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **437**, 78 (1977)
- [80] E. R. Nixon, *J. Phys. Chem.* **60**, 1054 (1956)
- [81] M. Baudler, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **289**, 219 (1957)
- [82] P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers, D. Rackwitz, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 1451 (1972)
- [83] G. Tarrago, N. Lacombe, A. Lévy, G. Guelachvili, B. Bézard, P. Drossart, *J. Mol. Spectrosc.* **154**, 30 (1992)
- [84] G. Tarrago, M. Dang-Nhu, A. Goldman, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 311 (1981)
- [85] S. Hashinami, H. Mito, F. Matsushima, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 1 (1988)
- [86] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, H. Muntenbeck, Ch. P. Schöner, W. Faber, U. M. Krause, W. Kronenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1133 (1995)
- [87] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), „Nomenklatur der Anorganischen Chemie“ Deutsche Ausgabe der Empfehlungen 1990, W. Liebscher, J. Neels im Auftrag der GDCh, VCH Weinheim (1994), S.150 ff
-

- [88] L. D. Quin, J. Szewczyk in „Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry“ (Edt.: M. Regitz, O. J. Scherer); Thieme Stuttgart, New York 1990; S. 352-366
- [89] K. Kamijo, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.*, 567 (1999)
- [90] R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunk, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7905 (1986)
- [91] R. Whitnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **92**, 4610 (1988)
- [92] M. Binnewies, M. Lakenbrink, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497**, 7 (1983)
- [93] M. Binnewies, H. Schnöckel, R. Gereke, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 143 (1986)
- [94] H. Schnöckel, S. Schunk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 161 (1987)
- [95] H. Schnöckel, S. Schunk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 163 (1987)
- [96] H. Schnöckel, M. Lakenbrink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507**, 70 (1983)
- [97] H. Schnöckel, S. Schunk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 155 (1987)
- [98] M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **96**, 704 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 731(1984)
- [99] H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9 (1992)
- [100] I. S. Bell, I. K. Ahmad, P. A. Hamilton, P. B. Davies, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 311 (2000)
- [101] B. Gatehouse, T. Brupbacher, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A* **103**, 560 (1999)
- [102] B. Brupbacher-Gatehouse, T. Brupbacher, *J. Chem. Phys.* **111**, 6300 (1999)
- [103] I. S. Bell, P. A. Hamilton, P. B. Davies, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8836 (1998)
- [104] I. S. Bell, P. A. Hamilton, P. B. Davies, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 340 (1999)
- [105] A. W. Allaf, I. Boustani, *Vib. Spectrosc.* **16**, 69 (1998)
- [106] I. Boustani, A. W. Allaf, *Vib. Spectrosc.* **16**, 157 (1998)
- [107] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.* **61**, 1088 (1957)
- [108] H. Beckers, J. Breidung, H. Bürger, R. Köppe, C. Kötting, W. Sander, H. Schnöckel, W. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013 (1999)
- [109] N. Ben-Sari Zizi, H. Bürger, M. Litz, H. Najib, J. Radtke, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 46 (1996)
- [110] Fa. Leybold AG, Köln

-
- [111] G. Brauer in „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“ Vol. 1; Enke, Stuttgart (1995)
- [112] L. Gattermann, W. Haussknecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 1174 (1890)
- [113] „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“
4. Aufl., Bd. 18; VCH (1979); S. 371
- [114] Herr Dr. Moog, persönliche Mitteilung
- [115] E. Fluck, *Topics in Current Chemistry* **35**, 1 (1973)
- [116] G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **108**, 2484 (1975)
- [117] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 104 (1976)
- [118] H. Schumann, L. Rösch, W. Schmidt-Fritsche, *Chemiker-Zeitung* **101**, 156 (1977)
- [119] M. Baudler, J. Dobbers, Ch. P. Schöner, M. Borgardt, D. Rackwitz, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1459 (1995)
- [120] R. H. Flowers, R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Can. J. Chem.* **41**, 2464 (1963)
- [121] H. S. Booth, C. G. Seegmiller, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3120 (1939)
- [122] H. S. Booth, C. G. Seegmiller, *Inorg. Synth.* **2**, 151 (1946)
- [123] H. S. Booth, F. B. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2937 (1939)
- [124] A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **350**, 246 (1967)
- [125] R. W. Rudolph, R. C. Taylor, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3729 (1966)
- [126] G. N. Bockermann, R. W. Parry, *J. Fluorine Chem.* **7**, 1 (1976)
- [127] R. G. Cavell, R. D. Leary, A. R. Sanger A. J. Tomlinson, *Inorg. Chem.* **12**, 1374 (1973)
- [128] D. E. J. Arnold, E. R. Cromie, D. W. H. Rankin,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1999 (1977)
- [129] D. E. J. Arnold, G. Gundersen, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989 (1983)
- [130] D. E. J. Arnold, J. S. Dryburgh, E. A. Ebsworth, D. W. Rankin,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2518 (1972)
- [131] J. G. Morse, K. Cohn, R. W. Rudolph, R. W. Parry, *Inorg. Synth.* **10**, 147 (1967)
- [132] R. W. Rudolph, J. G. Morse, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **5**, 1464 (1966)
- [133] D. E. J. Arnold, D. W. H. Rankin, *J. Fluorine Chem.* **2**, 405 (1972/73)
- [134] Y. Y. Hsiukang, R. W. Rudolph, L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **28**, 205 (1975)
- [135] R. W. Rudolph, R. A. Newmark, *J. Am. Chem. Soc.* **11**, 1195 (1970)
-

- [136] GAMESS (US, Version 6)
(General Atomic and Molecular Electronic Structure System),
M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen,
S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis,
J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993)
<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [137] PC GAMESS Version 6 (Build 1911), A. A. Granovsky, Moscow State University,
<http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
<http://quantum-2.chem.msu.ru/gran/games/index.html>
- [138] gNMR Version 4.1, Cherwell Scientific Publishing, <http://www.cherwell.com/>
- [139] M. Bogey, S. Civis, B. Delcroix, C. Demuynck, A. F. Krupnov, J. Quiguer,
M. Y. Tretyakov, A. Walters, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 85 (1997)
- [140] A. Nowek, R. Richardson, P. Babinec, J. Leszczyński,
J. Mol. Struct. **436-437**, 419 (1997)
- [141] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, H. S. P. Müller,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 883 (1998)
- [142] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf in „*Molecular Spectroscopy: Modern Research*“,
Vol. II (Edt.: K. N. Rao), Academic Press New York (1976)
- [143] J. P. Champion, A. G. Robiette, I. M. Mills, G. Graner,
J. Mol. Spectrosc. **96**, 422 (1982)
- [144] *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, CRC Press (1989)
- [145] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371 (1991)
SPFIT, DPFIT, SPCAT, DPCAT Programmpaket:
a) Download und Dokumentation: JPL Website: <http://spec.jpl.nasa.gov/>
b) Hinweise: PROSPE-Website: <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/asym/pickett/crib.htm>
c) Hinweise und Beispiele: Cologne Database for Molecular Spectroscopy:
<http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/pickett/index.html>
- [146] P. W. Atkins in „*Physikalische Chemie*“, erster korrigierter Nachdruck der ersten
deutschen Übersetzung, VCH Weinheim (1988)
- [147] J. E. Butler, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 161 (1983)
- [148] K. Kawaguchi, E. Hirota, M. Ohishi, H. Suzuki, S. Takano, S. Yamamoto, S. Saito,
J. Mol. Spectrosc. **130**, 81 (1988)
- [149] S. Saito, Y. Endo, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **82**, 2947 (1985)
- [150] T. Moritaini, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Inorg. Chem.* **10**, 344 (1971)
- [151] K. I. Karakida, K. Kuchitsu, *Inorg. Chim. Acta* **16**, 29 (1976)
- [152] *Gaussian Basis Set Order Form*, <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>
(und dort aufgeführte Referenzen)

-
- [153] VIBCA und FCONV Programmpaket, Z. Kisiel, P. Fowler,
Programs for **R**otational **S**pectroscopy (PROSPE) Website:
<http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>
- [154] W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **55**, 477 (1971)

11 Anhang

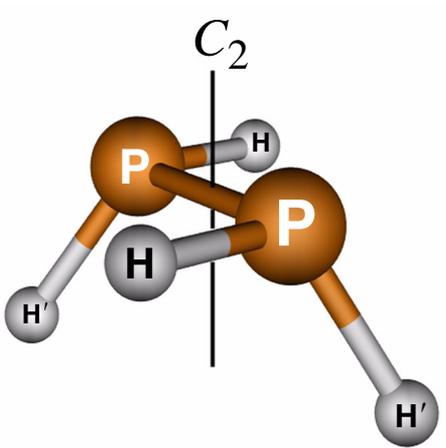
A1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

MW	Mikrowellen	h	Planksche Konstante
MMW	Millimeterwellen	\hbar	Elementarimpuls $\hbar = h / 2\pi$
IR	infrarot	c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
UV	ultra violett	μ	1. reduzierte Masse 2. Dipolmoment
VIS	visuell (sichtbares Licht)	ν	Schwingungsquantenzahl
FT	Fourier Transformation	θ, ϕ, χ	Euler Winkel
TDL	abstimmbarer Diodenlaser	$\tilde{H}_{\text{eff}}^{\bullet}$	effektiver Hamiltonoperator nach 1. Kontakttransformation
ψ, ϕ	zeitunabhängige Wellenfunktionen	$\tilde{H}_{\text{eff}}^{\circ}$	effektiver Hamiltonoperator nach 2. Kontakttransformation
\hat{H}	Hamiltonoperator (Gesamtenergie)	$A, S \tilde{H}_{\text{red}}$	reduzierter Hamiltonoperator in A- oder S-Reduktion
Index e	1. Elektronen 2. Gleichgewichtszustand	$\hat{S}, \hat{P}, \hat{U}$	Transformationsoperatoren
Index n	Kerne	Δ, δ	quartische Zentrifugaldehnungskonstanten: $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ (A-Reduktion) $D_J, D_{JK}, D_K, d_1, d_2$ (S-Reduktion)
\hat{T}_n	Operator der kinetischen Energie	Φ, ϕ	sextische Zentrifugaldehnungskonstanten: $\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \phi_J, \phi_{JK}, \phi_K$ (A-Red.) $H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_1, h_2, h_3$ (S-Red.)
R	Kernkoordinaten	Δ	1. allg. Differenz zweier Werte 2. Trägheitsdefekt
r	1. Elektronenkoordinaten 2. Bindungsabstand	Index 0	Grundzustand
$V(R_n, r_e)$	Potentielle (Coulomb)-Energie aller Kerne und Elektronen	ν_0	Bandenzentrum einer beliebigen Bande
J	Tensor des Gesamtdrehimpulses	$\nu_i^{(0)}$	Bandenzentrum der Bande ν_i
I	Tensor der Trägheitsmomente	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl / cm^{-1}
ω	1. Winkelgeschwindigkeit 2. harmonische Schwingungsfrequenz	x_{ij}	Anharmonizitätskonstanten
x, y, z	Koordinaten des molekülfesten kartesischen Koordinatensystems	K	Komponente der Projektion von J auf die molekülfeste z -Achse
X, Y, Z	Koordinaten des raumfesten Laborkoordinatensystems	K_a, K_c	Projektion von J auf die a bzw. c Hauptträgheitsachsen (Pseudoquantenzahlen)
a, b, c	Koordinaten des Hauptachsensystems	GSCD	Grundzustandskombinationsdifferenz
A, B, C, X	Rotationskonstanten, X : Platzhalter für eine beliebige Rotationskonstante	ζ	Corioliskopplungskonstante 1. Ordnung
k	1. Boltzmann Konstante 2. Born-Oppenheimer Parameter	ξ	Corioliswechselwirkungsterm 1. Ordnung
L	Ordnungsgrad	η	Corioliskopplungskonstante 2. Ordnung
Q	Normalkoordinaten	α	Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten
P	Impulse	Index ' , "	bezeichnet oberes bzw. unteres Niveau
κ	Ray'scher Asymmetrieparameter		
m_e	Elektronenmasse		
m_N	Kernmasse		

A2 *Ab initio* Rechnungen an P_2H_4

Die Rechnungen wurden mit der PC-Version [137] von GAMESS (US) [136] auf dem MP2¹⁾-Level der Elektronenkorrelation durchgeführt. Als Basissatz wurde ein erweiterter, korrelations-konsistenter, polarisierter Triple Zeta Valenz (aug-cc-pTZV²⁾) Basissatz [152] verwendet. Die Gleichgewichtsstruktur von P_2H_4 wurde in C_2 -Symmetrie (*gauche*-Konformer) unter Verwendung analytischer Gradienten auf dem MP2-Level in kartesischen Koordinaten optimiert (max. Gradient: 1×10^{-4} au). Die Normalkoordinatenanalyse wurde in der in GAMESS implementierten harmonischen Näherung in kartesischen Koordinaten auf MP2-Level durchgeführt. Tab. A2.1 gibt die erhaltenen Strukturparameter wieder, Tab. A2.2 die harmonischen Schwingungs-Wellenzahlen und deren Zuordnung.

Tab. A2.1: Ausgewählte Parameter^a der P_2H_4 r_e -Struktur (MP2/AVTZ).

$r(PP)$	222.1	
$r(PH)$	141.2	
$r(PH')$	141.2	
$\sphericalangle(HPH')$	94.1	
$\sphericalangle(HPP)$	94.5	
$\sphericalangle(H'PP)$	99.6	
$\sphericalangle(PH_2,PP)^b$	100.4	
$d(HPPH)$	173.0	
$d(H'PPH')$	16.9	
$d(HPPH')$	78.1	
$ \mu $ / Debye	1.018	
E_h / Hartree	-684.15	

Die PH-Abstände in einer PH_2 -Einheit sind nicht exakt gleich (obwohl die absoluten Unterschiede verschwindend gering sind). Laut Rechnung ist $r(PH)$ um 0.07 pm länger als $r(PH')$.

^a Bindungslängen (r) in pm, Bindungs- (\sphericalangle) und Diederwinkel (d) in $^\circ$.

^b Winkel zwischen einer PHH' -Ebene und der PP -Bindung.

¹⁾ Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung.

²⁾ Abk. für: **aug**mented, **cor**relation **cons**istent, **p**olarized **T**riple **Z**eta **V**alence Basissatz. Wird auch mit „AVTZ“ abgekürzt.

Tab. A2.2: Berechnete und experimentelle^a Wellenzahlen und Intensitäten der Grundschnwingungen von P₂H₄ (C₂-Symmetrie).

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Zuordnung
<i>ab initio</i> ^b	exp.	
211 (0.06)	217 (Ra, f) ^c	ν_7 $\tau(\text{PH}_2)$, A
453 (0.02)	438 (Ra, g) ^c	ν_6 $\nu(\text{PP})$, A
628 (0.23) } 650 (0.14) }	635 s, br (IR, g)	ν_{12} $\rho(\text{HPP})$, B
		ν_5 $\omega(\text{HPP})$, A
816 (1.06)	790 s (IR, g)	ν_{11} $\omega(\text{HPP})$, B
888 (0.00)	— ^d	ν_4 $\rho(\text{HPP})$, A
1126 (0.65) } 1136 (0.25) }	1082 br (IR, g)	ν_{10} $\delta(\text{HPH})$, B
		ν_3 $\delta(\text{HPH})$, A
2464 (0.41) } 2468 (0.22) } 2480 (1.06) } 2484 (1.43) }	2320 vs (IR, g)	ν_9 $\nu_{\text{sym}}(\text{PH})$, B
		ν_2 $\nu_{\text{sym}}(\text{PH})$, A
		ν_1 $\nu_{\text{asym}}(\text{PH})$, A
		ν_8 $\nu_{\text{asym}}(\text{PH})$, B

^a Verwendete Abk.: br, breit; s, stark; vs, sehr stark; Ra, Raman, f, Feststoff; g, Gasphase. ^b Harmonische Näherung (ω_i), absolute IR-Intensitäten ($\text{D}^2 \text{u}^{-1} \text{\AA}^{-2}$) in Klammern. Umrechnungsfaktor in km mol^{-1} : $\times 42.255$. ^c Lit. [78]. ^d Nicht beobachtet.

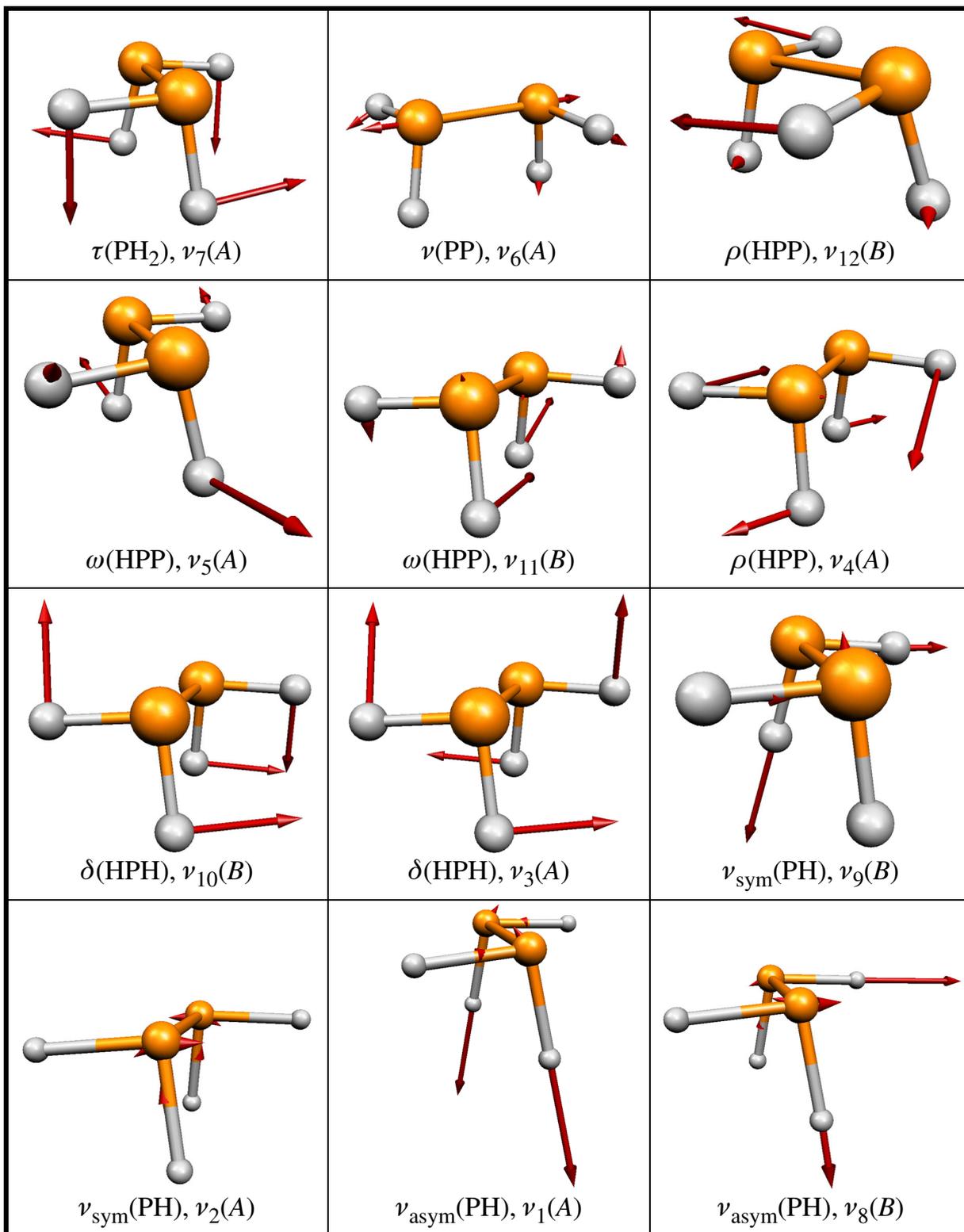


Abb. A2.1: Schwingungsformen der zwölf Grundschwingungen von P_2H_4 .

A3 Ausgewählte, theoretische Parameter einiger Chalkogenohalogenphosphane

Die Rechnungen wurden mit der PC-Version [137] von GAMESS (US) [136] auf dem MP2-Level der Elektronenkorrelation durchgeführt. Als Basissatz fand der größte in GAMESS implementierte (TZV, DZV für Se) Verwendung und wurde um drei *d*-Funktionen und eine *f*-Funktion als Polarisierungsfunktionen ergänzt.

Tab. A3.1: Vergleich ausgewählter Molekülparameter einiger Chalkogenohalogenphosphane aus eigenen *ab initio* Berechnungen^a.

	FP=O	FP=S	FP=Se	CIP=O	CIP=S
harmonische Schwingungsfrequenzen ^b / cm ⁻¹ und (IR-Intensitäten / Debye u ⁻¹ Å ⁻²)					
$\nu(\text{P}=\text{E})$	1263 (ν_1) (1.62)	736 (ν_2) (0.71)	585 (ν_2) (0.43)	1230 (ν_1) (1.68)	732 (ν_1) (1.57)
$\nu(\text{X}-\text{P})$	806 (ν_2) (4.39)	800 (ν_1) (5.02)	778 (ν_1) (4.86)	516 (ν_2) (4.29)	487 (ν_2) (3.4)
$\delta(\text{XPE})$	403 (ν_3) (0.50)	310 (ν_3) (0.17)	263 (ν_3) (0.10)	306 (ν_3) (0.10)	230 (ν_3) (0.06)
Dipolmomente / Debye ($\mu_c = 0$ da Planarität)					
$ \mu $	1.91	0.78	0.68	1.75	0.65
μ_a	-0.86	-0.04	0.36	0.41	0.19
μ_b	-1.70	-0.78	-0.59	1.70	-0.62
Rotationskonstanten ^c / MHz					
A_e	40981	27910	25516	32843	18442
B_e	9053	4815	2892	4500	2846
C_e	7415	4107	2598	3958	2465
r_e Strukturparameter: Bindungslängen / pm, Bindungswinkel / °					
$r(\text{X}-\text{P})$	159.5	160.8	161.3	206.2	206.7
$r(\text{P}=\text{E})$	146.8	189.7	203.1	147.6	190.6
$\angle(\text{XPE})$	110.5	109.5	109.4	110.2	109.8

^a MP2/TZV(+3d+1f), DZV(+3d) für Se. ^b Harmonische Näherung (ω_i), Umrechnungsfaktor in km mol⁻¹: × 42.255. ^c Harmonischer Oszillator/starrer Rotator-Näherung.

Für FPO und FPS wurde das harmonische Kraftfeld mit dem Programm VIBCA [153] direkt aus dem GAMESS-Output³⁾ (siehe Tab. A3.1) berechnet. Das Programm arbeitet intern mit massengewichteten, kartesischen Koordinaten wie in [154] beschrieben. Die Rotationskonstanten und quartischen Zentrifugaldehnungsterme (harmonische Näherung) sind in Tab. A3.2 wiedergegeben.

Tab. A3.2: Rotationskonstanten (MHz) und quartische Zentrifugaldehnungsterme (kHz) von FPO und FPS in harmonischer Näherung.

Konstante	FPO	FPS
A_e	41019	27935
B_e	9061.5	4819.8
C_e	7421.9	4110.6
Δ_J	8.460	2.228
Δ_{JK}	-89.59	-27.98
Δ_K	1084	485.6
δ_J	2.412	0.541
δ_K	23.53	9.585

³⁾ Die Kraftkonstanten müssen in internen Koordinaten vorliegen.

A4 Berechnete Dipolmomente von FPO und FPS

Tab. A4.1: Berechnete Komponenten des Gleichgewichtsdipolmoments (D) und ihre Ableitungen nach den Normalkoordinaten Q_i ($i = 1-3$) ($D \text{ \AA}^{-1} \text{ u}^{-1/2}$) [40,41].

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$ Konstante	FPO		FPS		
	^{16}O	^{18}O	^{32}S	^{34}S	
$ \mu ^c$	1.992		0.808		
000 ^a	μ_a	0.964	1.009	0.138	0.143
	μ_b	-1.744	-1.718	-0.796	-0.795
100 ^b	$\partial\mu_a/\partial Q_1$	1.234	1.241	-2.167	-2.151
	$\partial\mu_b/\partial Q_1$	-0.475	-0.417	-0.741	-0.799
010 ^b	$\partial\mu_a/\partial Q_2$	-1.825	-1.782	0.073	0.191
	$\partial\mu_b/\partial Q_2$	-1.058	-1.108	-0.798	-0.753
001 ^b	$\partial\mu_a/\partial Q_3$	0.043	0.019	-0.274	-0.272
	$\partial\mu_b/\partial Q_3$	0.709	0.687	0.308	0.303

^a CCSD(T)/AVQZ+1. ^b MP2/AVQZ+1. ^c r_e -Wert.

A5 Millimeterwellendaten

A5.1 Experimentelle Rotationsübergänge von FPS

Die Tabellen A5.1 und A5.2 listen die identifizierten MMW-Übergänge des Grundzustandes von FP^{32}S und FP^{34}S nach steigender Frequenz auf. Tabelle A5.3 gibt eine Übersicht der Linien des Hauptisotopomers (FP^{32}S) im $\nu_3 = 1$ Zustand. Alle Frequenzen (obs. Freq.), berechnete Abweichungen (obs. – cal.) und die geschätzte experimentelle Genauigkeit der Frequenz (exp. error) sind in MHz angegeben.

Tab. A5.1: Rotationsübergänge von FP³²S im Grundzustand.

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
12	7	5	12	6	6	309915.721	0.025	0.050	<i>b</i>
11	7	4	11	6	5	309943.782	0.017	0.050	<i>b</i>
10	7	3	10	6	4	309964.140	0.019	0.050	<i>b</i>
9	7	2	9	6	3	309978.192	0.022	0.050	<i>b</i>
8	7	1	8	6	2	309987.208	0.022	0.050	<i>b</i>
7	7	0	7	6	1	309992.338	0.023	0.050	<i>b</i>
7	6	1	6	5	2	325810.792	0.019	0.050	<i>b</i>
18	4	14	17	3	15	331708.212	0.013	0.050	<i>b</i>
8	6	2	7	5	3	334865.728	0.017	0.050	<i>b</i>
48	17	31	49	16	34	335512.601	0.047	0.050	<i>b</i>
53	18	36	54	17	37	336513.594	0.064	0.050	<i>b</i>
39	1	38	38	2	37	336703.812	0.002	0.050	<i>b</i>
40	0	40	39	1	39	336780.437	0.018	0.050	<i>b</i>
40	1	40	39	0	39	336787.307	0.013	0.050	<i>b</i>
40	3	37	39	4	36	336885.001	-0.030	0.050	<i>b</i>
43	1	42	43	0	43	337071.324	0.015	0.050	<i>b</i>
39	2	38	38	1	37	337113.288	-0.005	0.050	<i>b</i>
43	2	42	43	1	43	337128.532	0.016	0.050	<i>b</i>
52	8	45	52	7	46	337312.409	0.020	0.050	<i>b</i>
58	19	39	59	18	42	337427.263	0.074	0.100	<i>b</i>
60	8	53	60	7	54	337784.637	0.025	0.050	<i>b</i>
62	7	56	62	6	57	337956.665	0.019	0.050	<i>b</i>
22	12	10	23	11	13	338005.012	0.006	0.050	<i>b</i>
63	20	43	64	19	46	338260.802	0.104	0.200	<i>b</i>
64	9	55	64	8	56	338782.376	0.001	0.050	<i>b</i>
27	13	14	28	12	17	339579.205	0.012	0.050	<i>b</i>
20	3	17	19	2	18	340632.659	-0.002	0.050	<i>b</i>
47	2	45	47	1	46	340654.996	0.014	0.050	<i>b</i>
45	8	37	45	7	38	340826.705	0.005	0.050	<i>b</i>
62	8	55	62	7	56	340880.360	0.018	0.050	<i>b</i>
32	14	18	33	13	21	341020.971	0.009	0.050	<i>b</i>
47	3	45	47	2	46	341092.172	0.018	0.050	<i>b</i>
21	4	18	20	3	17	341209.950	0.006	0.050	<i>b</i>
14	5	10	13	4	9	341245.525	0.007	0.050	<i>b</i>
14	5	9	13	4	10	341314.176	0.006	0.050	<i>b</i>
39	2	37	38	3	36	341942.268	-0.016	0.050	<i>b</i>
37	15	22	38	14	25	342338.638	0.002	0.050	<i>b</i>
46	8	39	46	7	40	343100.500	0.006	0.050	<i>b</i>
42	16	27	43	15	28	343540.924	-0.004	0.050	<i>b</i>
9	6	3	8	5	4	343918.520	0.003	0.050	<i>b</i>
45	8	38	45	7	39	344148.598	0.006	0.050	<i>b</i>
43	8	35	43	7	36	344307.762	0.005	0.050	<i>b</i>
47	17	30	48	16	33	344636.403	-0.027	0.050	<i>b</i>
40	1	39	39	2	38	345046.142	-0.001	0.050	<i>b</i>
41	0	41	40	1	40	345079.836	0.021	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.1: Rotationsübergänge von FP³²S im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
41	1	41	40	1	40	345081.961	0.002	0.050	<i>a</i>
41	0	41	40	0	40	345082.722	-0.008	0.050	<i>a</i>
41	1	41	40	0	40	345084.898	0.024	0.050	<i>b</i>
63	9	54	63	8	55	345224.312	-0.014	0.050	<i>b</i>
40	2	39	39	1	38	345357.628	0.005	0.050	<i>b</i>
44	1	43	44	0	44	345475.365	-0.002	0.050	<i>b</i>
44	2	43	44	1	44	345518.565	-0.001	0.050	<i>b</i>
52	18	35	53	17	36	345633.300	-0.057	0.050	<i>b</i>
57	19	39	58	18	40	346539.332	-0.108	0.100	<i>b</i>
62	20	43	63	19	44	347361.710	-0.179	0.200	<i>b</i>
52	3	49	52	2	50	348932.518	-0.004	0.050	<i>b</i>
48	2	46	48	1	47	349213.083	-0.007	0.050	<i>b</i>
39	3	37	38	2	36	349271.006	0.004	0.050	<i>b</i>
41	3	38	40	4	37	349326.950	-0.023	0.050	<i>b</i>
48	3	46	48	2	47	349551.566	-0.002	0.050	<i>b</i>
31	14	17	32	13	20	350129.224	0.003	0.050	<i>b</i>
40	2	38	39	3	37	350963.741	-0.006	0.050	<i>b</i>
36	15	22	37	14	23	351453.023	-0.011	0.050	<i>b</i>
66	8	59	66	7	60	351888.770	-0.044	0.050	<i>b</i>
35	8	27	35	7	28	352398.698	-0.004	0.050	<i>b</i>
35	8	28	35	7	29	352523.659	-0.004	0.050	<i>b</i>
10	6	4	9	5	5	352967.872	-0.011	0.050	<i>b</i>
34	8	26	34	7	27	353003.048	0.000	0.050	<i>b</i>
34	8	27	34	7	28	353087.622	0.001	0.050	<i>b</i>
41	1	40	40	2	39	353376.341	0.001	0.150	<i>b</i>
42	0	42	41	1	41	353377.871	0.032	0.150	<i>b</i>
42	1	42	41	0	41	353381.586	0.026	0.150	<i>b</i>
33	8	25	33	7	26	353547.267	-0.002	0.050	<i>b</i>
33	8	26	33	7	27	353603.745	-0.003	0.050	<i>b</i>
41	2	40	40	1	39	353612.826	0.010	0.050	<i>b</i>
45	1	44	45	0	45	353873.228	-0.023	0.050	<i>b</i>
32	8	24	32	7	25	354037.050	-0.002	0.050	<i>b</i>
32	8	25	32	7	26	354074.241	-0.002	0.050	<i>b</i>
31	8	23	31	7	24	354477.345	-0.003	0.050	<i>b</i>
31	8	24	31	7	25	354501.473	-0.006	0.050	<i>b</i>
30	8	23	30	7	24	354887.914	-0.013	0.050	<i>b</i>
29	8	21	29	7	22	355226.422	-0.002	0.050	<i>b</i>
29	8	22	29	7	23	355236.096	-0.008	0.050	<i>b</i>
28	8	20	28	7	21	355542.541	-0.007	0.050	<i>b</i>
28	8	21	28	7	22	355548.511	-0.009	0.050	<i>b</i>
27	8	19	27	7	20	355824.035	-0.002	0.050	<i>b</i>
27	8	20	27	7	21	355827.649	-0.004	0.050	<i>b</i>
26	8	18	26	7	19	356073.767	-0.005	0.050	<i>b</i>
26	8	19	26	7	20	356075.909	-0.007	0.050	<i>b</i>
25	8	17	25	7	18	356294.383	-0.022	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.1: Rotationsübergänge von FP³²S im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
25	8	18	25	7	19	356295.649	0.000	0.050	<i>b</i>
24	8	16	24	7	17	356488.361	-0.039	0.050	<i>b</i>
24	8	17	24	7	18	356489.131	0.026	0.050	<i>b</i>
21	8	14	21	7	15	356932.846	-0.056	0.050	<i>b</i>
20	8	13	20	7	14	357041.828	-0.030	0.050	<i>b</i>
19	8	12	19	7	13	357134.337	-0.018	0.050	<i>b</i>
18	8	11	18	7	12	357212.056	-0.014	0.050	<i>b</i>
17	8	10	17	7	11	357276.577	-0.007	0.050	<i>b</i>
16	8	9	16	7	10	357329.337	-0.054	0.050	<i>b</i>
15	8	8	15	7	9	357371.886	-0.006	0.050	<i>b</i>
14	8	7	14	7	8	357405.400	-0.004	0.050	<i>b</i>
13	8	6	13	7	7	357431.154	-0.005	0.050	<i>b</i>
12	8	5	12	7	6	357450.294	-0.006	0.050	<i>b</i>
11	6	5	10	5	6	362012.249	-0.042	0.050	<i>b</i>
17	5	13	16	4	12	367790.685	0.006	0.050	<i>b</i>
17	5	12	16	4	13	368145.167	-0.004	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.2: Rotationsübergänge von FP³⁴S im Grundzustand.

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
9	5	5	8	4	4	293802.416	-0.042	0.050	<i>b</i>
9	5	4	8	4	5	293803.531	-0.046	0.050	<i>b</i>
55	6	50	55	5	51	302667.622	0.113	0.050	<i>b</i>
35	7	29	35	6	30	303020.886	0.051	0.050	<i>b</i>
37	0	37	36	1	36	303380.073	0.060	0.050	<i>b</i>
27	7	20	27	6	21	307341.599	0.017	0.050	<i>b</i>
27	7	21	27	6	22	307409.711	0.022	0.050	<i>b</i>
26	7	19	26	6	20	307721.571	0.020	0.050	<i>b</i>
26	7	20	26	6	21	307765.391	0.020	0.050	<i>b</i>
25	7	18	25	6	19	308055.103	0.022	0.050	<i>b</i>
25	7	19	25	6	20	308082.767	0.022	0.050	<i>b</i>
24	7	17	24	6	18	308347.105	0.024	0.050	<i>b</i>
24	7	18	24	6	19	308364.210	0.017	0.050	<i>b</i>
20	7	13	20	6	14	309178.854	0.010	0.050	<i>b</i>
20	7	14	20	6	15	309180.818	0.007	0.050	<i>b</i>
19	7	12	19	6	13	309319.000	-0.026	0.050	<i>b</i>
19	7	13	19	6	14	309320.000	-0.091	0.050	<i>b</i>
18	7	11	18	6	12	309437.588	-0.017	0.050	<i>b</i>
18	7	12	18	6	13	309438.208	0.046	0.050	<i>b</i>
17	7	11	17	6	12	309537.071	-0.153	0.200	<i>b</i>
16	7	10	16	6	11	309619.307	-0.059	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.2: Rotationsübergänge von FP³⁴S im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
15	7	9	15	6	10	309686.541	-0.019	0.050	<i>b</i>
14	7	8	14	6	9	309740.654	-0.003	0.050	<i>b</i>
13	7	7	13	6	8	309783.391	0.002	0.050	<i>b</i>
12	7	6	12	6	7	309816.371	0.001	0.050	<i>b</i>
11	7	5	11	6	6	309841.103	0.011	0.050	<i>b</i>
10	7	4	10	6	5	309858.971	0.038	0.050	<i>b</i>
7	7	1	7	6	2	309883.372	0.189	0.200	<i>b</i>
11	5	7	10	4	6	311329.595	-0.011	0.050	<i>b</i>
11	5	6	10	4	7	311336.406	-0.013	0.050	<i>b</i>
38	0	38	37	1	37	311458.927	0.037	0.050	<i>b</i>
6	6	1	5	5	0	315067.112	0.006	0.050	<i>b</i>
18	4	15	17	3	14	318898.741	-0.022	0.050	<i>b</i>
39	0	39	38	1	38	319536.056	0.015	0.050	<i>b</i>
12	5	8	11	4	7	320071.515	-0.003	0.050	<i>b</i>
12	5	7	11	4	8	320086.117	-0.020	0.050	<i>b</i>
40	0	40	39	1	39	327611.615	-0.008	0.050	<i>b</i>
40	1	40	39	0	39	327621.130	-0.004	0.050	<i>b</i>
40	1	39	39	2	38	335602.479	-0.012	0.050	<i>b</i>
41	0	41	40	1	40	335685.704	-0.039	0.050	<i>b</i>
54	8	47	54	7	48	336820.021	-0.058	0.050	<i>b</i>
14	5	10	13	4	9	337486.210	0.008	0.050	<i>b</i>
53	8	46	53	7	47	337536.487	-0.035	0.050	<i>b</i>
14	5	9	13	4	10	337541.524	0.011	0.050	<i>b</i>
51	8	44	51	7	45	339260.562	-0.104	0.050	<i>b</i>
50	8	43	50	7	44	340221.787	0.010	0.050	<i>b</i>
40	2	38	39	3	37	340559.345	-0.036	0.050	<i>b</i>
15	5	11	14	4	10	346144.618	0.014	0.050	<i>b</i>
15	5	10	14	4	11	346244.177	0.022	0.050	<i>b</i>
58	4	54	58	3	55	346453.222	-0.188	0.200	<i>b</i>
53	4	50	53	3	51	347016.878	-0.048	0.050	<i>b</i>
58	5	54	58	4	55	353337.592	-0.070	0.050	<i>b</i>
34	8	26	34	7	27	353383.914	0.008	0.050	<i>b</i>
34	8	27	34	7	28	353442.641	0.006	0.050	<i>b</i>
33	8	25	33	7	26	353865.357	0.006	0.050	<i>b</i>
32	8	24	32	7	25	354299.431	0.005	0.050	<i>b</i>
32	8	25	32	7	26	354325.270	0.077	0.100	<i>b</i>
50	2	48	50	1	49	354638.701	-0.009	0.050	<i>b</i>
31	8	23	31	7	24	354690.212	-0.002	0.050	<i>b</i>
31	8	24	31	7	25	354706.930	0.016	0.050	<i>b</i>
16	5	12	15	4	11	354757.677	0.018	0.050	<i>b</i>
63	9	54	63	8	55	354806.519	0.047	0.050	<i>b</i>
50	3	48	50	2	49	354924.292	-0.040	0.050	<i>b</i>
16	5	11	15	4	12	354929.489	0.015	0.050	<i>b</i>
30	8	22	30	7	23	355041.348	0.003	0.050	<i>b</i>
30	8	23	30	7	24	355052.003	0.002	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.2: Rotationsübergänge von FP³⁴S im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. - calc.	exp. error	Type
27	8	19	27	7	20	355887.986	0.004	0.050	<i>b</i>
27	8	20	27	7	21	355890.479	0.003	0.050	<i>b</i>
59	4	55	59	3	56	355941.877	-0.069	0.050	<i>b</i>
26	8	18	26	7	19	356110.354	0.006	0.050	<i>b</i>
26	8	19	26	7	20	356111.845	0.019	0.050	<i>b</i>
24	8	16	24	7	17	356479.535	0.010	0.050	<i>b</i>
24	8	17	24	7	18	356480.000	-0.010	0.050	<i>b</i>
23	8	16	23	7	17	356630.659	-0.134	0.200	<i>b</i>
22	8	14	22	7	15	356761.780	0.066	0.050	<i>b</i>
21	8	14	21	7	15	356874.919	-0.038	0.050	<i>b</i>
20	8	13	20	7	14	356971.733	-0.030	0.050	<i>b</i>
19	8	12	19	7	13	357053.837	-0.019	0.050	<i>b</i>
18	8	11	18	7	12	357122.721	-0.016	0.050	<i>b</i>
17	8	10	17	7	11	357179.813	-0.010	0.050	<i>b</i>
16	8	9	16	7	10	357226.447	-0.002	0.050	<i>b</i>
15	8	8	15	7	9	357263.861	-0.013	0.050	<i>b</i>
13	8	6	13	7	7	357315.757	-0.007	0.050	<i>b</i>
12	8	5	12	7	6	357332.358	-0.001	0.050	<i>b</i>
11	8	4	11	7	5	357344.016	-0.002	0.050	<i>b</i>
65	5	60	65	4	61	360966.509	0.035	0.050	<i>b</i>
59	5	55	59	4	56	361574.535	-0.007	0.050	<i>b</i>
59	5	55	59	4	56	361574.543	0.001	0.050	<i>b</i>
51	2	49	51	1	50	362926.019	0.049	0.050	<i>b</i>
55	4	52	55	3	53	363606.343	0.098	0.050	<i>b</i>
60	4	56	60	3	57	365269.400	0.010	0.050	<i>b</i>
65	7	58	64	8	57	369620.760	0.002	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.3: Rotationsübergänge von FP³²S im $v_3 = 1$ Zustand.

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. - calc.	exp. error	Type
40	7	34	40	6	35	302467.939	-0.010	0.050	<i>b</i>
37	7	31	37	6	32	304881.749	0.030	0.050	<i>b</i>
36	7	30	36	6	31	305689.084	-0.016	0.050	<i>b</i>
34	7	27	34	6	28	305941.780	-0.003	0.050	<i>b</i>
10	5	6	9	4	5	308090.295	0.037	0.050	<i>b</i>
10	5	5	9	4	6	308093.864	-0.009	0.050	<i>b</i>
23	7	16	23	6	17	312649.998	0.007	0.050	<i>b</i>
23	7	17	23	6	18	312664.102	-0.004	0.050	<i>b</i>
21	7	14	21	6	15	313115.417	0.001	0.050	<i>b</i>
21	7	15	21	6	16	313120.215	-0.004	0.050	<i>b</i>
19	7	12	19	6	13	313458.600	-0.011	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.3: Rotationsübergänge von FP³²S im $\nu_3 = 1$ Zustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
19	7	13	19	6	14	313460.062	-0.004	0.050	<i>b</i>
18	7	11	18	6	12	313592.242	0.008	0.050	<i>b</i>
18	7	12	18	6	13	313592.999	0.004	0.050	<i>b</i>
17	7	10	17	6	11	313704.205	0.005	0.050	<i>b</i>
17	7	11	17	6	12	313704.578	-0.005	0.100	<i>b</i>
16	7	9	16	6	10	313797.072	0.087	0.100	<i>b</i>
15	7	9	15	6	10	313872.927	-0.036	0.050	<i>b</i>
14	7	8	14	6	9	313934.027	-0.017	0.050	<i>b</i>
13	7	7	13	6	8	313982.353	-0.002	0.050	<i>b</i>
12	7	6	12	6	7	314019.704	0.001	0.050	<i>b</i>
11	7	5	11	6	6	314047.768	0.002	0.050	<i>b</i>
10	7	4	10	6	5	314068.093	0.008	0.050	<i>b</i>
9	7	3	9	6	4	314082.086	0.012	0.050	<i>b</i>
8	7	2	8	6	3	314091.023	0.009	0.050	<i>b</i>
11	5	7	10	4	6	317103.026	-0.011	0.050	<i>b</i>
11	5	6	10	4	7	317111.478	-0.007	0.050	<i>b</i>
6	6	0	5	5	1	320197.082	0.011	0.050	<i>b</i>
13	5	9	12	4	8	335068.785	0.004	0.050	<i>b</i>
13	5	8	12	4	9	335105.054	-0.014	0.050	<i>b</i>
8	6	2	7	5	3	338295.268	0.001	0.050	<i>b</i>
9	6	3	8	5	4	347341.722	0.001	0.050	<i>b</i>
69	8	61	68	9	60	347577.655	0.003	0.050	<i>b</i>
60	6	55	60	5	56	352110.469	0.010	0.050	<i>b</i>
65	8	58	65	7	59	352744.895	-0.004	0.050	<i>b</i>
42	0	42	41	1	41	352858.814	-0.003	0.050	<i>b</i>
42	1	42	41	0	41	352862.670	-0.007	0.050	<i>b</i>
40	8	32	40	7	33	352888.789	0.009	0.050	<i>b</i>
15	5	11	14	4	10	352907.285	0.000	0.050	<i>b</i>
15	5	10	14	4	11	353030.662	-0.007	0.050	<i>b</i>
56	5	52	56	4	53	353516.887	0.003	0.050	<i>b</i>
40	8	33	40	7	34	353615.965	0.001	0.050	<i>b</i>
52	4	49	52	3	50	354632.420	0.002	0.050	<i>b</i>
57	4	53	57	3	54	355685.862	0.006	0.050	<i>b</i>
10	6	4	9	5	5	356384.719	-0.013	0.050	<i>b</i>
62	9	53	62	8	54	356448.823	-0.011	0.050	<i>b</i>
40	3	38	39	2	37	356574.152	0.001	0.050	<i>b</i>
31	8	23	31	7	24	359188.710	0.001	0.050	<i>b</i>
31	8	24	31	7	25	359212.552	-0.009	0.050	<i>b</i>
41	2	39	40	3	38	359462.808	-0.001	0.050	<i>b</i>
63	7	56	62	8	55	360913.729	-0.006	0.050	<i>b</i>
25	8	17	25	7	18	361013.395	-0.002	0.050	<i>b</i>
25	8	18	25	7	19	361014.626	0.000	0.050	<i>b</i>
43	0	43	42	1	42	361142.127	0.003	0.050	<i>b</i>
43	1	43	42	0	42	361144.965	0.003	0.050	<i>b</i>
24	8	16	24	7	17	361208.095	-0.037	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.3: Rotationsübergänge von FP³²S im $v_3 = 1$ Zustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
24	8	17	24	7	18	361208.856	0.028	0.050	<i>b</i>
42	2	41	41	1	40	361459.048	–0.006	0.050	<i>b</i>
16	5	12	15	4	11	361753.758	0.201	0.200	<i>b</i>
63	5	58	63	4	59	361784.141	–0.007	0.050	<i>b</i>
61	9	52	61	8	53	361848.698	0.005	0.050	<i>b</i>
16	5	11	15	4	12	361966.436	–0.006	0.050	<i>b</i>
49	3	47	49	2	48	362033.980	–0.022	0.050	<i>b</i>
15	8	8	15	7	9	362093.700	–0.264	0.300	<i>b</i>
14	8	7	14	7	8	362127.600	0.168	0.300	<i>b</i>
13	8	6	13	7	7	362152.900	–0.211	0.300	<i>b</i>
12	8	5	12	7	6	362172.100	–0.055	0.200	<i>b</i>
11	8	4	11	7	5	362185.641	0.010	0.050	<i>b</i>
10	8	3	10	7	4	362194.535	0.010	0.050	<i>b</i>
9	8	2	9	7	3	362199.740	0.001	0.050	<i>b</i>
8	8	1	8	7	2	362202.090	–0.004	0.050	<i>b</i>
26	4	23	25	3	22	362528.505	–0.004	0.050	<i>b</i>
53	4	50	53	3	51	363259.017	–0.011	0.050	<i>b</i>
58	4	54	58	3	55	365472.730	0.007	0.050	<i>b</i>
51	5	46	50	6	45	366394.790	–0.001	0.050	<i>b</i>
46	1	45	46	0	46	366408.538	0.024	0.050	<i>b</i>
46	2	45	46	1	46	366433.964	–0.009	0.050	<i>b</i>
60	9	51	60	8	52	366729.144	0.007	0.050	<i>b</i>
46	4	42	45	5	41	367540.779	0.013	0.050	<i>b</i>
29	4	26	28	3	25	368597.929	0.008	0.050	<i>b</i>

A5.2 Experimentelle Rotations-Übergänge von FP¹⁶O

Die Tabellen A5.4 bzw. A5.5 listen die identifizierten MMW-Übergänge des Grundzustandes bzw. des $v_3 = 1$ Zustandes von FP¹⁶O nach steigender Frequenz auf. Alle Frequenzen (obs. Freq.), berechnete Abweichungen (obs. – cal.) und die geschätzte experimentelle Genauigkeit der Frequenz (exp. error) sind in MHz angegeben. Die Frequenz einiger Übergänge aus Lit. [101] wurden von Dr. B. Brupbacher-Gatehouse um die beobachtete Spin-Rotations-Hyperfeinaufspaltung korrigiert um die mittlere, nicht aufgespaltene Frequenz zu erhalten (ferner befindet sich in [101] ein Tippfehler bei der Frequenz eines Übergangs) und die korrigierte Frequenz der Übergänge mit den Daten dieser Arbeit vereinigt. In Tab. A5.4 sind diese fünf Linien grau unterlegt.

Tab. A5.4: Rotationsübergänge von FP¹⁶O im Grundzustand.

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
2	1	1	2	1	2	5115.393	0.000	0.005	<i>a</i>
3	1	2	3	1	3	10228.876	0.001	0.005	<i>a</i>
1	0	1	0	0	0	16871.881	0.007	0.050	<i>a</i>
4	1	3	4	1	4	17039.046	0.001	0.005	<i>a</i>
3	0	3	2	1	2	19397.262	0.019	0.100	<i>b</i>
9	5	4	9	4	5	300071.516	0.013	0.050	<i>b</i>
9	5	5	9	4	6	300110.275	-0.013	0.050	<i>b</i>
24	5	20	24	4	21	300239.002	-0.011	0.050	<i>b</i>
8	5	3	8	4	4	300268.058	0.011	0.050	<i>b</i>
8	5	4	8	4	5	300283.058	-0.017	0.050	<i>b</i>
7	5	2	7	4	3	300399.672	0.012	0.050	<i>b</i>
7	5	3	7	4	4	300404.700	0.001	0.050	<i>b</i>
6	5	1	6	4	2	300483.543	0.027	0.050	<i>b</i>
6	5	2	6	4	3	300484.893	-0.004	0.050	<i>b</i>
5	5	0	5	4	1	300533.246	0.141	0.080	<i>b</i>
19	1	18	18	2	17	301050.665	0.028	0.050	<i>b</i>
49	7	42	49	6	43	301238.696	0.037	0.050	<i>b</i>
42	7	35	42	6	36	301242.376	0.042	0.050	<i>b</i>
4	4	1	3	3	0	301472.661	0.046	0.050	<i>b</i>
4	4	0	3	3	1	301474.220	0.017	0.050	<i>b</i>
22	1	21	22	0	22	301548.030	0.012	0.050	<i>b</i>
9	2	7	8	1	8	301745.671	0.044	0.100	<i>b</i>
25	5	21	25	4	22	302789.852	-0.010	0.050	<i>b</i>
18	3	16	17	3	15	303838.989	-0.018	0.050	<i>a</i>
18	12	7	17	12	6	304591.183	-0.061	0.050	<i>a</i>
18	11	8	17	11	7	304603.555	-0.001	0.050	<i>a</i>
18	14	5	17	14	4	304635.469	-0.057	0.050	<i>a</i>
18	15	4	17	15	3	304683.049	-0.033	0.050	<i>a</i>
18	9	10	17	9	9	304740.140	0.009	0.050	<i>a</i>
18	16	3	17	16	2	304743.801	0.029	0.050	<i>a</i>
8	3	5	7	2	6	305610.502	0.048	0.100	<i>b</i>
18	6	13	17	6	12	305616.947	0.045	0.050	<i>a</i>
18	6	12	17	6	11	305628.884	0.025	0.050	<i>a</i>
26	5	22	26	4	23	306114.378	-0.013	0.050	<i>b</i>
18	5	14	17	5	13	306328.203	0.034	0.050	<i>a</i>
18	5	13	17	5	12	306580.312	0.035	0.050	<i>a</i>
27	4	24	27	3	25	307172.696	-0.005	0.050	<i>b</i>
22	11	12	23	10	13	307249.575	-0.022	0.050	<i>b</i>
21	2	19	20	3	18	307534.676	-0.022	0.050	<i>b</i>
30	3	27	30	2	28	308487.861	-0.026	0.050	<i>b</i>
30	6	24	30	5	25	308629.724	0.005	0.050	<i>b</i>
18	4	14	17	4	13	309657.153	-0.011	0.050	<i>a</i>
20	0	20	19	1	19	310573.532	0.019	0.050	<i>b</i>
9	3	7	8	2	6	310726.551	0.056	0.100	<i>b</i>
41	7	34	41	6	35	311061.648	0.034	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.4: Rotationsübergänge von FP¹⁶O im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. - calc.	exp. error	Type
50	7	43	50	6	44	313662.100	0.032	0.050	<i>b</i>
10	8	3	11	7	4	313672.649	0.026	0.050	<i>b</i>
35	4	31	35	3	32	314249.868	-0.019	0.050	<i>b</i>
5	4	2	4	3	1	318359.997	-0.012	0.050	<i>b</i>
5	4	1	4	3	2	318371.269	0.091	0.100	<i>b</i>
52	8	44	52	7	45	321597.263	0.023	0.050	<i>b</i>
19	16	3	18	16	2	321679.708	0.033	0.050	<i>a</i>
54	8	46	54	7	47	321995.893	0.037	0.050	<i>b</i>
21	11	11	22	10	12	324386.017	-0.007	0.050	<i>b</i>
51	8	43	51	7	44	326046.460	-0.015	0.050	<i>b</i>
55	8	47	55	7	48	327230.561	0.022	0.050	<i>b</i>
9	8	2	10	7	3	330654.930	0.052	0.050	<i>b</i>
46	6	40	46	5	41	331266.199	0.009	0.050	<i>b</i>
39	7	32	39	6	33	333723.465	0.016	0.050	<i>b</i>
6	4	3	5	3	2	335218.495	-0.007	0.050	<i>b</i>
6	4	2	5	3	3	335263.453	0.075	0.100	<i>b</i>
41	5	36	41	4	37	335627.538	-0.016	0.050	<i>b</i>
21	1	20	20	2	19	335823.555	0.009	0.050	<i>b</i>
56	8	48	56	7	49	335911.553	-0.006	0.050	<i>b</i>
36	4	32	36	3	33	336100.866	-0.017	0.050	<i>b</i>
22	0	22	21	1	21	341025.178	-0.017	0.050	<i>b</i>
22	0	22	21	0	21	341202.828	-0.012	0.050	<i>a</i>
22	1	22	21	0	21	341324.644	-0.019	0.050	<i>b</i>
20	11	10	21	10	11	341489.856	0.016	0.050	<i>b</i>
21	1	20	20	1	19	342527.115	0.016	0.050	<i>a</i>
30	4	27	30	3	28	343794.059	-0.004	0.050	<i>b</i>
12	3	10	11	2	9	344801.912	0.044	0.080	<i>b</i>
32	5	28	32	4	29	345004.725	-0.002	0.050	<i>b</i>
38	7	31	38	6	32	345515.321	-0.003	0.050	<i>b</i>
20	2	18	19	2	17	346151.686	0.015	0.050	<i>a</i>
20	4	16	19	4	15	346339.754	0.027	0.050	<i>a</i>
28	2	26	28	1	27	346483.998	0.011	0.050	<i>b</i>
52	7	45	52	6	46	347311.607	0.022	0.050	<i>b</i>
8	8	1	9	7	2	347613.784	0.064	0.050	<i>b</i>
57	8	49	57	7	50	347974.887	-0.021	0.050	<i>b</i>
47	6	41	47	5	42	353101.101	0.026	0.050	<i>b</i>
48	8	40	48	7	41	353690.952	0.023	0.050	<i>b</i>
21	13	8	20	13	7	355444.238	-0.099	0.100	<i>a</i>
21	12	9	20	12	8	355457.212	-0.096	0.100	<i>a</i>
21	14	8	20	14	7	355459.623	-0.096	0.100	<i>a</i>
21	15	6	20	15	5	355497.678	0.001	0.050	<i>a</i>
21	11	11	20	11	10	355507.068	-0.076	0.080	<i>a</i>
21	16	6	20	16	5	355554.172	0.019	0.050	<i>a</i>
21	10	12	20	10	11	355606.800	-0.083	0.100	<i>a</i>
21	17	5	20	17	4	355626.387	0.180	0.100	<i>a</i>

Tab. A5.4: Rotationsübergänge von FP¹⁶O im Grundzustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
21	9	13	20	9	12	355777.423	-0.029	0.050	<i>a</i>
21	8	14	20	8	13	356054.441	0.029	0.050	<i>a</i>
21	7	14	20	7	13	356504.716	0.004	0.050	<i>a</i>
37	7	30	37	6	31	356988.654	0.004	0.050	<i>b</i>
37	4	33	37	3	34	357820.468	-0.007	0.050	<i>b</i>
42	5	37	42	4	38	358435.731	-0.003	0.050	<i>b</i>
59	9	50	59	8	51	359447.885	-0.017	0.050	<i>b</i>
19	6	13	19	5	14	361730.198	-0.029	0.050	<i>b</i>
20	6	15	20	5	16	361794.401	-0.033	0.050	<i>b</i>
19	6	14	19	5	15	362680.198	-0.033	0.050	<i>b</i>
18	6	12	18	5	13	362917.152	-0.024	0.050	<i>b</i>
58	8	50	58	7	51	363248.067	-0.046	0.050	<i>b</i>
18	6	13	18	5	14	363483.295	-0.034	0.050	<i>b</i>
17	6	11	17	5	12	363868.574	-0.020	0.050	<i>b</i>
33	6	28	33	5	29	363879.321	-0.016	0.050	<i>b</i>
17	6	12	17	5	13	364194.568	-0.027	0.050	<i>b</i>
16	6	10	16	5	11	364630.390	-0.013	0.050	<i>b</i>
16	6	11	16	5	12	364811.084	-0.026	0.050	<i>b</i>
58	9	49	58	8	50	365175.656	-0.034	0.050	<i>b</i>
15	6	9	15	5	10	365238.670	-0.005	0.050	<i>b</i>
15	6	10	15	5	11	365334.620	-0.040	0.050	<i>b</i>
34	5	30	34	4	31	365343.767	0.018	0.050	<i>b</i>
14	6	8	14	5	9	365721.825	0.014	0.050	<i>b</i>
26	2	25	26	1	26	365766.282	0.053	0.050	<i>b</i>
14	6	9	14	5	10	365770.335	-0.048	0.050	<i>b</i>
47	8	39	47	7	40	366038.214	0.009	0.050	<i>b</i>
13	6	7	13	5	8	366102.341	-0.029	0.050	<i>b</i>
13	6	8	13	5	9	366125.553	-0.063	0.050	<i>b</i>
12	6	6	12	5	7	366398.558	0.021	0.050	<i>b</i>
12	6	7	12	5	8	366408.921	-0.040	0.050	<i>b</i>
11	6	5	11	5	6	366625.271	0.027	0.050	<i>b</i>
11	6	6	11	5	7	366629.540	-0.028	0.050	<i>b</i>
10	6	4	10	5	5	366795.017	0.029	0.050	<i>b</i>
10	6	5	10	5	6	366796.585	-0.035	0.050	<i>b</i>
8	6	2	8	5	3	367004.817	0.083	0.080	<i>b</i>
7	6	2	7	5	3	367061.963	-0.011	0.050	<i>b</i>
34	6	29	34	5	30	367743.560	-0.014	0.050	<i>b</i>
36	7	29	36	6	30	367778.551	-0.026	0.050	<i>b</i>
53	7	46	53	6	47	367869.424	0.005	0.050	<i>b</i>

Tab. A5.5: Rotationsübergänge von FP¹⁶O im $\nu_3 = 1$ Zustand.

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. - calc.	exp. error	Type
18	1	18	17	0	17	280695.492	-0.006	0.050	<i>b</i>
7	3	5	6	2	4	285822.820	-0.001	0.050	<i>b</i>
16	2	15	15	1	14	288694.743	0.021	0.050	<i>b</i>
39	5	34	39	4	35	293362.340	0.028	0.050	<i>b</i>
19	1	19	18	0	18	295590.878	-0.005	0.050	<i>b</i>
25	2	23	25	1	24	296597.205	0.001	0.050	<i>b</i>
17	2	16	16	1	15	299114.192	0.009	0.050	<i>b</i>
8	3	6	7	2	5	300413.713	-0.011	0.050	<i>b</i>
43	7	36	43	6	37	301359.302	0.037	0.050	<i>b</i>
15	9	7	16	8	8	306811.959	0.014	0.050	<i>b</i>
8	3	5	7	2	6	308869.636	-0.019	0.050	<i>b</i>
20	0	20	19	1	19	309871.027	-0.002	0.050	<i>b</i>
20	1	20	19	1	19	310147.874	0.013	0.050	<i>a</i>
18	2	17	17	1	16	310209.016	0.028	0.050	<i>b</i>
20	0	20	19	0	19	310270.415	-0.022	0.050	<i>a</i>
20	1	20	19	0	19	310547.285	0.016	0.050	<i>b</i>
9	3	7	8	2	6	314008.896	-0.020	0.050	<i>b</i>
40	5	35	40	4	36	314289.048	0.008	0.050	<i>b</i>
19	2	18	18	1	17	321983.339	0.004	0.050	<i>b</i>
19	5	15	18	5	14	323087.095	-0.017	0.050	<i>a</i>
5	4	1	4	3	2	323117.372	0.052	0.050	<i>b</i>
20	2	19	19	2	18	324922.272	0.049	0.050	<i>a</i>
21	0	21	20	1	20	325079.052	0.002	0.050	<i>b</i>
21	1	21	20	1	20	325270.142	-0.004	0.050	<i>a</i>
21	0	21	20	0	20	325355.868	-0.014	0.050	<i>a</i>
21	1	21	20	0	20	325546.965	-0.013	0.050	<i>b</i>
10	3	8	9	2	7	326491.510	-0.022	0.050	<i>b</i>
19	4	15	18	4	14	327321.661	0.019	0.050	<i>a</i>
26	3	24	26	2	25	329041.486	0.005	0.050	<i>b</i>
55	8	47	55	7	48	331698.336	-0.100	0.150	<i>b</i>
40	7	33	40	6	34	331835.061	-0.034	0.050	<i>b</i>
20	2	19	19	1	18	334394.062	0.009	0.050	<i>b</i>
21	1	20	20	2	19	334965.663	0.007	0.050	<i>b</i>
20	3	18	19	3	17	335951.505	0.002	0.050	<i>a</i>
41	5	36	41	4	37	336483.114	-0.001	0.050	<i>b</i>
11	3	9	10	2	8	337812.165	0.002	0.050	<i>b</i>
36	4	32	36	3	33	337869.012	-0.020	0.050	<i>b</i>
20	11	9	19	11	8	338018.540	0.004	0.050	<i>a</i>
20	11	10	19	11	9	338018.540	0.004	0.050	<i>a</i>
20	10	10	19	10	9	338094.888	-0.006	0.050	<i>a</i>
20	10	11	19	10	10	338094.888	-0.006	0.050	<i>a</i>
20	8	13	19	8	12	338462.749	0.008	0.050	<i>a</i>
20	8	12	19	8	11	338462.749	-0.028	0.050	<i>a</i>
20	7	14	19	7	13	338839.496	0.003	0.050	<i>a</i>
20	7	13	19	7	12	338840.843	-0.033	0.050	<i>a</i>

Tab. A5.5: Rotationsübergänge von FP¹⁶O im $\nu_3 = 1$ Zustand. (Forts.)

J'	K'_a	K'_c	J''	K''_a	K''_c	obs. Freq.	obs. – calc.	exp. error	Type
20	6	14	19	6	13	339496.225	0.033	0.050	<i>a</i>
6	4	3	5	3	2	339939.292	0.009	0.050	<i>b</i>
6	4	2	5	3	3	339983.368	0.025	0.050	<i>b</i>
21	2	20	20	2	19	340252.991	–0.035	0.050	<i>a</i>
22	0	22	21	1	21	340254.461	0.008	0.050	<i>b</i>
20	5	16	19	5	15	340347.159	0.023	0.050	<i>a</i>
22	1	22	21	1	21	340385.869	–0.022	0.050	<i>a</i>
22	0	22	21	0	21	340445.538	–0.011	0.050	<i>a</i>
22	1	22	21	0	21	340576.989	0.001	0.050	<i>b</i>
13	9	4	14	8	7	340866.553	–0.007	0.050	<i>b</i>
13	9	5	14	8	6	340866.553	–0.007	0.050	<i>b</i>
31	5	27	31	4	28	341477.678	–0.029	0.100	<i>b</i>
27	3	25	27	2	26	343767.518	–0.030	0.080	<i>b</i>
21	2	20	20	1	19	347367.878	0.035	0.050	<i>b</i>
12	3	10	11	2	9	347986.309	–0.012	0.050	<i>b</i>
10	3	7	9	2	8	347998.808	–0.001	0.050	<i>b</i>
30	4	27	30	3	28	348350.256	–0.016	0.050	<i>b</i>
32	3	29	32	2	30	351388.918	–0.011	0.050	<i>b</i>
22	1	21	21	2	20	351637.643	0.012	0.050	<i>b</i>
21	3	19	20	3	18	352031.051	–0.009	0.050	<i>a</i>
20	3	17	19	3	16	352424.534	–0.012	0.050	<i>a</i>
20	3	17	19	3	16	352424.550	0.004	0.050	<i>a</i>
25	6	19	25	5	20	353310.152	–0.056	0.050	<i>b</i>
25	1	24	25	0	25	353821.067	0.016	0.050	<i>b</i>
25	2	24	25	1	25	355264.986	0.018	0.050	<i>b</i>
23	0	23	22	1	22	355406.270	0.000	0.050	<i>b</i>
23	0	23	22	0	22	355537.707	–0.001	0.050	<i>a</i>
23	1	23	22	0	22	355627.839	0.017	0.050	<i>b</i>
38	7	31	38	6	32	355651.121	0.046	0.050	<i>b</i>
21	7	15	20	7	14	355946.826	–0.022	0.050	<i>a</i>
21	6	16	20	6	15	356666.010	–0.004	0.050	<i>a</i>
7	4	3	6	3	4	356845.280	–0.001	0.050	<i>b</i>
22	1	21	21	1	20	356924.990	–0.012	0.050	<i>a</i>
13	3	11	12	2	10	357081.772	–0.028	0.050	<i>b</i>
21	5	16	20	5	15	358545.962	0.055	0.100	<i>a</i>
28	3	26	28	2	27	358742.862	–0.033	0.100	<i>b</i>
42	5	37	42	4	38	359472.851	0.009	0.050	<i>b</i>
33	5	29	33	4	30	359929.065	–0.171	0.500	<i>b</i>
21	2	19	20	2	18	361311.065	–0.018	0.050	<i>a</i>
22	6	16	22	5	17	363874.894	0.016	0.050	<i>b</i>
48	8	40	48	7	41	364897.102	–0.064	0.150	<i>b</i>

A6 Termwerte von Ober- und Kombinationstönen

Für das einfachste Beispiel eines gewinkelten, dreiatomigen Moleküls ohne entartete Schwingungen gilt für den Termwert in Abhängigkeit der drei Schwingungsquantenzahlen [20 (S. 205 ff.)]:

$$\begin{aligned} G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3) &= G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) - G(0, 0, 0) \\ &= \omega_1^{(0)} \nu_1 + \omega_2^{(0)} \nu_2 + \omega_3^{(0)} \nu_3 + x_{11}^{(0)} \nu_1^2 + x_{22}^{(0)} \nu_2^2 + x_{33}^{(0)} \nu_3^2 \\ &\quad + x_{12}^{(0)} \nu_1 \nu_2 + x_{13}^{(0)} \nu_1 \nu_3 + x_{23}^{(0)} \nu_2 \nu_3 \end{aligned} \quad (11.1)$$

$$\text{mit: } \omega_1^{(0)} = \omega_1 + x_{11} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} x_{ik} \quad \text{und: } x_{ik}^{(0)} \approx x_{ik}.$$

Aus (11.1) folgt durch Einsetzen von $\nu_3 = 1$:

$$\nu_3 = G_0(0, 0, 1) = \omega_3^{(0)} \nu_3 + x_{33}^{(0)} \nu_3^2 \approx \omega_3 + 2x_{33} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 x_{3,k}. \quad (11.2)$$

Aus (11.2) erhält man für eine Grundschiwingung ν_i sowie für die Obertöne dieser Grundschiwingung $n\nu_i$ ($n > 1$) wiederum durch Einsetzen in (11.1) und Auflösen, folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \nu_3 &= G_0(0, 0, 1) = \omega_3^{(0)} + x_{33}^{(0)} \\ 2\nu_3 &= G(0, 0, 2) = 2\omega_3^{(0)} + 4x_{33}^{(0)} \\ 3\nu_3 &= G(0, 0, 3) = 3\omega_3^{(0)} + 9x_{33}^{(0)}. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Für die heißen Banden $n\nu_3 - (n-1)\nu_3$ erhält man durch Einsetzen von (11.3):

$$\begin{aligned} 2\nu_3 - \nu_3 &= \omega_3^{(0)} + 3x_{33}^{(0)} \\ 3\nu_3 - 2\nu_3 &= \omega_3^{(0)} + 5x_{33}^{(0)}. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Aus (11.3) und (11.4) ergibt sich der Abstand $\Delta\nu_i^{(n)} = \nu_i - \{n\nu_i - (n-1)\nu_i\}$ dieser heißen Banden von der Grundschiwingung (in Wellenzahlen) zu:

$$\begin{aligned} \Delta\nu_3^{(2)} &= \nu_3 - (2\nu_3 - \nu_3) = \omega_3^{(0)} + x_{33}^{(0)} - (\omega_3^{(0)} + 3x_{33}^{(0)}) \approx -2x_{33} \\ \Delta\nu_3^{(3)} &= \nu_3 - (3\nu_3 - 2\nu_3) = \omega_3^{(0)} + x_{33}^{(0)} - (\omega_3^{(0)} + 5x_{33}^{(0)}) \approx -4x_{33}. \end{aligned} \quad (11.5)$$