

**Rotationsspektroskopische Charakterisierung
plasmagenerierter, instabiler Spezies**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Deike Banser
geboren am 17. März 1977 in Bremervörde

2005

Referent: Priv.-Doz. Dr. Jens-Uwe Grabow

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 19. Januar 2005

Datum der Veröffentlichung: Januar 2005

Für alle, die ich liebe,
und besonders für Stephan, Gerda und Lollo!

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung/Abstract	1
2 Einleitung	5
3 Experimentelles	11
3.1 Überblick.....	11
3.2 Rotationsspektroskopische Untersuchungen.....	13
3.2.1 Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie.....	13
3.2.2 COBRA Fouriertransform Mikrowellenspektrometer.....	14
3.3 Molekularstrahlquellen.....	18
3.3.1 LASER-Verdampfungsquelle (CATS).....	19
3.3.1.1 Stabpräparation.....	21
3.3.2 Gleichspannungsentladungsdüse.....	23
3.4 Flugzeitmassenspektrometer.....	26
4 Tellurselenid	29
4.1 Einleitung.....	29
4.2 Isolation von TeSe im Molekularstrahl.....	35
4.3 Flugzeitmassenspektrometrische Analyse des Tellurselenidmolekularstrahls.....	35
4.4 Rotationsspektroskopische Untersuchung von TeSe.....	38
4.5 Analyse der rotationsspektroskopischen Daten.....	41
4.5.1 Dunham-Anpassung.....	41
4.5.2 Morse-Potential.....	44
4.5.3 Analyse der Hyperfeinstruktur.....	47
4.6 Diskussion.....	50
4.6.1 Dunham-Anpassung.....	50
4.6.1.1 Born-Oppenheimer-Korrekturparameter.....	51
4.6.2 Hyperfeinstruktur.....	54
4.6.3 Morse-Dissoziationsenergie.....	57
4.7 Rotationsspektren anderer Tellur-Selen-Systeme.....	59
4.8 Zusammenfassung.....	62
5 Chlormethanol	63
5.1 Einleitung.....	63
5.2 Darstellung und Identifizierung von Chlormethanol im Molekularstrahl.....	69
5.3 Rotationsspektroskopische Untersuchung plasmagenerierter molekularer Spezies ...	72
5.4 Diskussion.....	79
5.5 Zusammenfassung.....	82
Anhang	83
Literatur	101
Danksagung	109
Lebenslauf	111
Erklärung	113

Schlagwörter: Tellurselenid, Chlormethanol, Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie

1 Zusammenfassung

Um eine große Vielfalt an molekularen Systemen und insbesondere transiente Spezies herstellen und untersuchen zu können, wurde ein flexibler Molekularstrahlquellenaufbau mit einem Flugzeitmassenspektrometer und einem, für tiefe Frequenzen optimierten, hochauflösenden „state-of-the-art“ Fouriertransform Mikrowellenspektrometer kombiniert.

Damit gelang die gründliche rotationsspektroskopische Charakterisierung von Tellurselenid. Im Zuge einer multiisotopomeren Dunham-Analyse der rotationsspektroskopischen Daten von 43 Isotopomeren des Tellurselenids in sieben verschiedenen Vibrationszuständen konnte eine Fülle von Informationen über das TeSe-System bestimmt werden. Neben den Rotationskonstanten für die ersten sieben Vibrationszustände B_v wurden die Schwingungsrotationswechselwirkungskonstanten $-\alpha_e$, γ_e und ϵ_e , die quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstanten $-D_e$, der Gleichgewichtsbindungsabstand r_e , die Fundamentalschwingungsfrequenz ω_e sowie die erste Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ für die 43 isotopomeren Spezies und die isotopomerenunabhängigen molekularen Konstanten $U_{\ell,m}$ bestimmt. Die Betrachtung des Morse-Potentials für das TeSe-System führte zu einer Abschätzung der maximalen Dissoziationsenergie und lieferte eine hervorragende Beschreibung des TeSe-Potentials für niedrige Vibrationszustände. Die aus der multiisotopomeren Anpassung resultierenden außerordentlich großen Massenskalierungskorrekturparameter spiegeln die Wechselwirkung der beiden Komponenten des $^3\Sigma$ -Grundzustands des zweiatomigen Systems wider und können dahingehend interpretiert werden. Zudem konnten für diejenigen Isotopomere, die magnetische Kernspin-Rotationskopplung zeigen, die magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten und in der Folge die effektiven magnetischen Flussdichten am Kernort des koppelnden Atoms bestimmt werden.

Chlormethanol wurde mittels einer Gleichspannungsentladung präpariert und nach Isolierung im Molekularstrahl das Rotationsspektrum der instabilen und atmosphärenchemisch relevanten Verbindung aufgenommen. Die Auswertung der a -typ Spektren der beiden häufigsten Isotopomere der Verbindung $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$ und $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$, die durch die Kernquadrupolkopplung charakterisiert sind, ergab die effektiven Rotationskonstanten B und C , die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J und D_{JK} sowie die Diagonalelemente des Kernquadrupolkopplungstensors χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} im Trägheitshauptachsensystem des Chlormethanols. Besonders interessant ist die Potentialfunktion des Moleküls, die für die Dynamik der Hydroxylgruppe, einem asymmetrischen internen Rotor, ein Doppelminimum aufweist.

Subject headings: tellurium selenide, chloromethanol, Fourier transform microwave spectroscopy

1 *Abstract*

To prepare a large variety of transient molecular species for careful rotational spectroscopic investigations a flexible molecular beam source setup was combined with a time-of-flight mass spectrometer and a „state-of-the-art“ high resolution Fourier transform microwave spectrometer that is optimized towards low frequency operation.

With this set up it was possible to obtain an in-depth characterisation of tellurium selenide. Employing a multiisotopomeric Dunham-analysis of the Fourier transform microwave spectrum of 43 isotopomers of TeSe in seven vibrational states precise information was gained about TeSe. Besides the rotational constants of the first seven vibrational states B_v the vibration-rotation interaction coefficients $-\alpha_e$, γ_e , and ϵ_e , the quartic centrifugal distortion constant $-D_e$, the equilibrium bond lengths r_e , as well as the vibration parameters ω_e and $\omega_e x_e$ were gained for all isotopomers analysed. In addition, the isotopomeric independent molecular constants $U_{\ell,m}$ were determined. It is shown that the Morse-potential describes the TeSe-potential very well for low vibrational states and provides an estimation of the maximum dissociation energy for the semi-metal compound. Quite large Born-Oppenheimer breakdown coefficients were necessary for the multiisotopomeric fit. They are affected by the interactions between the two sublevels of the electronic $^3\Sigma$ -state and can be interpreted accordingly. In addition, for the isotopomers showing magnetic spin-rotation coupling the coupling constants were achieved and subsequently the effective magnetic flux density was calculated.

Chloromethanol was prepared by a direct current discharge. After isolation in a molecular beam the first rotational spectroscopic characterisation of this instable and atmospheric relevant molecule was possible. Two a -type spectra are characterised by the nuclear quadrupole coupling and correspond to the two most abundant isotopomers $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$ and $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$. The analysis of the rotational data lead to the effective rotational constants B and C , the centrifugal distortion constants D_J and D_{JK} , the diagonal elements of the nuclear quadrupole coupling tensor χ_{aa} , χ_{bb} , and χ_{cc} in the principal axis system of inertia. An interesting aspect of chloromethanol is the internal dynamic of the OH-group, an asymmetric internal rotor, which exhibits a double minimum potential.

2 Einleitung

Die Untersuchung der geometrischen Struktur und Bindungsverhältnisse von Molekülen und molekulartigen Einheiten ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg, chemische Prozesse zu verstehen. Deshalb beschäftigten sich viele chemische und physikalisch-chemische Arbeiten mit der Charakterisierung stabiler Moleküle und Aggregate. Edukte und Produkte von Reaktionen können spektroskopisch identifiziert werden und Rückschlüsse auf die Art des Reaktionsvorgangs liefern. Über den detaillierten Reaktionsmechanismus geben die Ausgangs- und Endstoffe allerdings selten Aufschluss. Zwischenstufen eines chemischen Vorgangs entziehen sich auf Grund ihrer kurzen Lebensdauer häufig der genauen Bestimmung oder Charakterisierung. So können beispielsweise die Edukte und Produkte von Verbrennungsprozessen leicht identifiziert werden, aber der komplizierte Mechanismus, der den meist radikalisch verlaufenden Umsetzungen zu Grunde liegt, bleibt im Dunkeln.

Ebenso sind die Reaktionsteilnehmer an Vorgängen unter extremen Bedingungen, wie in den höheren Schichten unserer Atmosphäre oder im interstellaren Raum, wegen ihrer geringen Lebensdauer unter Laborbedingungen schwierig zu untersuchen. Solche Labordaten sind jedoch essentiell für eine effektive Analyse atmosphärischer Vorgänge, beispielsweise des Ozon-Abbauzyklus der Stratosphäre, oder für die Modellierung der Zusammensetzung des interstellaren Mediums.

Aber auch auf dem Gebiet der Metall- und Halbleitendforschung rücken transiente Spezies immer stärker in den Mittelpunkt. Durch die Miniaturisierung elektronischer Bauteile stößt man an die Grenzen der Beschreibbarkeit der Vorgänge mit Hilfe klassisch physikalischer Ansätze. Um die Lücke zwischen den quantisierten Zuständen in Atomen und den klassischen Modellen für ausgedehnte Festkörper zu schließen, stehen Metall- und Halbleitendaggregate aus wenigen bis zu mehreren zehntausend Atomen, die als Cluster bezeichnet werden, als Modellsysteme im Mittelpunkt unzähliger Arbeiten [1].

Für die Präparation verschiedener solcher instabiler Spezies sind in der Vergangenheit verschiedene Methoden entwickelt worden. Aus dem Dampf über einer geheizten Probe können beispielsweise unter geeigneten Bedingungen aus Atomen oder Molekülen bestehende Cluster und Komplexe auskondensiert [2, 3] und für massenspektrometrische Untersuchungen und andere Experimente herangezogen werden [4]. Die Durchführung spektroskopischer Experimente wird durch die relativ hohe Temperatur der Aggregate und damit der Population vieler auch höher angeregter Zustände kompliziert. Zudem ist die

Methode für zersetzungsempfindliche Stoffe oder solche mit zu niedrigem Dampfdruck auch bei erhöhter Temperatur nicht geeignet.

Die thermische oder photolytische Zersetzung geeigneter Ausgangsstoffe kann zur Erzeugung instabiler Moleküle und Aggregate führen. So konnten Hansen *et al.* das Dichlorkohlenstoff- oder das Vinoxylradikal über eine Kurzzeitpyrolyse [5] beziehungsweise über LASER-Photolyse [6] herstellen und im Molekularstrahl mikrowellenspektroskopisch untersuchen. Auch Chlormethanol wurde photolytisch von Tyndall und Coautoren für Infrarotanalysen im statischen Gas präpariert [7].

Ein Entladungsplasma liefert ebenfalls die Energie und die Bedingungen für eine Vielzahl von Reaktionen [8]. In dem ionisierten Gas stoßen schnelle Elektronen sowie atomare und molekulare Ionen, Radikale und geschlossenschalige Teilchen unter Bildung zahlreicher neuer Produkte. Durch Relaxierungsprozesse emittierte Photonen können Reaktionen initiieren, die zur Bildung weiterer Spezies führen. Durch Wahl geeigneter Edukte kann auf diese Weise eine große Zahl an instabilen, auf anderem Wege schlecht zugänglichen Substanzen für die Isolation im Molekularstrahl präpariert werden.

Plasmaentladungen können mit Hilfe verschiedener Vorrichtungen in unterschiedlichen Qualitäten erzeugt werden. Wird zwischen zwei geeigneten Elektroden eine Potentialdifferenz aufgebaut, so bewirkt das resultierende elektrische Feld eine Ladungsträgertrennung in einem neutralen oder vorionisierten Gas. Bekannte Beispiele finden sich in der konventionellen Leuchtstoffröhre mit der lichtbringenden Glimmentladung oder die Bogenentladungen in der Xenon-Lichtbogenlampe, die auch im Rahmen dieser Arbeit zur Ionisation in einem Flugzeitmassenspektrometer verwendet wird. In einer Hohlkathodenentladung führen stark beschleunigte Elektronen zur Ionisierung des Plasmagases [9]. Auch mit hochfrequenten Wechselfeldern können Plasmen erzeugt werden, so werden Mikrowellenentladungen vielfach sowohl für Syntheszwecke [10] als auch für Plasmaabscheideverfahren [11] eingesetzt. Funkenentladungen erzeugen zeitlich nichtstationäre Plasmen genauso wie Vorrichtungen, in denen der Raum zwischen den Elektroden periodisch mit Plasmagas gefüllt wird. Letzteres erfolgt in einer hier verwendeten Gleichspannungsentladungsdüse.

All diesen Methoden, die unterschiedlichen Präparationsaufgaben gerecht werden können, ist gemein, dass die Edukte der Plasmareaktionen einen ausreichenden Dampfdruck besitzen müssen, um sie dem Trägergas in ausreichender Konzentration beimischen zu können.

Wird ein Feststoff in das energiereiche Licht eines LASERs gebracht, kommt es bei ausreichender Strahlungsintensität zur Verdampfung und zur Ionisierung des Materials und so zur Ausbildung eines LASER-Plasmas. Diese so genannte LASER-Ablation stellt eine nahezu universelle Möglichkeit dar, Feststoffe zu verdampfen. Daher wird die Technik neben anderem zur LASER-Reinigung [12], für Beschichtungsverfahren [13], zur mechanischen Bearbeitung von Feststoffen bis hinunter zu Größenordnungen von wenigen Nanometern [14], in der Zahnmedizin [15] oder für massenspektrometrische Analysen fester Materialien [16] eingesetzt. Für die Mehrzahl experimenteller Arbeiten auf dem Gebiet der Clusterforschung ist sie essentiell [1, 17]. Ein Vorteil der LASER-Ablation besteht auch darin, dass in dem leicht zu realisierenden LASER-Plasma zudem die typischen Plasmareaktionen ablaufen können. Hsu *et al.* setzten beispielsweise Methan in einem auf einem Edeltstahlkörper generierten Nd:YAG-LASER-Plasma zu C_3 um und führten an dieser Spezies elektronenspektroskopische Experimente durch [18]. Aber auch das ablatierte Material kann im Zuge der Plasmavorgänge weiteren Reaktionen unterworfen werden. So stellten Gerry und seine Mitarbeiter eine Reihe von Übergangsmetallhalogeniden und -chalkogeniden durch LASER-Verdampfung des Metalls in Gegenwart leichtflüchtiger Halogen- beziehungsweise Chalkogenverbindungen her, um sie rotationsspektroskopisch zu charakterisieren [19-25].

Die Untersuchung vieler plasmagenerierter Spezies wirft wegen ihrer kurzen Lebensdauer spezielle experimentelle Herausforderungen auf. Als Reinstoff in fester, flüssiger oder gasförmiger Phase unterschreitet die Zeit bis zum Abbau die Experimentdauer häufig um mehrere Größenordnungen. Autokatalytische Prozesse oder Vorgänge an Gefäßwänden beschleunigen den Zerfall unter Umständen zusätzlich. Gegebenenfalls können die Spezies durch geeignete Lösungsmittel [26], Liganden [27, 28], Substituenten [29] oder deponiert an speziellen Oberflächen [30] stabilisiert werden. Die Untersuchungen der so inertisierten Systeme werden stets durch die Bindungen zu den stabilisierenden Einheiten beeinflusst und liefern nur bedingt die Struktur und Eigenschaften der reinen Teilchen. Verringern lässt sich der Einfluss der Umgebung durch Isolation der Spezies in inerten Gasmatrixen [31, 32]. Jedoch haben auch die schwachen Wechselwirkungen mit dem Matrixgas einen Effekt auf Geometrie und Bindungsstruktur. Zudem ist hier die Ermittlung geometrischer und anderer Daten aus der rotatorischen Struktur des Spektrums nicht möglich, da die Rotation der Teilchen in der Matrix stark eingeschränkt oder gar nicht möglich ist. Die Einbettung in supraflüssigen Heliumtröpfchen ermöglicht zwar rotationsaufgelöste Untersuchungen [33, 34], dennoch verbleibt ein Einfluss des Heliums auf den Zustand des

Teilchens, so dass eine Verschiebung der Übergänge beobachtet wird und der direkte Bezug zur Struktur der Spezies verloren geht. Für die Analyse in Atom- oder Molekülfallen muss kein Effekt der umgebenden Stoffe berücksichtigt werden. Jedoch ist diese Technik nur für ionische Teilchen als Standardtechnik ausgereift [35, 36]. Allerdings führen die zum Fangen der Teilchen nötigen externen elektrischen und magnetischen Felder zu Wechselwirkungen, die die spektralen Analysen sehr verkomplizieren. So ist für die Erforschung von isolierten instabilen Verbindungen und Komplexen die kollisionsfreie Umgebung eines Molekularstrahls am weitesten verbreitet.

Durch die adiabatische Expansion eines Gases ins Vakuum nimmt nicht nur die Teilchendichte rapide ab, so dass stoßinduzierte Reaktionen nicht mehr stattfinden können; in der Überschall-expansion reduzieren sich ebenfalls Vibrations- und Rotationsenergie der Moleküle und Aggregate, wodurch auch unimolekulare Zerfallsprozesse vermindert werden.

Aufgrund der begrenzten Beobachtungszeit eines molekularen Strahls sind nur vergleichsweise schnelle Analysemethoden für die Untersuchung des Strahls geeignet. Der Einsatz der Flugzeitmassenspektrometrie zur Untersuchung von Molekularstrahlen ist weit verbreitet [17] und ermöglicht eine Echtzeitanalyse der Massenverteilung im Strahl. Da sich die in einem der oben beschriebenen plasmaunterstützten Verfahren erzeugten Teilchen jedoch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden und die Bildung unter komplizierten Rahmenbedingungen abläuft, ist es schwierig, quantitative kinetische Aussagen aus Flugzeitmassenspektren zu extrahieren. Sie liefern jedoch entscheidende Anhaltspunkte über die Produktverteilung im Molekularstrahl und erlauben eine Kontrolle bezüglich der An- oder der Abwesenheit von bestimmten Spezies.

Die Rotationsspektroskopie stellt nicht nur die Methode mit der größten Präzision zur Strukturanalyse an isolierten Teilchen dar, sondern lässt sich auch hervorragend mit Molekularstrahltechniken kombinieren. Über die Ermittlung der mit den Trägheitsmomenten der Spezies verknüpften Rotationskonstanten können die Geometrieparameter der Teilchen bestimmt werden. Molekülspezifische Eigenschaften wie interne Dynamiken, Elektronen- oder magnetischen Kernspin-Rotationskopplungen aber auch Wechselwirkungen des rotierenden Teilchens mit externen Feldern, die zum Stark- oder Zeemaneffekt führen, finden sich im Rotationsspektrum wieder. Dessen Auswertung gibt Aufschluss über die elektronischen, strukturellen und dynamischen Verhältnisse. Ermöglicht wird auch die Ermittlung von Parametern für Modellpotentiale. Die Untersuchung liefert damit eine Vielzahl von Informationen auf der Grundlage einer einzigen experimentellen Anordnung.

Zudem ist aufgrund ihrer sehr hohen spektralen Auflösung auch die gleichzeitige Analyse mehrerer Spezies im Strahl möglich, ohne dass deren vorherige Trennung erforderlich wäre.

Um eine große Vielfalt an transienten Systemen herstellen und effektiv rotations-spektroskopisch untersuchen zu können, wurde ein flexibler Molekularstrahlquellenaufbau mit einem Flugzeitmassenspektrometer und einem für tiefe Frequenzen optimierten, hochauflösenden Fouriertransform Mikrowellenspektrometer kombiniert. Damit gelang, wie in der folgenden Arbeit ausgeführt, die gründliche rotations-spektroskopische Charakterisierung des gemischten Halbmetallteilchens TeSe sowie des atmosphärenchemisch relevanten Chlormethanols.

3 Experimentelles

3.1 Übersicht

Die Hochvakuumapparatur beinhaltet im Wesentlichen ein Fouriertransform Mikrowellenspektrometer und ein Flugzeitmassenspektrometer, die mit verschiedenen Molekularstrahlquellen kombiniert werden können. Wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist, gliedert sich die Apparatur in einzelne Vakuumkammern, die jeweils durch Zugschieberventile voneinander abgetrennt werden können.

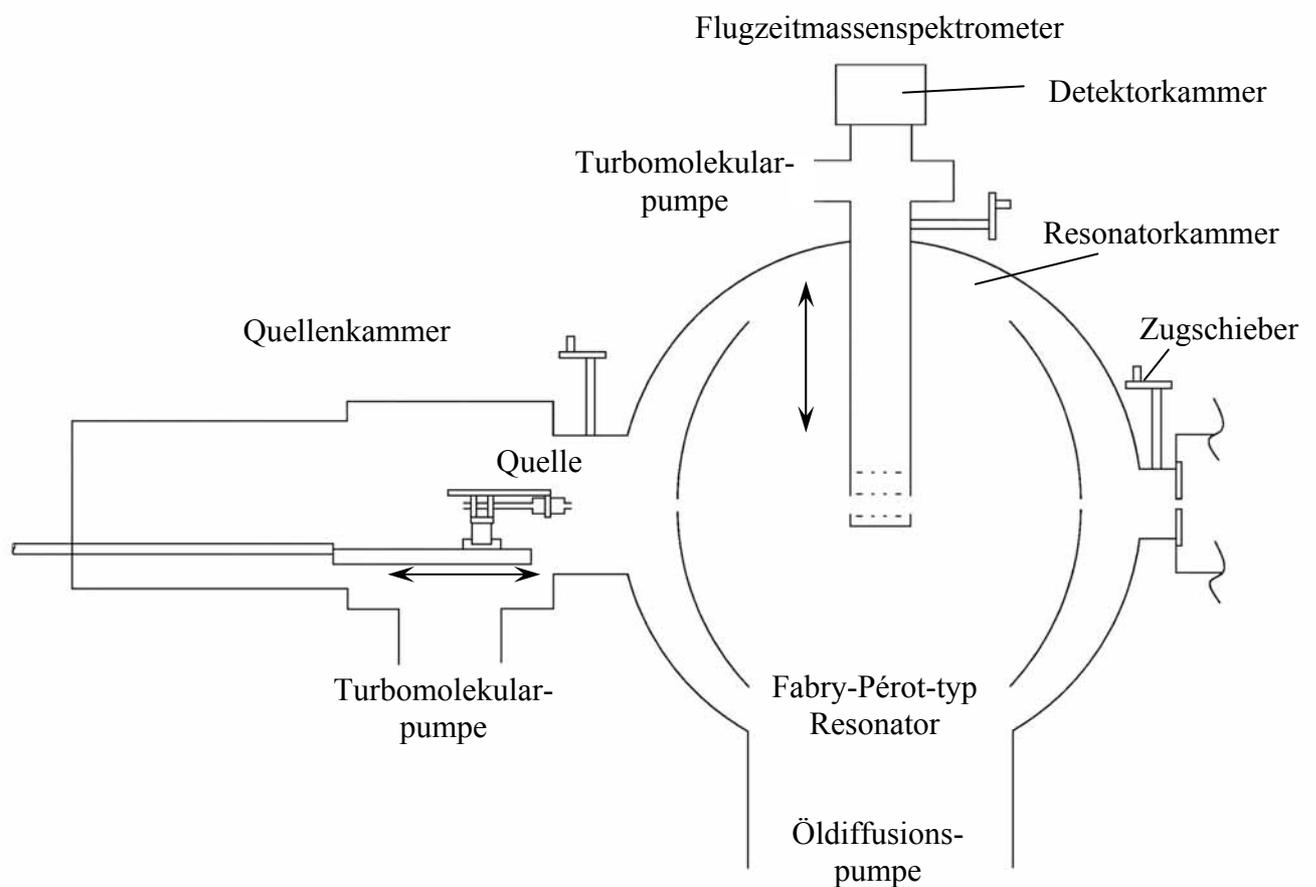


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der verwendeten Hochvakuumapparatur für hochauflösende rotationsspektroskopische Untersuchungen an instabilen Spezies im Molekularstrahl

In der Quellkammer ist ein entlang der Resonatorachse verschiebbarer Montagetisch installiert, der den Einbau von unterschiedlichen Molekularstrahlquellen ermöglicht, die an die Anforderungen der jeweiligen experimentellen Aufgaben angepasst sind. Für Wartungs-

oder Umbauarbeiten kann der Quellenaufbau aus der Resonatorkammer in den Quellrezipienten zurückgezogen werden, so dass nach Schließen des Schiebeventils nur die kleinere Quellenkammer belüftet und nach erfolgter Modifikation wieder evakuiert werden muss. Mittels einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum TPH050) mit einer ausgangsseitigen Drehschieberpumpe (Edwards E2M12) wird in wenigen Minuten ein Enddruck von $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mbar erreicht.

Zwei Aluminiumreflektoren, die einen Resonator vom Fabry-Pérot-Typ bilden, sind in der sphärischen Resonatorkammer mit einem Durchmesser von 1,133 m implementiert. Das Hochvakuum von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar wird hier mit Hilfe eines dreistufigen Pumpsystems bestehend aus Öldiffusions- (Leybold DIP 20.000), Wälzkolben- (Leybold RUVAC WAU 251) und Drehschieberpumpe (Leybold TRIVAC D65B) erreicht. Um die hohe Pumpleistung der Öldiffusionspumpe von $20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ vollständig zu nutzen, wurde auf eine Dampfsperre verzichtet, so dass auch starke Gaspulse bei großen Wiederholraten von bis zu 20 Hz vom Vakuumsystem abgeführt werden.

Das Flugzeitmassenspektrometer wird ebenfalls über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum TMH 071 P), der eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum DUO 2,5, KD41 702 A) nachgeschaltet ist, evakuiert. Die Detektorkammer kann durch einen Zugschieber vom Driftrohr und damit von der Resonatorkammer abgetrennt werden. Das gesamte Flugzeitmassenspektrometer kann o-ringgedichtet durch einen motorisch betriebenen Hubzylinder vertikal aus dem Bereich des Mikrowellenresonators entfernt werden.

3.2 Rotationsspektroskopische Untersuchungen

Die Entwicklung des im Rahmen dieser Arbeit erweiterten Fouriertransform Mikrowellenspektrometers in Hannover wird ausführlich in [37] dargelegt, so dass im Folgenden nur eine essentielle Beschreibung von Funktionsweise und Aufbau gegeben werden soll.

3.2.1 Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie

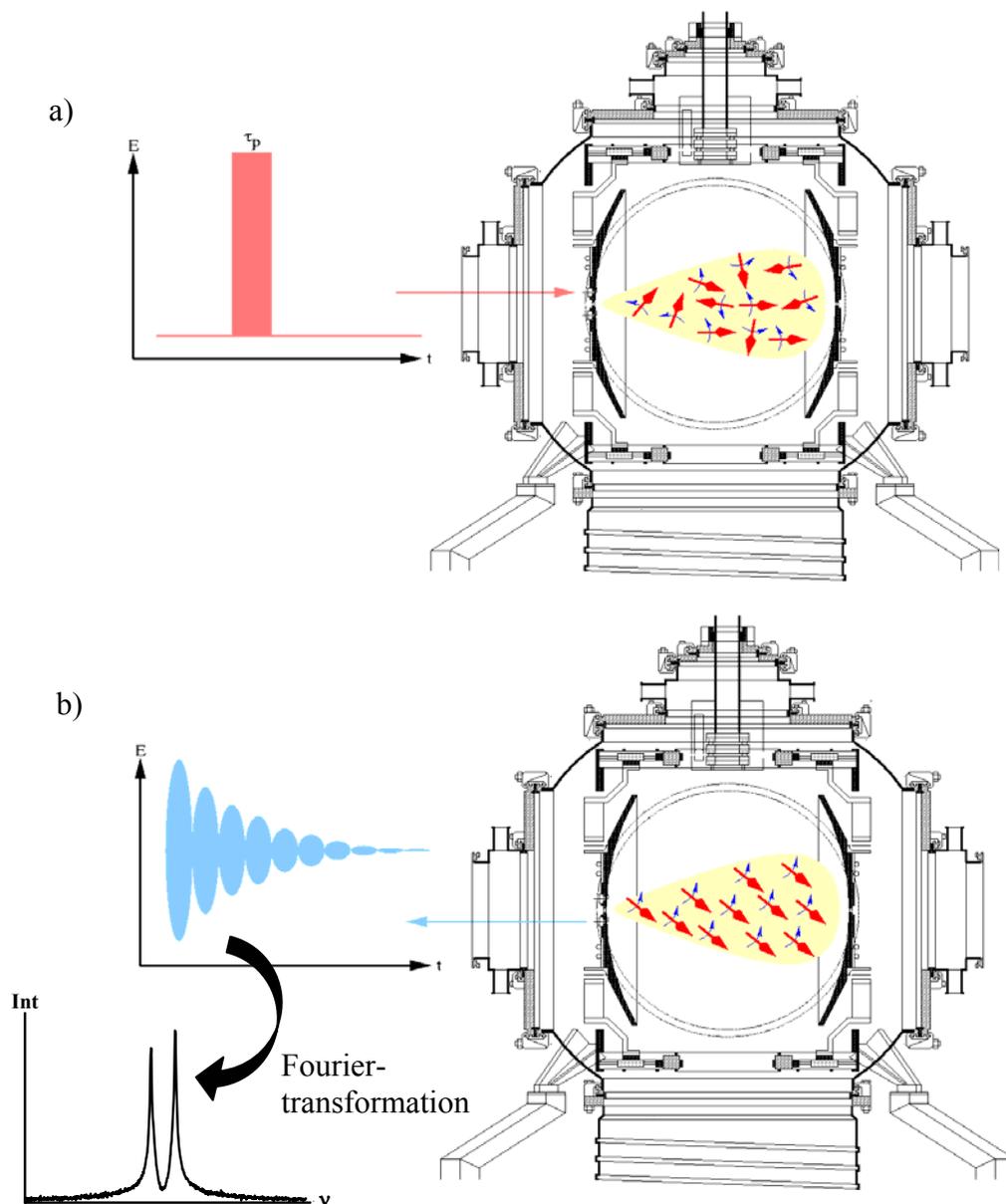


Abbildung 3.2 Illustration des Ablaufs eines Fouriertransform Mikrowellenexperimentes

Strahlung aus dem Mikrowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums kann an Teilchen von molekularen Dimensionen, die ein permanentes Dipolmoment aufweisen, Rotationsübergänge induzieren. Für eine rotationsspektroskopische Untersuchung werden die zu untersuchenden Spezies in die Gasphase gebracht und gegebenenfalls, wie in dieser Arbeit geschehen, mittels einer Überschallexpansion in den Mikrowellenresonator im Molekularstrahl isoliert. Im Zuge dieses adiabatischen Prozesses sinkt die Rotationstemperatur der Spezies im Strahl auf wenige Kelvin, so dass hauptsächlich Zustände mit niedrigen Rotationsquantenzahlen J populiert sind. Die Rotation der Dipole im Strahl ist zunächst regellos, das Vielteilchenensemble besitzt daher kein makroskopisches Dipolmoment. Wird jedoch für eine kurze Zeit ein Mikrowellenfeld geeigneter Frequenz, das heißt nahe resonant zu einem molekularen Übergang, im Resonator aufgebaut, erfolgt eine dem elektromagnetischen Feld folgende Orientierung der Dipolmomente der einzelnen Teilchen im Strahl. Eine geeignete Pulsanregung, wie sie in Abbildung 3.2 a illustriert ist, führt so zur Ausbildung der Superposition der molekularen Dipole (Abbildung 3.2 b). Der Superposition der rotierenden Dipole entspricht ein oszillierendes, makroskopisches Dipolmoment, dessen Amplitude nach Abschalte des anregenden elektromagnetischen Feldes wieder abklingt. Dieser so genannte freie Induktionszerfall (FID, engl. *free induction decay*) wird zeitaufgelöst detektiert und anschließend in die Frequenzdomäne fouriertransformiert.

3.2.2 COBRA Fouriertransform Mikrowellenspektrometer

Der in Hannover verwendete Mikrowellenresonator vom Fabry-Pérot-Typ [38] besteht aus zwei sphärisch-konkaven Aluminiumspiegeln, die sowohl einen Krümmungsradius als auch einen Durchmesser von 630 mm besitzen. Ihr Abstand kann mit Hilfe von Schrittmotoren im Bereich von 530 bis 730 mm computergesteuert variiert werden. Diese nahkonfokale Geometrie führt gerade bei niedrigen Frequenzen zu im Vergleich zur gebräuchlichen Balle-Flygare-Anordnung erniedrigten Beugungsverlusten der Mikrowellenstrahlung. Damit ist im tiefen Frequenzbereich die so genannte Resonatorantwortfunktion erhöht, zu der die Amplitude des molekularen Signals proportional ist. Abbildung 3.3 illustriert diesen Unterschied der Antwortfunktionen der beiden erwähnten Resonatorgeometrien.

Die Molekularstrahlquelle ist in der Art im Zentrum des Mikrowellenreflektors arrangiert, dass die Ausbreitung der zu untersuchenden Teilchen entlang der, also koaxial zur,

Resonatorachse geschieht. Dieser Aufbau ist unter dem Akronym COBRA, für *coaxially oriented beam resonator arrangement*, beschrieben [37, 39, 40] und resultiert in einer Doppler-Aufspaltung der Rotationsübergangssignale. Vor allem jedoch bedingt diese Anordnung eine schmalere Linienform und höhere Signalintensitäten, da die Aufenthaltsdauer und Anzahl der zu untersuchenden Moleküle im aktiven Volumen des Resonators in Achsennähe weitaus größer ist als im Falle einer Expansionsrichtung des Strahls senkrecht zur Achse des Mikrowellenfeldes.

Durch die Geometrie dieser Anordnung wird eine hohe Empfindlichkeit des Geräts für Messungen bis herunter zu Frequenzen von 2 GHz erreicht, was gerade für die Untersuchung von Spezies mit großen Trägheitsmomenten und damit entsprechend kleinen Rotationskonstanten von Wichtigkeit ist.

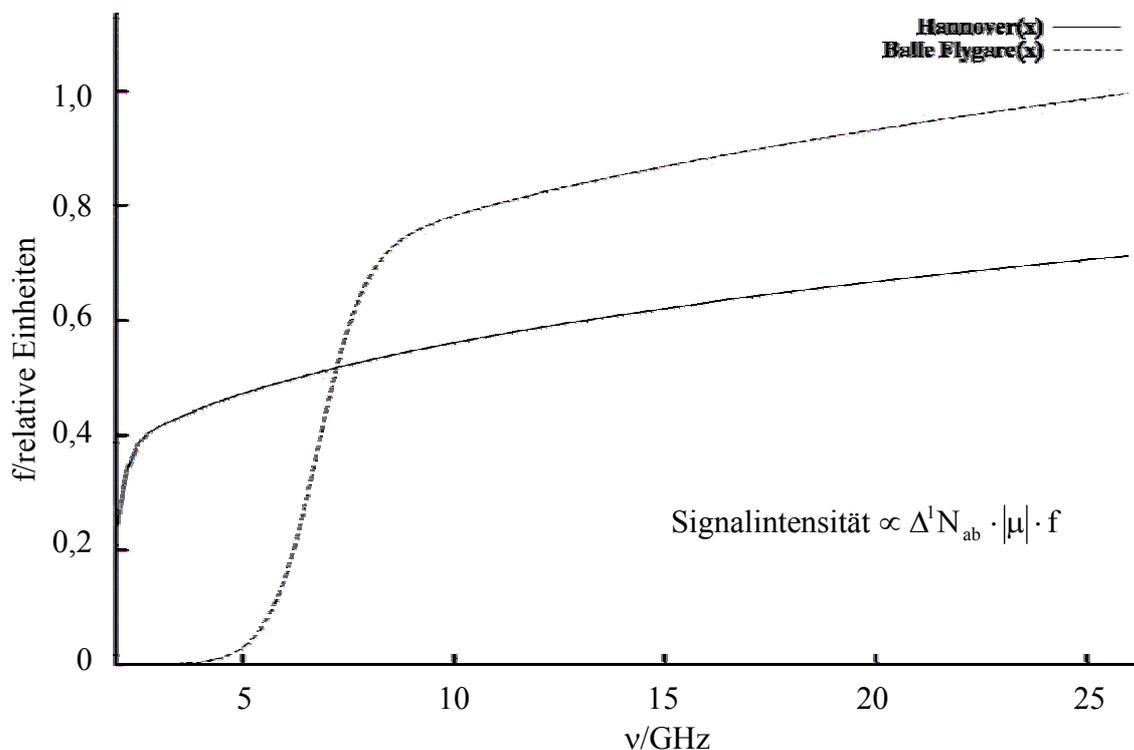


Abbildung 3.3 Antwortfunktionen f der konventionellen Balle-Flygare- und der in Hannover optimierten Resonatorgeometrie in Abhängigkeit von der Frequenz ν . Die Intensität des zu messenden molekularen Signals ist dieser Funktion f , dem Betrag des molekularen Dipolmomentes $|\mu|$ sowie der Populationsdifferenz der am Rotationsübergang beteiligten Zustände pro Volumeneinheit $\Delta^1 N_{ab}$ proportional.

Zur molekularen Anregung sowie zur Detektierung des molekularen Signals muss die Mikrowellenstrahlung in den Resonator ein- beziehungsweise ausgekoppelt werden. Dazu werden aus versilbertem Kupferdraht gefertigte Antennen verwendet. Diese bestehen aus 4 mm kurzen Schäften mit 2 mm Durchmesser und einer 0,9 mm breiten Bohrung, in die der eigentliche Antennendraht im rechten Winkel eingelötet wird. Der Antennendraht besitzt eine Dicke von 0,8 mm.

Wie auf der Fotografie des vorderen Reflektors in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, können zwei Antennenpaare durch Aufstecken auf die Innenleiter der durch Bohrungen im Spiegel herangeführten Mikrowellenkoaxialkabel angebracht werden. Die zueinander antiparallel ausgerichteten Antennen bilden jeweils ein Anregungs-/Detektierungs-Paar. Dabei eignen sich die kürzeren Antennen mit einer Länge von bis zu ca. 5 - 6 mm, die dem Spiegelzentrum näher sind, für Experimente im höherfrequenten Bereich zwischen 12 und 26,5 GHz, während das längere (13 bis 25 mm Länge), dem Spiegelzentrum etwas entfernter gelegenen Paar bei tieferen Frequenzen zwischen 2 und 12 GHz verwendet wird. Zur Verminderung von Verlusten durch Leistungsdämpfung sind die Detektierungsantennen auf der Rückseite des Resonatorspiegels direkt mit rauscharmen kryogenen Empfangsverstärkern (III in Abbildung 3.4; JS4-Serie, Miteq) verbunden, deren Frequenzbereich an die Antennen angepasst ist. Die Umschalter (spdt-Schalter, engl.: *single pole double through*; PIN-Diode, SM-Serie, SMT), die in Abbildung 3.4 mit II gekennzeichnet sind, realisieren computergesteuert die Pulsanregung, in dem die kontinuierliche Mikrowellenstrahlungsleistung entweder auf den Ausgang zur Anregungsantenne oder auf einen Abschlusswiderstand geschaltet wird. Zwischen beiden Antennenpaaren kann mit Hilfe der rechnergesteuerten elektromechanischen Schalter I automatisch gewechselt werden. Die Resonator-kammer muss so nur für den Fall geöffnet werden, dass ein oder beide Antennenpaare ausgewechselt werden müssen. Die Variation des Antennenabstands von der Spiegeloberfläche, die maßgeblich die Impedanzankopplung der Antenne an das Mikrowellenfeld und damit die Signalintensität mitbestimmt, erfolgt durch ebenfalls rechnergesteuerte Schrittmotoren, die die Antennen der Reflektoroberfläche annähern oder von ihr weiter entfernen.

Die Resonatorspiegel und damit auch die auf ihnen montierten Verstärker sind zur Verminderung des thermischen Rauschens mit flüssigem Stickstoffs kühlbar. Zudem sind Vorrichtungen vorhanden, um reine Rotationsanalysen über Stark-Effekt- [37, 41, 42, 43] und Zeeman-Effekt-Messungen zu ergänzen.

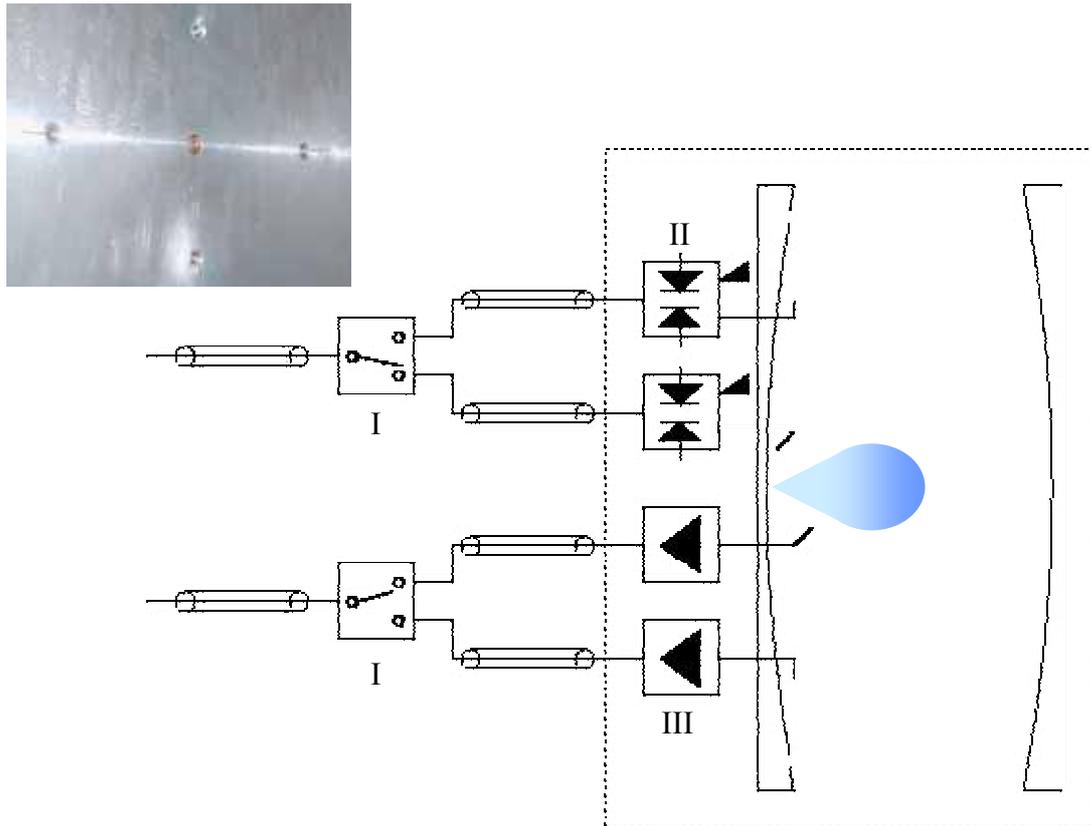


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des Antennenarrangements am Fabry-Pérot Resonator

Das Fouriertransform Mikrowellenexperiment wird vollständig rechnergesteuert durchgeführt. Dafür wird ein Personalcomputer (Intel Pentium III), der mit einer Reihe von PCI-Einsteckkarten (National Instruments) zur Ansteuerung der einzelnen Spektrometerkomponenten versehen ist, in Verbindung mit einer speziell für diesen Zweck in der Programmiersprache C erstellten Software `ftmw++` mit grafischer Benutzeroberfläche [44] verwendet.

3.3 Molekularstrahlquellen

Instabile Spezies müssen zu ihrer Charakterisierung durch rotationspektroskopische Methoden häufig *in situ* hergestellt und sofort im Überschallstrahl isoliert werden. Um verschiedene Systeme untersuchen zu können, wurde eine Reihe von unterschiedlichen Molekularstrahlquellen entwickelt und optimiert. Die im Folgenden beschriebenen Quellen wurden so realisiert, dass sie austauschbar an den zuvor beschriebenen, verschiebbaren Quellentisch montiert werden können. Unter fortbestehenden Vakuumbedingungen können die Quellen mittels einer o-ringgedichteten Translationsdurchführung in die Aussparung im Zentrum des vorderen Reflektors (Abbildung 3.5) eingepasst werden.

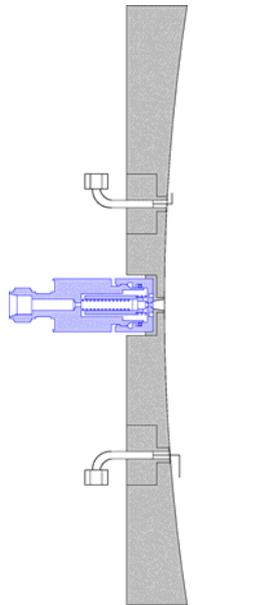


Abbildung 3.5 Positionierung der Molekularstrahlquelle in der Rückseite des vorderen Spiegels

Von den zahlreichen speziellen Quellen sollen hier im Detail nur die verwendeten plasmaerzeugenden Typen genauer behandelt werden. Die einfache Gasdüse, wie sie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, für Substanzen mit ausreichenden Stabilitäten und Dampfdrücken von wenigstens einigen Zentibar und eine Heizdüse für Substanzen mit geringer Flüchtigkeit seien hier nur erwähnt [42, 43], um die Vielseitigkeit der verwendeten Apparatur zu dokumentieren.

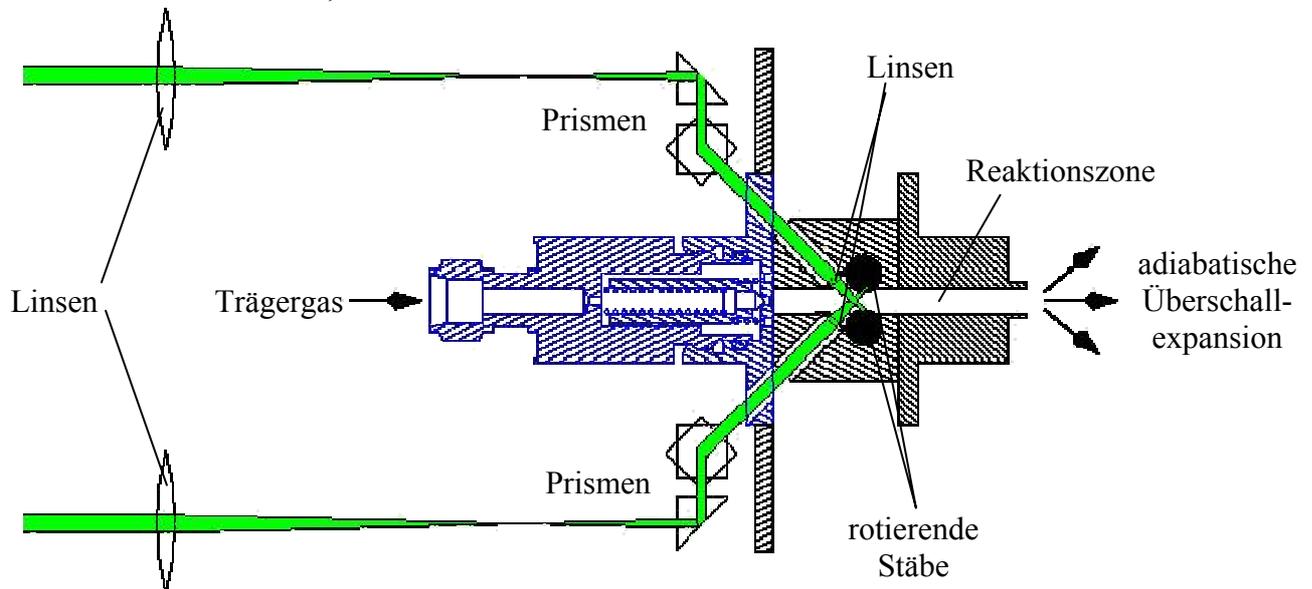
Die Träger- und/oder Probegase werden bei einem Druck von 0,5 bis zu 10 bar mittels eines Teflonschlauchs an die Düse geführt. Die Flexibilität des Teflonschlauchs ermöglicht im Inneren der Kammer die Gaszuführung der verschiebbaren Quellen. Im Bedarfsfall kann in

die Gasleitung ein Reservoir für Flüssigkeiten und Feststoffe eingefügt werden, über die das Trägergas hinwegströmt und sich mit der Substanz anreichert.

3.3.1 LASER-Verdampfungsquelle (CATS)

Die in Hannover unter dem Akronym CATS, für *coaxial ablation twin source*, entwickelte LASER-Ablationsquelle wird eingehend in [43] und [45] beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige Modifikationen vorgenommen, die im Folgenden im Zusammenhang mit der allgemeinen Funktionsweise der Quelle erläutert werden.

Nd:YAG-LASER-Licht, $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Nd:YAG-LASER-Licht, $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Abbildung 3.6 Schemaskizze der LASER-Verdampfungsquelle (CATS)

Der in Abbildung 3.6 dargestellte Aufbau wurde so konzipiert, dass die Reaktionszone, die vom ablatierten Material vor der Expansion passiert wird, möglichst kurz ist, um die Reaktionszeit zu minimieren und somit die Bildung nur kleiner Aggregate zu forcieren. Die Erzeugung von Molekularstrahlen mit breiten Massenverteilungen wurde hier nicht angestrebt [31]. So liefert die CATS, die eine nur 18 mm lange Reaktionszone besitzt, Molekularstrahlen mit hohen Anteilen an kleinen Aggregaten von wenigen Atomen oder Molekülen mit einer engeren Massenverteilung. Die zu ablatierenden Materialien werden in Form von Stäben von 30 mm Länge und 6 mm Durchmesser in die Quelle eingebaut und mittels

Spiralfederkopplungen mit elektrischen Schrittmotoren (1,8°/Vollschritt, mikroschrittfähig, Nema 14 Standard), die auf den Quelltisch montiert werden, verbunden. Dieser motorische Antrieb sorgt für die Rotation und Translation der Stäbe. Die Bewegung wird über ein Feingewinde geführt und sorgt dafür, dass bei jedem Ablationsvorgang eine frische Staboberfläche zur Verfügung steht und die Stäbe gleichmäßig verdampft werden. Der gleichförmige Stabantrieb erwies sich in Bezug auf die Langzeitstabilität der Molekularstrahlzusammensetzung als sehr wichtig.

Der Ablauf der LASER-Verdampfung wird mit dem Fouriertransform Mikrowellenexperiment computerunterstützt synchronisiert. Das Gasventil (General Valve, Iota One) wird mit einer Wiederholrate von 20 Hz geöffnet und so der Reaktionskanal mit dem gewählten Trägergas gefüllt. Nach einer Verzögerung von einigen Mikrosekunden werden die Strahlungspulse von zwei Nd:YAG-LASERn (Spectra Physics, INDI 50-20, max. 500 mJ pro Puls), die auf der Fundamentalfrequenz von 1064 nm emittieren, über je fünf Prismen in die Quelle gelenkt und jeweils mittels zweier Linsen auf die rotierenden Stäbe fokussiert. In dem entstehenden LASER-Plasma wird Material von der Oberfläche der Stäbe ablatiert. Dieses wird mit dem Trägergasstrom durch die Reaktionszone und schließlich in die Resonator-kammer transportiert. Beim Passieren des Reaktionskanals führen die Stöße der im ablatierten Dampf enthaltenen Teilchen mit Trägergasatomen zur Ausbildung von Aggregaten wie Clustern, Komplexen und Molekülen. Durch die Überschall-expansion in die Kavität des Mikrowellenspektrometers nimmt nicht nur die Teilchendichte unter Equilibrierung der Geschwindigkeit im Strahl so stark ab, dass es zu keinen weiteren Stößen und damit Reaktionen kommen kann. Es ist zudem ein adiabatischer Prozess, der unter Konversion in Translationsenergie zur Abnahme der Schwingungs- und Rotationstemperatur der Teilchen führt und somit auch den monomolekularen Zerfall angeregter oder instabiler Spezies stark vermindert.

Durch Variation der verwendeten Stabmaterialien und der Möglichkeit weitere Reaktionsteilnehmer dem Trägergas beizumischen bietet diese Technik einen Weg zu einer großen Vielzahl an Produkten, die im Molekularstrahl isoliert und schließlich rotationsspektroskopisch analysiert werden können.

3.3.1.1 Stabpräparation

Wie in der Einleitung angedeutet bietet die Technik der Ablation durch einen LASER die Möglichkeit eine Vielzahl von nicht flüchtigen Substanzen in die Gasphase zu bringen. Die Variationsbreite erstreckt sich von Metallen, Halbleiterelementen oder -verbindungen über keramische Werkstoffe, Salze bis hin zu organischen Verbindungen, die sich bei thermischen Verfahren zersetzen. Die einzelnen Systeme stellen ebenso unterschiedliche Anforderungen an die Stabpräparation, um die Isolation der Substanzen im Molekularstrahl mit Hilfe dieser Technik realisieren zu können.

Mechanisch bearbeitbare Materialien können in Block- oder Stabform gekauft und in die richtige Gestalt gebracht werden. So wurden beispielsweise Eisen-, Nickel- oder Siliziumstäbe hergestellt, aber auch das keramische Magnesiumoxid lässt sich auf diese Weise bearbeiten. Niedrigschmelzende Elemente, Legierungen oder Verbindungen können unter vermindertem Druck in geeigneten Ampullen zu Stäben mit passendem Durchmesser aufgeschmolzen werden. Hierfür eignen sich vor allem die metallischen oder halbmethallischen Elemente der Gruppe 13-16. Dieses Verfahren diente zur Herstellung von Selenstäben für frühere Arbeiten in Hannover [46]. Die durch Schmelzen oder Zerspanen hergestellten Stäbe werden in Messinghülsen eingeklebt, die das für den Stabantrieb in der Quelle passende Außengewinde besitzen.

Für sehr weiche oder extrem spröde Materialien sowie für Substanzen, die sich unter Erwärmung vor Erreichen der Schmelztemperatur zersetzen, eignen sich die zuvor beschriebenen Techniken nicht. Weiche Stoffe wie die Alkalimetalle können zwar zu Stäben verschmolzen werden, diese sind aber so duktil, dass sie weder haltbar in die Messingaufnahmen geklebt werden können noch unter den Ablationsbedingungen formtreu genug bleiben, um die Produktion eines stabilen Molekularstrahls zu gewährleisten. Ist das Stabmaterial beispielsweise aufgrund vieler Korngrenzen im multikristallinen Feststoff sehr spröde, resultiert die Wechselwirkung mit dem LASER-Plasma häufig nicht nur in einem Abtrag durch Verdampfen und Schmelzaustrieb sondern aufgrund der inneren Spannungen im Material auch in einem mechanischen Verlust makroskopischer Stabteilchen. Auf diese Weise beschädigtes Material, wie es auf der Fotografie in Abbildung 3.7 a zu sehen ist, führt in Folge sehr ungleichmäßiger Verdampfung zu einer ungenügenden Stabilität der Molekularstrahlkomposition bis hin zur Zerstörung des Stabes.

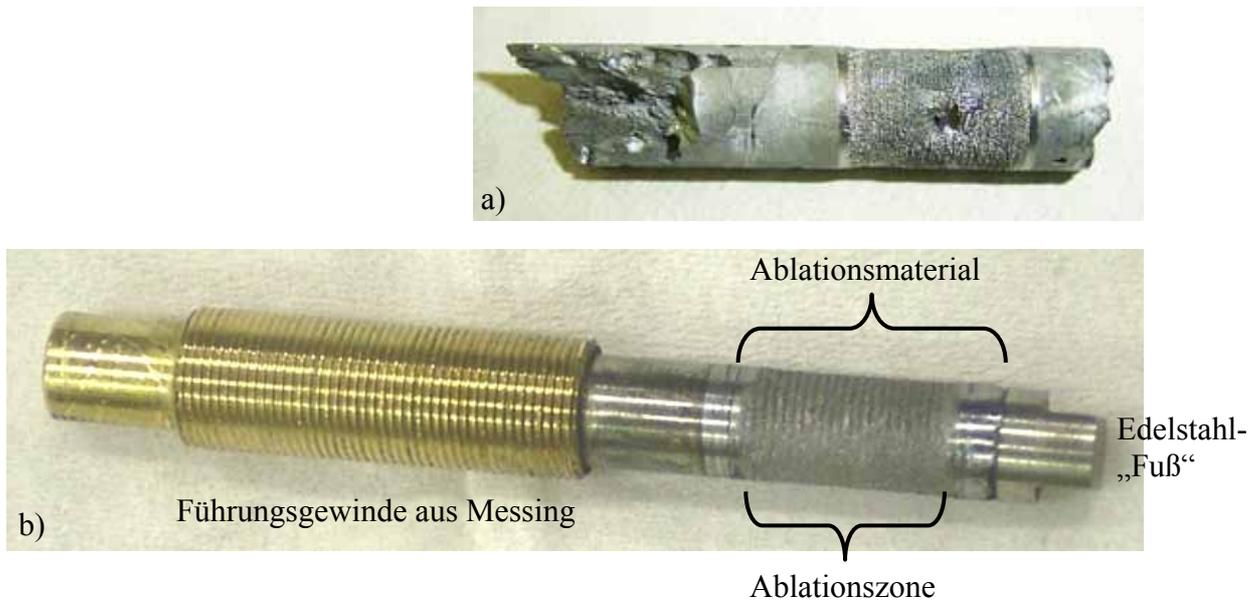


Abbildung 3.7 Tellurselenidstäbe a) in der Ampulle aufgeschmolzen und b) mit Kleber zum Stab verpresstes Legierungspulver mit Messingaufnahme

Um diese Probleme zu umgehen, wurde eine Stabpresse entwickelt, die zur Verarbeitung einer Vielzahl von Materialien geeignet ist. Die Presse, welche in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt ist, wurde so kompakt konzipiert, dass sie problemlos in einer Schutzgashandschuhbox verwendet werden kann, wodurch sie auch zur Herstellung von oxidarmen Alkalimetallstäben geeignet ist [46]. Das Stabmaterial wird mit Hilfe zweier gegeneinander verschraubbarer Pressenteile auf eine Edelstahlseele, die in das passende Führungsgewinde für den Stabantrieb übergeht, fest aufgespresst. Stabilisiert wird der Stab durch einen, ebenfalls aus Edelstahl gefertigten, Fuß, der das Abgleiten des Pressguts von der Stahlseele verhindert. Wie in der unteren Fotografie von Abbildung 3.7 zu erkennen ist, wird der verfügbare Ablationsbereich des fertigen Stabes optimal mit dem zu verdampfenden Material ausgefüllt. Die Schichtdicke des aufgespressten Materials von 1,5 mm erlaubt in Abhängigkeit von der Substanz die Verwendung eines Stabes für bis zu 24 Betriebsstunden. Um nicht nur weiche Materialien wie Natrium [46] mit dieser Technik verarbeiten zu können, wurde sie für die Anwendung auf besonders spröde Stoffe modifiziert. Die Methode gleicht der von Lessari *et al.*, welche für die LASER-Verdampfung von Aminosäuren und anderen organischen Verbindungen entwickelt wurde [47]. Ein feines Pulver der zu untersuchenden Substanz wird dabei mit Hilfe weniger Tropfen eines auf Acrylsäure basierenden Industrieklebers vermengt und die Mischung anschließend auf die eben beschriebene Weise zu einem Stab verpresst. Nach 12 h ist der Kleber ausgehärtet, und die Stäbe können in der LASER-Verdampfungsquelle verwendet werden. Aufgrund der Klebermatrix weisen die

Stäbe eine sehr glatte Oberflächentextur auf und besitzen hervorragende Abtragseigenschaften. Auf diese Weise können alle zu einem feinen Pulver verarbeitbaren und mit dem Kleber nicht reagierenden Feststoffe für die LASER-Ablation vorbereitet werden.

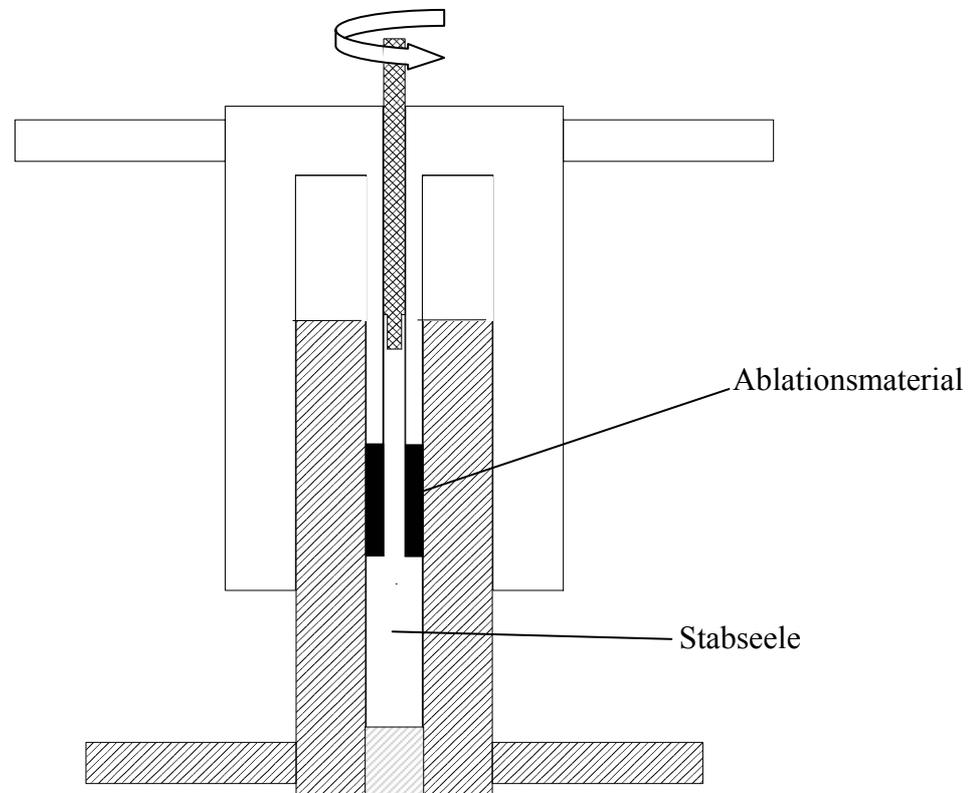


Abbildung 3.8 Skizze der zur Stabpräparation verwendeten Handpresse

Obwohl das zu ablatierende Material durch den Kleber geringfügig verunreinigt wird, kann im Vergleich mit „sauberen“ Stäben kein signifikanter Unterschied in der Produktverteilung des Molekularstrahls festgestellt werden. Kleberfragmente, die im LASER-Plasma entstehen, bewirken keine beobachtbaren nukleationsfördernden Effekte und sind auch im Flugzeitmassenspektrometer nicht detektierbar.

3.3.2 Gleichspannungsentladungsdüse

Ein Plasma, erzeugt durch eine elektrische Entladung, liefert die Energie und die Bedingungen für eine Vielzahl von Reaktionen. In dem ionisierten Gas stoßen schnelle Elektronen, Ionen, Atome und Moleküle unter Ausbildung zahlreicher neuer Produkte miteinander. Durch Relaxierungsprozesse emittierte Photonen initiieren Reaktionen, die zur

Bildung weiterer Spezies führen. Durch Wahl geeigneter Edukte kann so eine große Zahl an instabilen und auf anderem Wege schlecht zugänglichen Substanzen für die Isolation im Molekularstrahl präpariert werden.

Die Edukte für die plasmachemischen Reaktionen werden dem Trägergas in einem Anteil von ca. 1% beigemischt, entweder durch Herstellen einer entsprechenden Gasmischung oder durch Überströmen flüssiger oder fester Ausgangssubstanzen mit ausreichenden Dampfdrücken mit dem Plasmagas in der oben erwähnten Reservoirvorrichtung. Selbstverständlich ist auch eine Kombination der eben beschriebenen Ablationsmethode mit dem elektrischen Entladungsvorgang möglich.

In den für diese Arbeit angefertigten Entladungsdüsen werden die für den Plasmaprozess notwendigen statischen Gleichspannungsfelder zwischen zwei ringförmigen Messingelektroden von 3 mm Dicke aufgebaut. Voneinander und von der kommerziellen Gasdüse (General Valve, Iota One), auf die sie montiert werden, sind sie durch Zwischenstücke aus Teflon isoliert. Umgeben sind die Entladungseinheiten durch dünne Teflonhülsen. Um Überschläge zwischen der auf Erdpotential liegenden Gasdüse und der nächsten Elektrode zu vermeiden, wird letztere geerdet. Die ausgangsseitige Elektrode wird mittels leistungsfähiger Hochspannungsnetzgeräte (10-1500 V, $I_{\max} = 40$ mA, Elektronikwerkstatt, Institut f. Physik. Chem. Hannover) auf ein Potential von bis zu ± 1500 V gelegt. Strömt Gas aus der Düse durch den Bereich des elektrischen Feldes zwischen den beiden Ringelektroden, kommt es bei ausreichenden Feldstärken zur Zündung der Gasentladung und zur Ausbildung eines Plasmas, welches bis zum Ende des Gaspulses stabil bleibt. Werden die Öffnungszeiten der Gasdüse klein genug gewählt (≤ 5 ms), kann der Entladungsprozess mit Raten bis zu 20 Hz wiederholt werden. Die in der Entladungszone zwischen den Elektroden entstandenen oben genannten Spezies reagieren in der nachfolgenden Rekombinationszone zu einer Vielzahl von stabilen und instabilen Produkten, bevor sie durch die adiabatische Überschallexpansion ins Vakuum der Resonator-kammer im Molekularstrahl isoliert werden. Die Ausmaße der Entladungs- und der Rekombinationszonen haben großen Einfluss auf die Produktverteilung. Ein langer Rekombinationskanal ermöglicht viele reaktionsfördernde Stöße, die zu höheratomaren Produkten, beispielsweise zu langen Kohlenstoffketten, führen [48]. Durch eine lange Entladungszone wird die Dissoziation größerer Moleküle und damit die Ausbildung niederatomarer Spezies begünstigt. Um diese Parameter variieren zu können, wurde nicht nur eine kurze Entladungsdüse, deren Elektroden sowie Teflon-Abstandshalter 3 mm dick sind, und an die sich eine 15 mm lange Rekombinationszone anschließt, konzipiert, sondern zudem eine etwa doppelt so lange Ausführung gebaut, in welcher sowohl

der Elektrodenabstand als auch die Distanz der ausgangsseitigen Elektrode zur Austrittsöffnung mit Hilfe von PTFE-Isolatoren unterschiedlicher Längen variiert werden kann. Abbildung 3.9 zeigt eine Skizze der längeren der zwei Entladungsdüsen, die im Rahmen dieser Arbeit angefertigt und verwendet wurden.

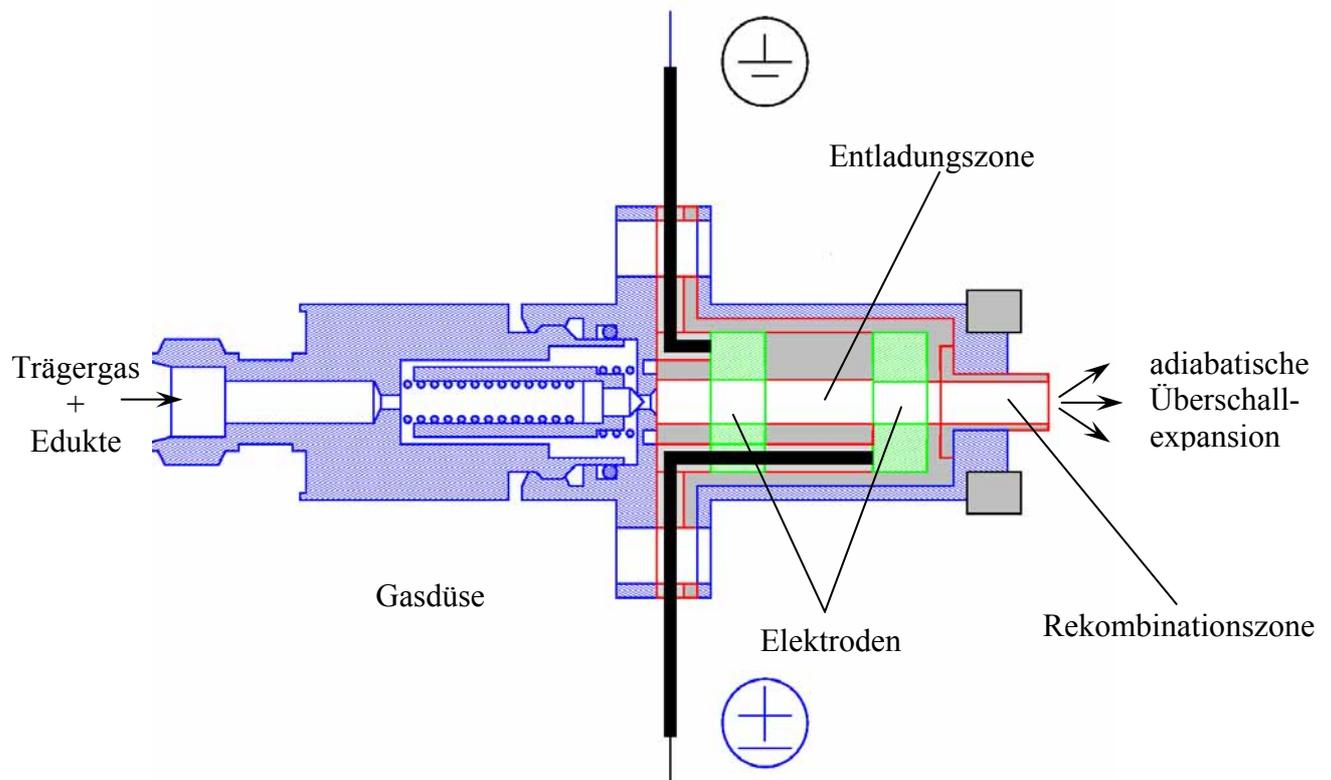


Abbildung 3.9 Skizze der verwendeten langen Gleichspannungsentladungsdüse

3.4 Flugzeitmassenspektrometer

Flugzeitmassenspektrometrie ist eine Technik, die sich konzeptionell hervorragend eignet, um die Zusammensetzung eines Molekularstrahls in Echtzeit zu analysieren. Dafür wurde ein Flugzeitmassenspektrometer zur Integration in die Molekularstrahlapparatur entworfen und über den oberen Flansch in die Resonator-kammer verschiebbar implementiert. Das Design folgt dem von Wiley und McLaren 1955 vorgestellten prinzipiellen Aufbau [49], der in Abbildung 3.10 wiedergegeben ist. Über eine o-ringgedichtete Durchführung kann das Flugzeitmassenspektrometer motorisch auf die Höhe der Molekularstrahlachse abgesenkt werden, um dessen Zusammensetzung zu observieren. Positiv geladene Teilchen, die unter den Plasmabedingungen entstehen, können direkt detektiert werden.

Neutralteilchen werden vor Eintritt in die zweistufige Beschleunigungseinheit mit Hilfe einer Xenon-Lichtbogen-Blitzlampe (EG&G, FX-1155) photoionisiert. Der Strahlungspuls dieser Lampe liefert eine Energie von etwa 30 mJ/cm^2 , die sich verhältnismäßig gleichförmig aus Photonen mit 3 bis ca. 10 eV zusammensetzt.

Aufgrund der spektralen Breite können eine Vielzahl von Teilchen mit Hilfe der Blitzlampe ionisiert werden. In Anbetracht der kurzen Belichtungsdauer der Moleküle im Strahl von ungefähr einer Mikrosekunde und der relativ niedrigen Photonendichte bei einer Lampe mit stark divergentem Licht können Nebeneffekte in detektierbaren Größenordnungen durch Mehrphotonenabsorptionsprozesse praktisch ausgeschlossen werden.

Erreichen die Kationen aus der Quelle oder nach der Photoionisierung die Beschleunigungseinheit, werden die unteren beiden Netzelektroden (Buckbee-Mears, MN-17, elektrogeformtes Nickelnetz mit 90% Transmission) wie in Abbildung 3.10 dargestellt auf positive Potentiale gelegt. Dies geschieht mit Hilfe von zwei Hochspannungsschaltern (Behlke, GHTS 60). In den elektrischen Feldern der beiden Beschleunigungsstufen werden die Kationen in Richtung des Detektors beschleunigt, bevor sie nach Passieren einer dritten, geerdeten Netzelektrode in die feldfreie Driftzone zwischen den beiden geerdeten Netzen gelangen. Im Idealfall haben alle Teilchen nach der Beschleunigung dieselbe kinetische Energie, so dass sie die Driftzone mit einer Geschwindigkeit passieren, die der Wurzel ihrer Masse umgekehrt proportional ist. Die leichten Spezies erreichen somit das Ende der Driftzone nach einer entsprechend kürzeren Flugzeit als die schweren. Durch ein negatives Hochspannungspotential, auf dem die dem Driftrohr zugewandte Seite des Detektors liegt, werden die Kationen nochmals beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Oberfläche wird im MSP-Detektor (El-Mul Technologies Ltd., *multi sphere plate 025D*) ein Sekundärelektronen-

vervielfachungsprozess initiiert, dessen Spannungssignal mit Hilfe eines Digitaloszilloskops (Le Croy LT372, 500 MHz, 4 GS/s) am Detektorausgang aufgenommen werden kann. Dabei wird die Aufnahme am Oszilloskop mit dem Zeitpunkt des Anlegens der Beschleunigungspotentiale synchronisiert. Auch das flugzeitmassenspektrometrische Experiment wird computergestützt durchgeführt.

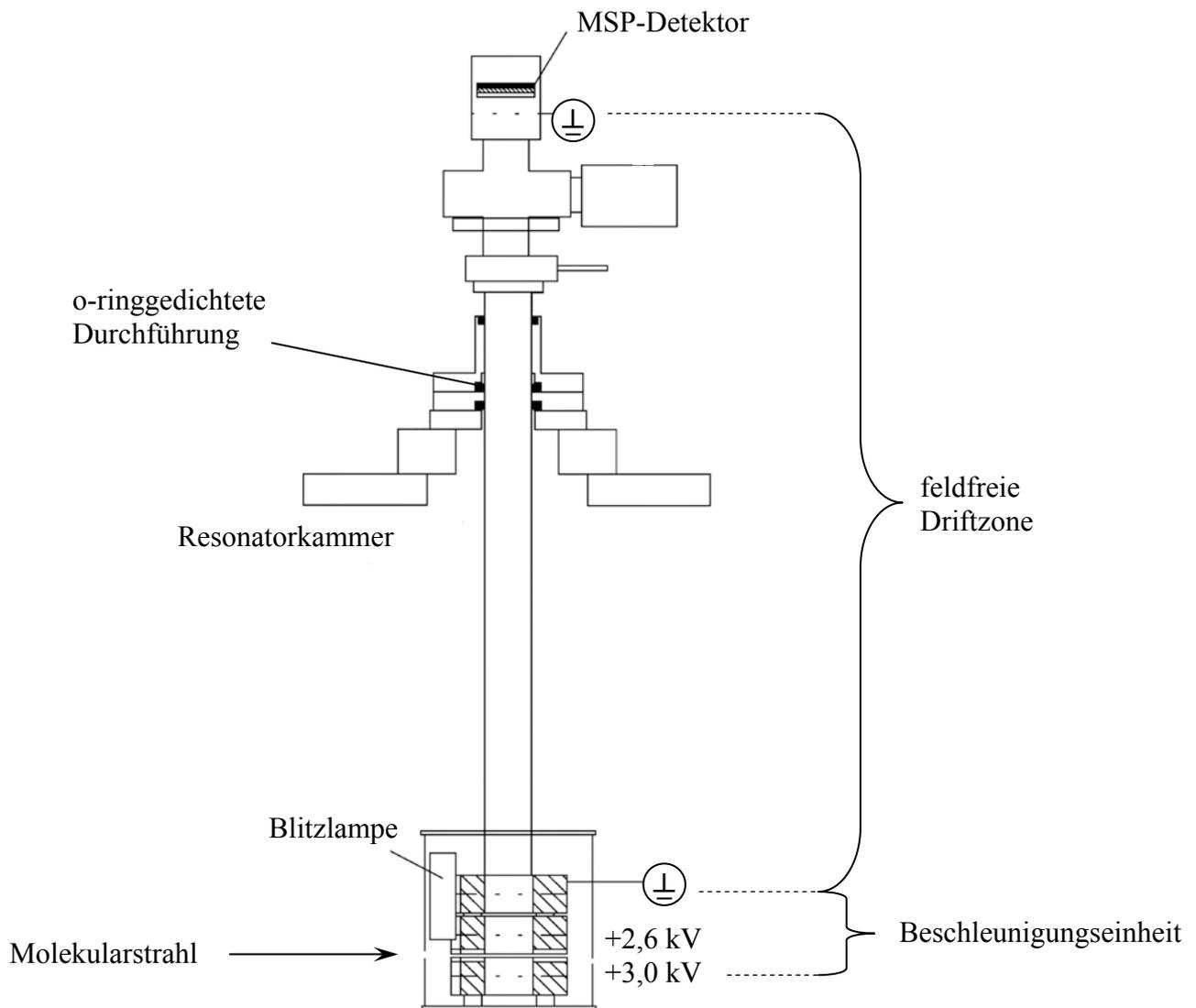


Abbildung 3.10 Skizze des Flugzeitmassenspektrometers

Das durch die natürlichen Häufigkeiten der einzelnen Isotope hervorgerufene Intensitätsmuster der atomaren Signale von Tellur, Selen (siehe Kapitel 4.3) und anderen Elementen sowie die Messung des Triethylaminspektrums, welches in Abbildung 3.11 gezeigt wird, ermöglichten die einfache Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers. Die verwendete Apparatur besitzt eine Massenauflösung von über 207, da die Massensignale der

drei häufigsten Bleisotope ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb , wie in Abbildung 3.12 zu erkennen ist, im Spektrum noch klar voneinander differenziert werden können.

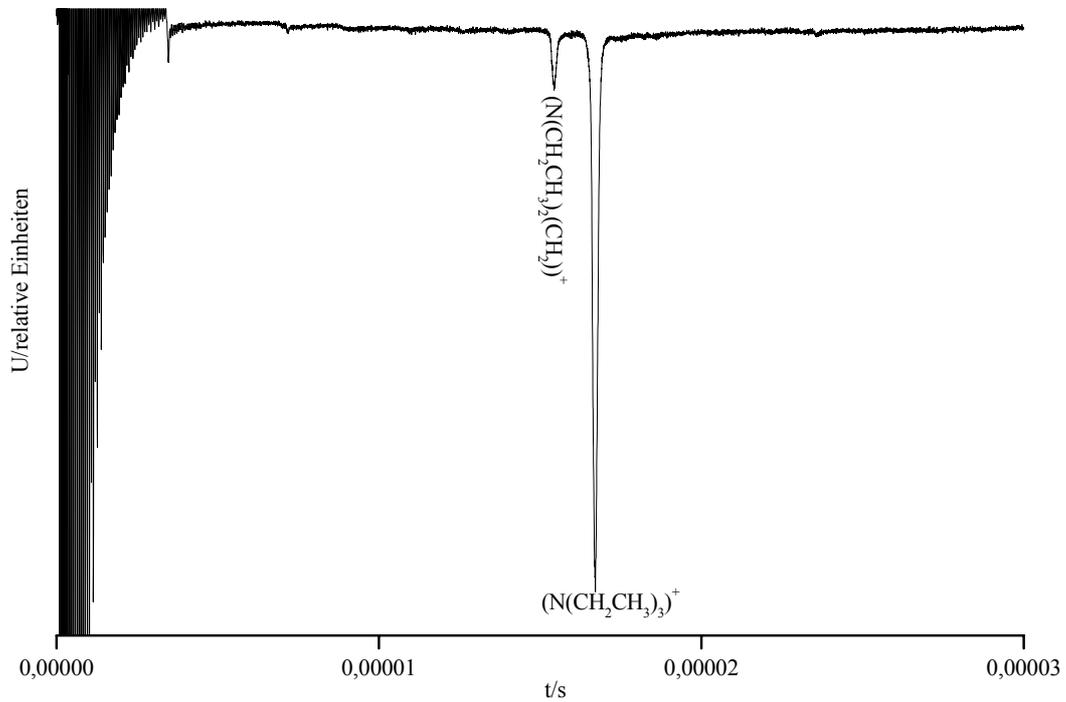


Abbildung 3.11 Kalibrierungsflugzeitmassenspektrum von Triethylamin

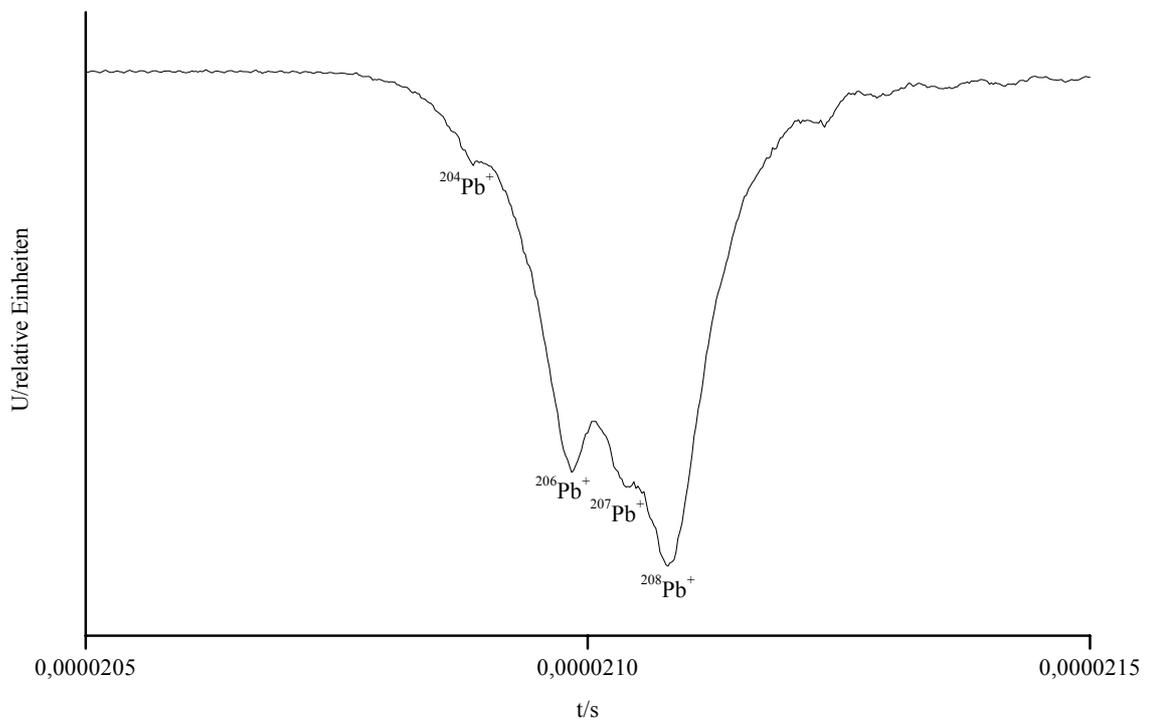


Abbildung 3.12 Flugzeitmassenspektrum von durch LASER-Ablation im Molekularstrahl präparierten Bleiatomen

4 Tellurselenid

4.1 Einleitung

Vom Festkörper über kleine Aggregate, so genannte Cluster, bis hin zum zweiatomigen Molekül besitzen Systeme bestehend aus Selen und Tellur interessante Eigenschaften. Der Festkörper und Tellurselenidschichten zeigen halbmetallisches Verhalten, das in weiten Bereichen variiert werden kann. Durch Veränderung der Tellurkonzentration in der Legierung können beispielsweise deren Widerstand und Lichtempfindlichkeit für breit gefächerte Anwendungen adaptiert werden [50]. Auch die Dicke des Materials und dessen Struktur, die vor allem durch den Herstellungsprozess bestimmt werden, haben einen großen Einfluss beispielsweise auf die Photoaktivität besonders von dünnen Filmen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden dünne Schichten dieses Verbindungshalbleiters von Yoshikawa *et al.* im Hinblick der Verbesserung ihres Einsatzes als photoleitfähiges Material in flüssigkristallbasierten so genannten Lichtventilen (engl. *liquid crystal light valve*: LCLV) eingehend untersucht [51].

Neben der Herstellung durch Abscheidung aus dem Gleichgewichtsdampf, mit Hilfe von Molekularstrahltechniken oder durch chemischen Transport spielen Darstellungsmethoden für Chalkogen- sowie Chalkogenidschichten und -quanteninseln mittels chemischer Gasphasenabscheidung aus geeigneten metallorganischen Verbindungen (engl. *metal organic chemical vapour deposition*: MOCVD) eine wichtige Rolle [52]. Vor diesem Hintergrund führten Pappalardo und Coautoren *ab initio*-Berechnungen durch und verglichen die theoretischen Werte für die Bindungslänge zwischen den schweren Atomen im zweiatomigen TeSe und im MOCVD-Edukt Bis(phenyltellur)selenid miteinander [53].

Verlässt man den Bereich der Verbindungshalbleiterschichten und geht zu kleineren Aggregaten über, ändern sich mit abnehmender Größe die Bindungsverhältnisse und damit die elektronischen Eigenschaften des Materials. Im Grenzfall sind sie aus nur zwei Atomen aufgebaut und die Bänderstruktur, die die photoelektrische Charakteristik des Festkörpers erklärt, geht für homo- und heteroatomare Gruppe 16-16-Verbindungen in die dem Sauerstoffbiradikal analoge Molekülorbitalstruktur über [54]. Diese interessanten elektronischen Verhältnisse begründen die enorme Forschungsaktivität am leichtesten der Interchalkogenverbindungen, der neben der weit verbreiteten Anwendung in chemischen Synthesen [55] auch zur Entwicklung von Sauerstoff-LASERn führte [56]. Abbildung 4.1 illustriert die Lage der Potentialkurven der fünf energieärmsten elektronischen Zustände im

Sauerstoffmolekül. Dem elektronischen Grundniveau, einem Triplettzustand $^3\Sigma_g^-$, folgen die metastabilen Singulett-niveaus $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$. Diesen drei elektronischen Zuständen ist ein sehr ähnlicher O-O-Gleichgewichtsabstand r_e gemein. Energetisch höher liegen zwei weitere Triplett-niveaus mit ungerader Gesamtparität, von denen das energieärmere $^3\Sigma_u^-$ in zwei Grundzustandssauerstoffatome (3P) dissoziiert. Bei der Dissoziation aus dem höherenergetischen $^3\Sigma_u^-$ entstehen ein Sauerstoffatom im elektronischen Grundzustand und eins im ersten angeregten 1D Zustand.

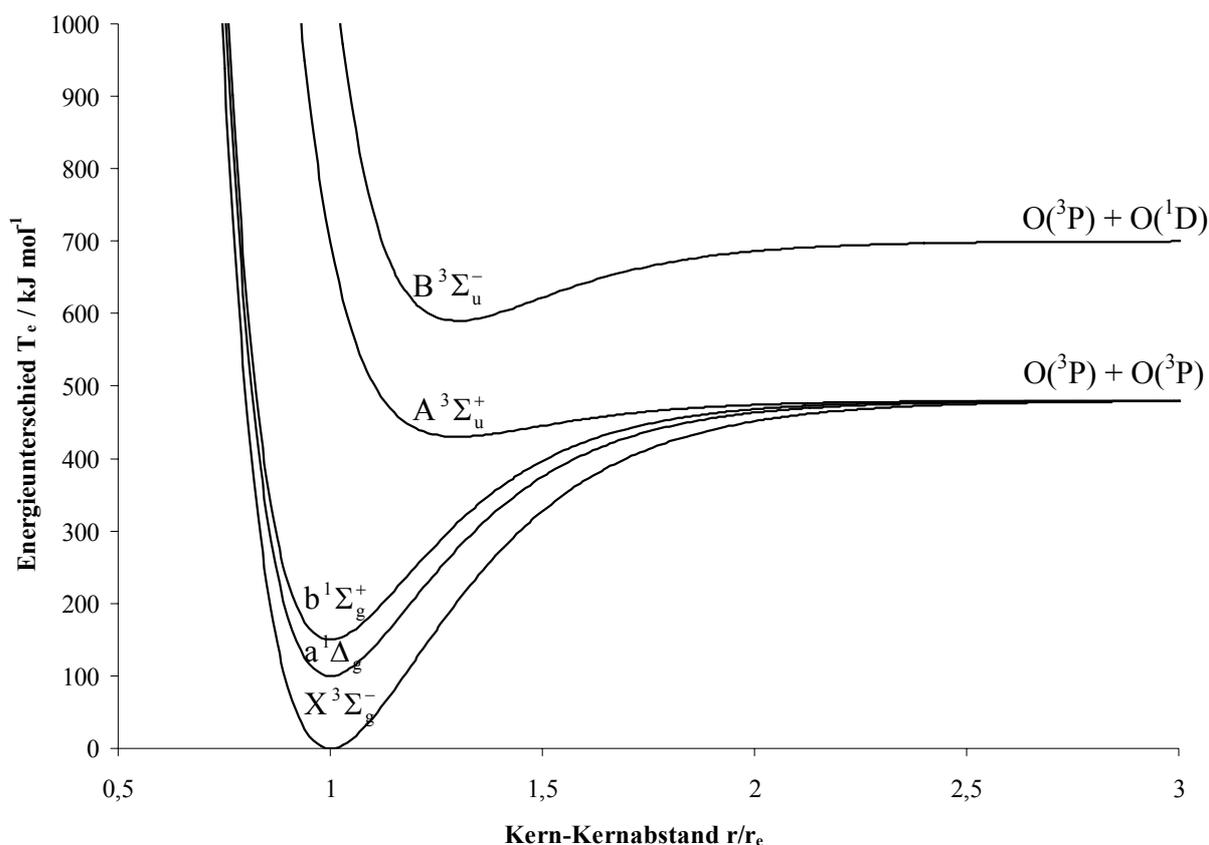


Abbildung 4.1 Potentialkurven der untersten fünf elektronischen Zustände im Sauerstoffbiradikal

Üblicherweise werden die Niveaus, die zur Konfiguration des elektronischen Grundzustandes gehören, mit einem X bezeichnet und dahinter durch die entsprechende Termsymbolik genauer spezifiziert. Demnach erhalten die darüber liegenden Terme die Großbuchstaben A, B, C, ... in energetischer Reihenfolge, solange ihre Spinmultiplizität mit derjenigen des Grundzustandes übereinstimmt. Die anderen elektronisch angeregten Zustände werden mit Kleinbuchstaben a, b, c, ... steigender Energie folgend bezeichnet. Historisch begründete Ausnahmen wurden von Herzberg zusammengefasst [54].

Betrachtet man die elektronische Struktur der höheren Homologe der Gruppe 16-16-Verbindungen, ändert sich das für Sauerstoff beschriebene Schema nur quantitativ. Die energiereicheren Triplettzustände sinken etwas in der Energie, das zweithöchste Singulettniveau $b^1\Sigma_g^+$ liegt etwas höher mit steigender Anzahl an höherperiodischen Atomen. Bis einschließlich dem Ditellurmolekül bleibt die in Abbildung 4.1 gezeigte Abfolge der elektronischen Niveaus jedoch qualitativ erhalten. Der auffälligste Unterschied zwischen den elektronischen Termstrukturen der einzelnen Verbindungen ist eine mit steigender Anzahl an höherperiodischen Atomen größer werdende Aufspaltung des Grundzustandes: Das $X^3\Sigma_g^-$ -Niveau spaltet in einen nicht entarteten Grundterm $X0^+$ und einen zweifach entarteten $X1^\pm$ -Zustand auf. Zur Unterscheidung dieser beiden Terme, die beide eine $^3\Sigma_g^-$ -Konfiguration besitzen, verwendet man eine Symbolik $X\Omega^\pm$, in der dem Symbol X der Betrag der Projektionsquantenzahl Ω sowie deren Vorzeichen als Index rechts oben am Symbol nachgestellt sind. Die Quantenzahl Ω wird auf den folgenden Seiten noch näher erörtert.

Tabelle 4.1
Grundniveaufspaltung $\Delta\tilde{\nu}_{X1-X0}$ ^a der homologen
Gruppe 16-16-Verbindungen

Molekül	$\Delta\tilde{\nu}_{X1-X0}$ /cm ⁻¹	Literatur
O ₂	3,9610834(3)	[57]
SO	10,559(10)	[57]
S ₂	23,531 ^b	[58]
SeO	168,13 ^b	[59]
SeS	196,8(20)	[60]
Se ₂	513	[61]
TeO	789(10)	[62]
TeS	829(5)	[62]
TeSe	1233,49	[63]
Te ₂	1974,970	[64]

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b berechnet aus den effektiven Spin-Spin-Wechselwirkungskonstanten λ laut [57]

Die Energieunterschiede zwischen dem $X0^+$ -Term und dem $X1^\pm$ -Niveau für die zweiatomigen Chalkogenverbindungen, die in Tabelle 4.1 auf der Wellenzahlkala $\Delta\tilde{\nu}_{X1-X0}$ zusammengestellt wurden, sind Ergebnisse von mikro- [57] und millimeterwellenspektroskopischen Untersuchungen [58], der Elektronenspinresonanzspektroskopie [59] sowie von rotationsaufgelösten UV/vis-LASER-induzierten Fluoreszenz(LIF)- [60, 61, 64] als auch nahinfraroten Chemolumineszenzexperimenten [62, 63].

Die Grundniveaufspaltung lässt sich mit der Kopplung der in den zweiatomigen Molekülen auftretenden Elektronenspin-, Elektronenbahn- und Rotationsdrehimpulsen verstehen. Der Gesamtbahndrehimpuls L des Moleküls ist im elektronischen Grundzustand null, da die beiden ungepaarten Elektronen zwei unterschiedliche, antibindende π^* -Orbitale besetzen. So entspricht die Projektion Λ des Gesamtbahndrehimpulses auf die Molekülachse ebenfalls null und leistet damit keinen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls der Interchalkogenverbindungen im elektronischen Grundzustand. Unter Vernachlässigung des schwachen Einflusses des Kernspins I , der nur für Chalkogenisotope mit ungerader Massenzahl ungleich null ist, muss daher nur die Wechselwirkung des Gesamtelektronenspins S bei dessen Projektion Ω auf die Molekülachse mit dem Molekülbahndrehimpuls O (also der reinen Rotation der Atome um den molekularen Massenschwerpunkt) berücksichtigt werden, um den Gesamtdrehimpuls des Moleküls J zu beschreiben. Für die leichteste der Gruppe 16-16-Verbindungen lässt sich die Kopplung dieser Momente befriedigend mit Hilfe des Hund'schen Grenzfalls (b) [65, 54] formulieren. Doch schon für das biradikalische Schwefelmonoxid erreichte Veseth unter Anwendung des Hund'schen Kopplungsschemas (c) eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [66]. Auch die elektronische Grundniveaufstruktur der schwereren Homologe ist über den Kopplungsfall (c), der in Abbildung 4.2 illustriert wird, sehr gut beschrieben. Für die zweiatomigen Interchalkogenverbindungen im elektronischen Grundzustand ist der Gesamtelektronenspin $S = 1$. Für die schwereren Homologe ist dessen Kopplung mit der molekularen Achse am stärksten. Die resultierende Projektion Ω des Gesamtelektronenspins kann die Werte $+1$, 0 und -1 annehmen und addiert sich vektoriell mit dem molekularen Drehimpuls O zum Gesamtdrehimpuls J des Moleküls. Dieser Formalismus führt zu einem Basissatz an Eigenfunktionen, in dem nur Ω eine gute Quantenzahl darstellt. Da die Energie eines Terms des $^3\Sigma_g^-$ -Zustands nur vom Betrag der Projektionsquantenzahl abhängt, ist das energetisch angehobene Niveau $X1^\pm$ mit $|\Omega| = 1$ zweifach entartet, während der Grundterm $X0^+$ mit $\Omega = 0$

nicht entartet ist. Für den $X1^\pm$ -Zustand existieren keine Niveaus mit $J=0$, da der Gesamtdrehimpuls nicht kleiner als der Betrag der Spinprojektionsquantenzahl werden kann.

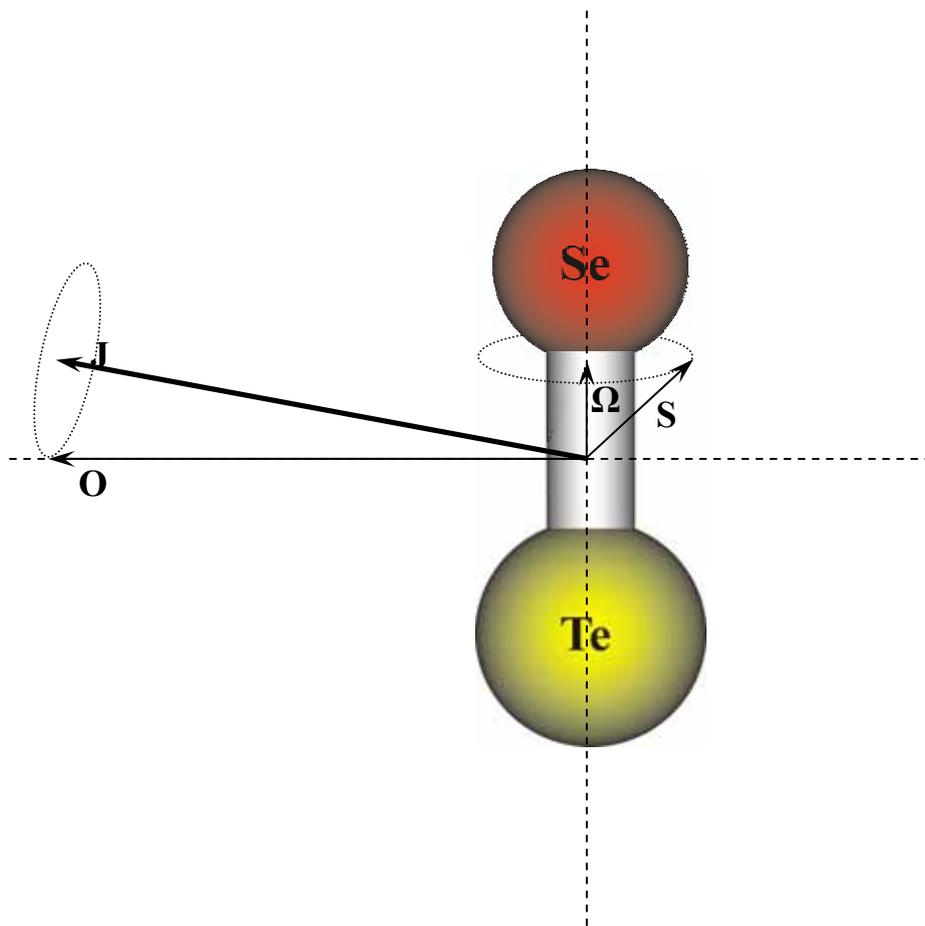


Abbildung 4.2 Illustration der Drehimpulskopplungen eines $^3\Sigma$ -Zustandes dem Hund'schen Grenzfall (c) folgend

In den zweiatomigen Gruppe 16-16-Verbindungen führt die Wechselwirkung der beiden energienahen Niveaus $X0^+$ und $X1^+$ zu einer Verschiebung der Rotationsniveaus, die bei den leichteren Vertretern als so genannte Tripletttaufspaltung im Rotationsspektrum auftritt. Mit zunehmender Anzahl an höherperiodischen Atomen und damit wachsendem Energieunterschied zwischen beiden Zuständen nimmt die Wechselwirkung und damit die Größe dieser Aufspaltung ab.

Auf Grund dieser Termstruktur werden für Interchalkogenverbindungen im elektronischen Grundzustand je ein Rotationsspektrum für $X0^+$ und für $X1^+$ erwartet. Die Spektren sollten aufgrund der wenig unterschiedlichen molekularen Parameter für beide Zustände im selben Frequenzbereich liegen oder sich im Grenzfall vollständig überlagern. Im Falle der hochauflösenden Mikrowellenspektroskopie ist nicht auszuschließen, dass die

Spektren von der Wechselwirkung der beiden nahe beieinander liegenden elektronischen Zustände in dem Maße beeinflusst werden, dass dieser Effekt detektiert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher das zweiatomige Molekül TeSe mit Hilfe der LASER-Ablation im Molekularstrahl isoliert, um in dieser kollisionsfreien Umgebung dessen reines Rotationsspektrum durch hochauflösende Fouriertransform mikrowellenspektroskopische Untersuchungen zu studieren. Besonderes Interesse galt dabei dem Auffinden von spektralen Informationen, die Hinweise über die Struktur und Interaktion der Niveaus $X0^+$ und $X1^\pm$ des $^3\Sigma$ -Grundzustandes geben.

4.2 Isolation von TeSe im Molekularstrahl

Für die Präparation von Tellurselenidstäben zur LASER-Verdampfung wurden stöchiometrische Mengen von elementarem Selen und Tellur (Alfa Aesar, 99,96%) in Quarzampullen unter vermindertem Druck versiegelt und bei 800 °C für 24 h erhitzt. Die spröde dunkelgraue Legierung wurde zu einem feinen Pulver vermahlen, mit einer geringen Menge eines auf Acrylsäure basierenden Klebers vermischt und mit Hilfe der in Kapitel 3.3.1.1 beschriebenen Handpresse auf eine Edelstahlseele zu ca. 3 cm-langen Stäben verpresst.

Von den sich in der Verdampfungsquelle drehenden Legierungsstäben wurde mit Licht von Nd:YAG-LASERn ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) Material ablatiert, das mit Neon (Linde, Reinheit 3.5) bei einem Hintergrunddruck von 6 bar koaxial in den Resonator des Mikrowellenspektrometers mit einer Wiederholrate von 20 Hz expandiert wurde.

Bei weiteren Messungen im Labor der *Grupo de Espectroscopía molecular* an der *Universidad de Valladolid* wurde eine ähnliche Einkanalablationsquelle verwendet [67]. Hier wurde der Clusterstrahl mit einer Pulsrate von 5 Hz unter Verwendung der zweiten harmonischen Frequenz eines Nd:YAG-LASERs ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und bei einem Neondruck von 8 bar generiert.

4.3 Flugzeitmassenspektrometrische Analyse des Tellurselenidmolekularstrahls

Mit Hilfe des in Kapitel 3.4 beschriebenen Flugzeitmassenspektrometers konnte die Clusterstrahlkomposition untersucht und die Quellenbedingungen zu Gunsten einer hohen Konzentration an der zu untersuchenden Spezies in Echtzeit optimiert werden.

Abbildung 4.3 b gibt ein Flugzeitmassenspektrum eines Tellurselenidclusterstrahls unter optimierten Bedingungen wieder. Die Signale der ionisierten Atome Se^+ und Te^+ besitzen die typischen Muster der natürlichen Isotopenverteilung der Elemente: $^{74}\text{Se}(0,9\%)$, $^{76}\text{Se}(9,0\%)$, $^{77}\text{Se}(7,6\%)$, $^{78}\text{Se}(23,5\%)$, $^{80}\text{Se}(49,8\%)$ sowie $^{82}\text{Se}(9,2\%)$ beziehungsweise $^{120}\text{Te}(0,1\%)$, $^{122}\text{Te}(2,5\%)$, $^{123}\text{Te}(0,9\%)$, $^{124}\text{Te}(4,6\%)$, $^{125}\text{Te}(7,0\%)$, $^{126}\text{Te}(18,7\%)$, $^{128}\text{Te}(31,8\%)$ und $^{130}\text{Te}(34,5\%)$. Für die diatomaren Ionen $(\text{Se}_2)^+$, $(\text{TeSe})^+$ und $(\text{Te}_2)^+$ geht die Auflösung des Isotopomerenmusters durch die große Anzahl von 36, 48 beziehungsweise 64 isotopomerer Spezies verloren.

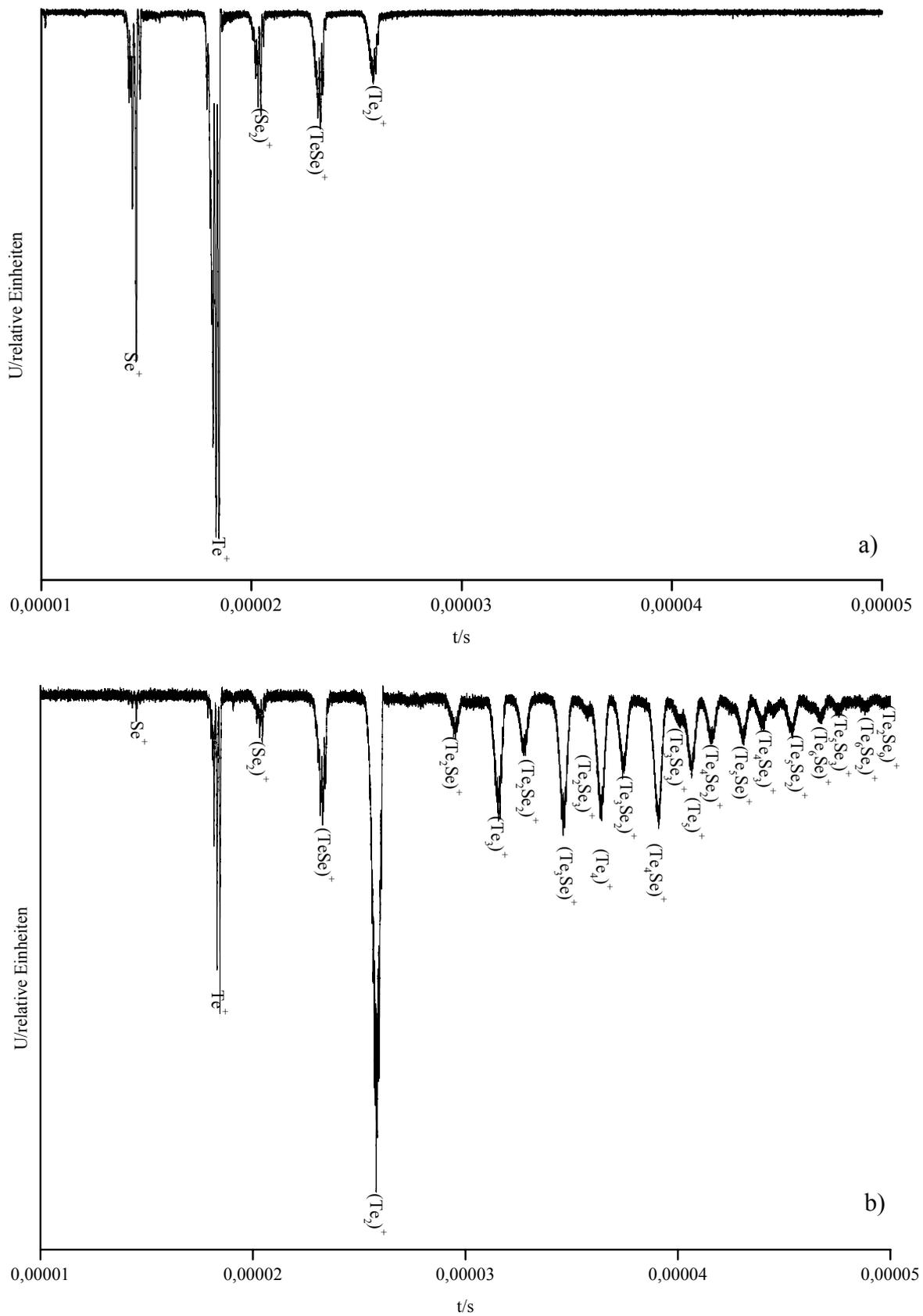
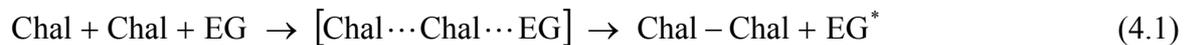


Abbildung 4.3 Flugzeitmassenspektren von LASER-ablatierten Tellurselenidclustern mit unterschiedlichen Trägergasen, a) Helium, b) Neon

Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, haben neben der Quellengeometrie sowie Puls- und Verzögerungsparametern der Experimentsequenz vor allem der Hintergrunddruck und die Art des Trägergases einen großen Einfluss auf die Produktverteilung im Molekularstrahl. Mit Helium als Trägergas werden keine Tellurselenidcluster mit mehr als zwei Atomen für die verwendete Quelle detektiert. Unter Verwendung von Neon unter sonst gleichen Bedingungen können eine ganze Reihe höheratomarer Aggregate nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Clusterbildung als Reaktion, die unter einem Dreiteilchenstoß etwa nach Gleichung (4.1) abläuft, lässt sich erklären, dass von einem schwereren Neonatom (EG) die Energie, die bei der Bildung einer Chalkogen-Chalkogenbindung (Chal-Chal) frei wird, effektiver in Form von Translationsenergie $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ abgeführt werden kann als von einem Heliumteilchen (EG).



Das Massenspektrum zeigt, dass der Tellurselenidmolekularstrahl, wie er zur Aufnahme von Rotationsspektren verwendet wurde, eine hohe Konzentration an Te_x -Spezies aufweist. Von $x = 1$ bis $x = 5$ wurden alle reinen Tellurcluster im Strahl mit stets hoher Intensität nachgewiesen. Allerdings fehlen die Nachweise von höheratomaren Clustern, die in den massenspektrometrischen Untersuchungen von LASER-ablatiertem Tellur von Herwig *et al.* sowie von Alberti, Šedo und Havel beschrieben werden [17, 68].

Nur zwei Signale konnten reinen Selenaggregaten zugeordnet werden. Das atomare Ion und die zweiatomige Spezies zeigen mittelstarke Signale im Massenspektrum. Die in anderen Experimenten den durch LASER-Verdampfung erzeugten reinen Selenclusterstrahl dominierenden ringförmigen Spezies mit 5, 6, 7 und 8 Atomen sowie die charakteristischen schwachen Signale der 9- bis 13-atomigen Cluster [31] konnten hier nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

Auch die Zusammensetzungen der gemischten Cluster werden durch hohe Telluranteile bestimmt. Als einzige selendominierte Spezies sind Te_2Se_3 und Te_2Se_9 im Massenspektrum als wenig intensive Signale zu identifizieren. Es konnte beobachtet werden, dass mit zunehmendem Metallcharakter der Substanz die LASER-Verdampfung effektiver wird. Daneben kann davon ausgegangen werden, dass die tellurreichen Spezies geringere Ionisierungspotentiale besitzen und im Massenspektrum daher leichter zugänglich sind.

4.4 Rotationsspektroskopische Untersuchung von TeSe

Die im vorangegangenen Kapitel angesprochene bessere Impuls- und damit Energieübertragung der schweren Edelgase spiegeln sich auch im Mikrowellenexperiment wider. Die adiabatische Abkühlung der Moleküle durch die Überschall-expansion liefert bei Verwendung von Helium höhere Rotationstemperaturen und damit geringere Intensitäten der Rotationsübergänge im Molekularstrahlmikrowellenexperiment als beim Einsatz von Neon. Dies ist in der Gegenüberstellung der beiden Spektren in Abbildung 4.4 zu erkennen. Außerdem nimmt die Doppleraufspaltung in den Spektren mit höherer Geschwindigkeit der Teilchen im Molekularstrahl ($\approx 1000 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ für Helium, $\approx 700 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ für Neon) zu, so dass sich die beiden Dopplerkomponenten eines Übergangs bereits in den Flanken des auf die Mittenfrequenz abgestimmten Resonatormodus befinden. Gerade im hochfrequenten Bereich führt das zu Einbußen in der Empfindlichkeit, da die Doppleraufspaltung der Frequenz proportional ist. Daher wurde in den rotationsspektroskopischen Untersuchungen Neon als Trägergas verwendet.

In Valladolid wurden Rotationsübergänge des Tellurselenids im elektronischen Grundzustand $X0^+$ im Bereich zwischen 7,2 und 19,4 GHz aufgenommen. Die dort ermittelten Übergangsfrequenzen besitzen Unsicherheiten von maximal 3 kHz. Bei Verwendung eines Frequenzverdopplers für Frequenzen oberhalb von 18 GHz zur Ermittlung der $J+1 \leftarrow J = 5 \leftarrow 4$ -Übergänge liegen sie unter 6 kHz. Aufgrund des ausgedehnten Frequenzbereichs, den das Fouriertransform Mikrowellenspektrometer in Hannover abdeckt, konnten die rotationsspektroskopischen Untersuchungen auf die Übergänge $J+1 \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ (3,6 GHz), $6 \leftarrow 5$ und $7 \leftarrow 6$ (26,4 GHz) ausgedehnt sowie durch weitere Messungen im schon untersuchten Frequenzintervall ergänzt werden. Die Frequenzgenauigkeit der Rotationslinien in Hannover beträgt 1 kHz oder besser, die nur bei Messungen mit reduziertem Signal-zu-Rausch-Verhältnis maximal verdoppelt ist. Die abgeschätzten experimentellen Fehler wurden im Rahmen des im Folgenden beschriebenen Auswertungsverfahrens zur Gewichtung der Messwerte herangezogen.

Die Ergebnisse der in Hannover und in Valladolid durchgeführten Experimente sind in den Tabellen A.1 und A.4 zusammengefasst. Die Übergänge liegen in den Frequenzbereichen, die mit Hilfe der aus *ab initio*-Berechnungen (CCSD-T) stammenden Bindungslängen (Toleranz von 1%) vorhergesagt werden konnten.

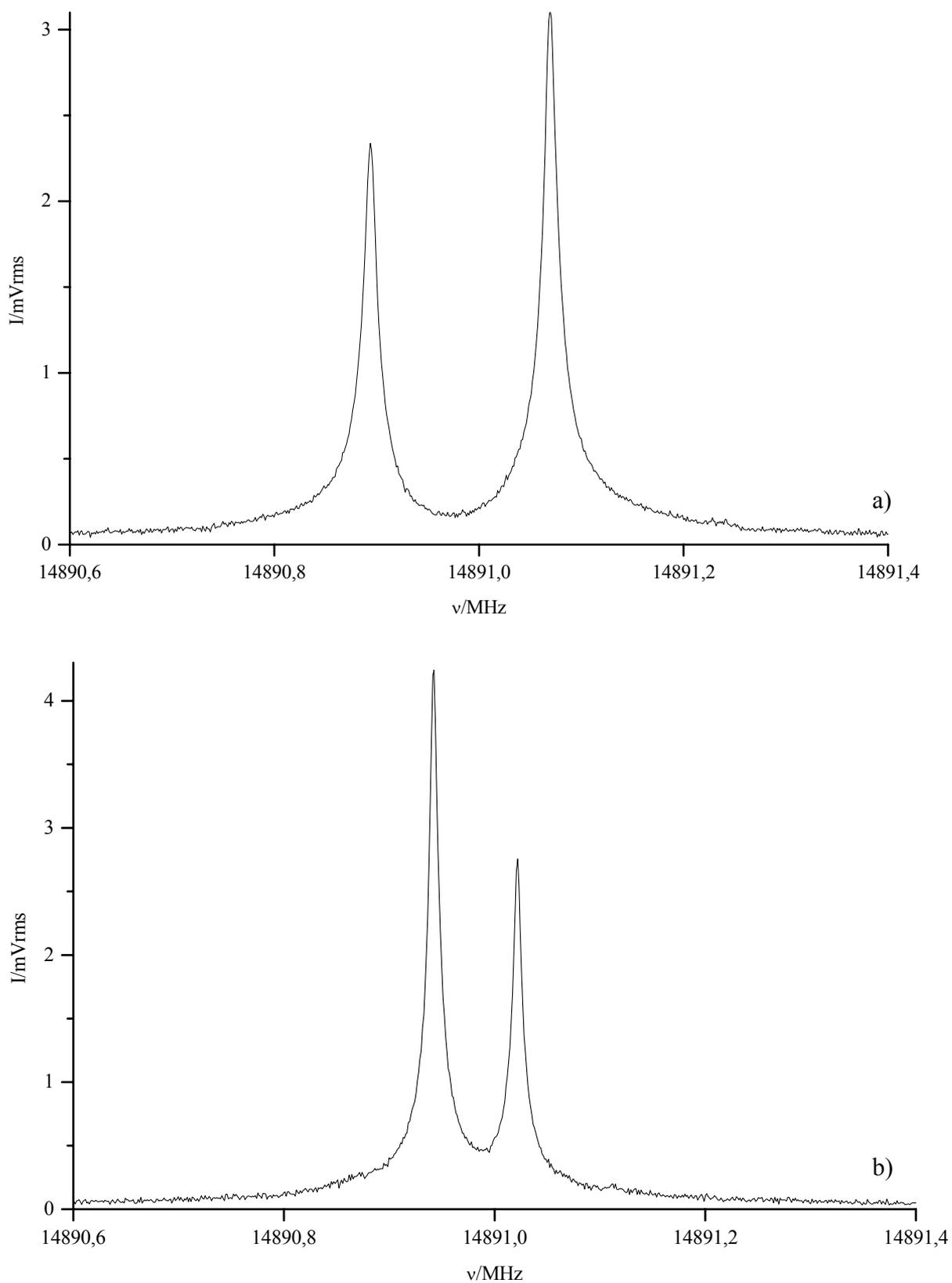


Abbildung 4.4 Fouriertransform Mikrowellenspektrum des $J+1 \leftarrow J = 4 \leftarrow 3$ Übergangs von $^{130}\text{Te}^{78}\text{Se}$ im Vibrationsgrundzustand mit unterschiedlichen Trägergasen, a) Helium, b) Neon

350 Rotationsübergänge konnten gemessen und 43 von insgesamt 48 Isotopomeren im elektronischen Grundzustand in sieben verschiedenen Schwingungszuständen zugeordnet werden. Die Abhängigkeit der Signalintensität von der natürlichen Häufigkeit der einzelnen Isotopomere und die Hyperfeinstrukturen einiger TeSe-Spezies, die aus der Spin-Rotations-Kopplung resultieren, erleichterten die Zuordnung der gemessenen Übergänge maßgeblich.

4.5 Analyse der rotationsspektroskopischen Daten

4.5.1 Dunham-Anpassung

Die experimentellen Daten enthalten Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand wie auch verschiedener angeregter Vibrationsniveaus. An diese kann der Ansatz nach Dunham zur Beschreibung eines nichtstarrten Rotors angepasst werden [69]. Das Dunham-Potential zur Beschreibung eines schwingenden und rotierenden zweiatomigen Moleküls resultiert nach Lösen der Schrödingergleichung in Beziehung (4.2) für die Energie auf der Frequenzskala $\nu_{J+1 \leftarrow J}^\alpha$ des reinen Rotationsübergangs $J+1 \leftarrow J$ von Isotopomer α . Sie ist eine Summe über Terme, welche mit den so genannten Dunham-Parametern $Y_{\ell,m}^\alpha$ als Proportionalitätskonstanten die Abhängigkeit von den Rotations- und Schwingungsquantenzahlen J beziehungsweise v enthalten.

$$\nu_{J+1 \leftarrow J}^\alpha = \sum_{\ell,m} Y_{\ell,m}^\alpha \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^\ell \left[[(J+1)(J+2)]^m - [J(J+1)]^m \right] \quad (4.2)$$

Zunächst können die Dunham-Parameter dieser Gleichung für alle zu betrachtenden Isotopomere separat an deren experimentelle Daten angepasst werden, jedoch sind die jeweiligen Dunham-Konstanten der einzelnen Spezies nicht voneinander unabhängig. In erster Näherung ergibt sich Beziehung (4.3) mit der reduzierten Masse μ als einfacher semiklassischer Massenskalierungsansatz [70].

$$Y_{\ell,m}^\alpha = Y_{\ell,m}^{\alpha'} \cdot \left(\frac{\mu_{\alpha'}}{\mu_\alpha} \right)^{m+\frac{\ell}{2}} \quad (4.3)$$

Berücksichtigt man die Grenzen der Born-Oppenheimer-Näherung, lässt sich Ansatz (4.3) um den additiven Term $T_{\ell,m}^\alpha$ erweitern [67], der in der von LeRoy vorgeschlagenen

Form (4.5) die Isotopenmassenverhältnisse $\frac{M_{\text{Se}}^{\alpha'}}{M_{\text{Se}}^\alpha}$ und $\frac{M_{\text{Te}}^{\alpha'}}{M_{\text{Te}}^\alpha}$ der beliebigen Isotopomeren α

und α' sowie die so genannten Born-Oppenheimer-Korrekturparameter (*Born-Oppenheimer breakdown*: BOB) $\delta_{\ell,m}^{\text{Te}}$ und $\delta_{\ell,m}^{\text{Se}}$ für beide Elemente enthält [71].

$$Y_{\ell,m}^{\alpha} = [Y_{\ell,m}^{\alpha'} + T_{\ell,m}^{\alpha}] \left(\frac{\mu_{\alpha'}}{\mu_{\alpha}} \right)^{m+\frac{\ell}{2}} \quad (4.4)$$

$$T_{\ell,m}^{\alpha} = \left(1 - \frac{M_{\text{Se}}^{\alpha'}}{M_{\text{Se}}^{\alpha}} \right) \cdot \delta_{\ell,m}^{\text{Se}} + \left(1 - \frac{M_{\text{Te}}^{\alpha'}}{M_{\text{Te}}^{\alpha}} \right) \cdot \delta_{\ell,m}^{\text{Te}} \quad (4.5)$$

Der Ursprung dieser Korrekturparameter liegt in der für leichte Atome gegenüber der Elektronenbewegung nicht mehr zu vernachlässigenden Kernbewegung, so dass der Massenskalierungsansatz erweitert werden muss. Je leichter ein Atom ist, desto weniger trifft die Born-Oppenheimer-Näherung, die diese Bewegung vernachlässigt, zu und dementsprechend größer sind die BOBs. Außerdem manifestieren sich wie unten ausgeführt in den Born-Oppenheimer-Korrekturparametern zusätzlich die Beiträge weiterer Effekte, die an anderer Stelle der Anpassung keine Berücksichtigung finden.

Der mit der Massenskalierung (4.4) kombinierte Dunham-Ansatz (4.2) ermöglicht die Analyse eines gesamten multiisotopomeren Datensatzes durch Anpassung einer einzigen Parametergleichung (4.6) [71]. Hierbei werden nur für das gewählte Referenzisotopomer, das mit $\alpha = 1$ bezeichnet ist, ein Satz Dunham-Koeffizienten $Y_{\ell,m}^{\alpha=1}$, aus denen die Konstanten für die anderen Spezies nach (4.4) folgen, und die Born-Oppenheimer-Korrekturparameter $\delta_{\ell,m}^{\text{Te}}$ und $\delta_{\ell,m}^{\text{Se}}$ angepasst.

$$\begin{aligned} v_{J+1 \leftarrow J}^{\alpha} = & \sum_{\ell,m} Y_{\ell,m}^{\alpha=1} \cdot \left(\frac{\mu_{\alpha=1}}{\mu_{\alpha}} \right)^{m+\frac{\ell}{2}} \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^{\ell} \left[[(J+1)(J+2)]^m - [J(J+1)]^m \right] \\ & + \sum_{\ell,m} \left[\left(1 - \frac{M_{\text{Se}}^{\alpha=1}}{M_{\text{Se}}^{\alpha}} \right) \cdot \delta_{\ell,m}^{\text{Se}} + \left(1 - \frac{M_{\text{Te}}^{\alpha=1}}{M_{\text{Te}}^{\alpha}} \right) \cdot \delta_{\ell,m}^{\text{Te}} \right] \cdot \left(\frac{\mu_{\alpha=1}}{\mu_{\alpha}} \right)^{m+\frac{\ell}{2}} \\ & \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^{\ell} \left[[(J+1)(J+2)]^m - [J(J+1)]^m \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

Das Anpassungsprogramm DParFit 3.1 von Robert J. LeRoy [72] vereinigt diesen Ansatz in einer gewichteten Anpassungsroutine nach der Methode der kleinsten mittleren Abweichungsquadrate und wurde zur Auswertung des Datensatzes herangezogen. Es berücksichtigt allerdings keine Kernmomentwechselwirkungen. Daher wurden für die 16 Isotopomere, deren Rotationsspektren eine magnetische Spin-Rotations-Hyperfeinstruktur zeigen, die hypothetischen, nicht aufgespalteten Zentralfrequenzen mit Hilfe der Gleichungen (4.20) und (4.21) ermittelt. Die nun insgesamt 279 Rotationsübergänge von 43 Isotopomeren,

die in der Dunham-Anpassung verwendet wurden, sind in Tabelle A.1 des Anhangs zusammengefasst.

Essentiell war die Anpassung des ersten Born-Oppenheimer-Korrekturparameters beider Elemente, um eine Abweichung der Auswertung, das heißt die Wurzel aus der Summe der gemittelten Abweichungsquadrate (mittl. Abweichung) in der Größenordnung der experimentellen Genauigkeit zu erhalten. Die Anpassung der fünf Dunham-Konstanten $Y_{0,1}^{\alpha=1}$, $Y_{1,1}^{\alpha=1}$, $Y_{2,1}^{\alpha=1}$, $Y_{3,1}^{\alpha=1}$ und $Y_{0,2}^{\alpha=1}$ für das Referenzisotopomer $^{130}\text{Te}^{80}\text{Se}$ sowie der referenzisotopomerenabhängigen zwei BOBs $\delta_{0,1}^{\text{Te}}$ und $\delta_{0,1}^{\text{Se}}$ liefert einen mittleren Fehler von 1,45 kHz. Über die Beziehung (4.7), in der m_e die elektronische Ruhemasse angibt, können die gleichwohl referenzisotopomerenabhängigen Born-Oppenheimer-Korrekturparameter $\delta_{0,1}^{\text{Te}}$ und $\delta_{0,1}^{\text{Se}}$ leicht in die isotonenunabhängigen Konstanten nach Watson $\Delta_{0,1}^{\text{Te}}$ und $\Delta_{0,1}^{\text{Se}}$ umgerechnet werden [73], die einen direkten Vergleich mit den Born-Oppenheimer-Korrekturtermen anderer zweiatomiger Moleküle erlauben.

$$\Delta_{\ell,m}^i = -\delta_{\ell,m}^i \frac{M_i^{\alpha=1}}{m_e \left(Y_{\ell,m}^{\alpha=1} + \delta_{\ell,m}^{\text{Se}} + \delta_{\ell,m}^{\text{Te}} \right)} \quad (4.7)$$

Die durch die Anpassung ermittelten fünf Dunham-Koeffizienten und die sich daraus nach Gleichung (4.4) ergebenden Daten anderer Isotopomere können in guter Näherung den jeweiligen Rotationskonstanten B_e^α , den Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten $-\alpha_e^\alpha$, γ_e^α , ε_e^α und der quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstante $-D_e^\alpha$ in Gleichung (4.8) gleichgesetzt werden, wenn $B_e \ll \omega_e$ gilt [69], wie es hier der Fall ist. Für die Rotationsvibrationsenergien der Isotopomere α des Tellurselenids folgt dann:

$$E_{v,J}^\alpha = E_v^\alpha + h \cdot \left[\underbrace{B_e^\alpha - \alpha_e^\alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e^\alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \varepsilon_e^\alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)^3}_{B_v^\alpha} - D_e^\alpha J(J+1) \right] J(J+1) \quad (4.8)$$

Die drei ersten Summanden des Ausdrucks in eckigen Klammern ergeben die Rotationskonstanten B_v^α für das Isotopomer α im Vibrationszustand v .

Über den ersten Dunham-Parameter $Y_{0,1}^\alpha$ kann mittels Gleichung (4.9) der Gleichgewichtsabstand r_e^α , das heißt der Kernabstand am Minimum der Potentialkurve, für die einzelnen Isotopomere berechnet werden.

$$\begin{aligned} r_e^\alpha &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_\alpha Y_{0,1}^\alpha}} \\ &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_\alpha B_e^\alpha}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Dunham-Parameter $Y_{1,0}$ und $Y_{2,0}$, die in etwa der harmonischen Schwingungsfrequenz beziehungsweise der ersten Anharmonizitätskonstante entsprechen [69], können mit reinen Rotationsübergängen nicht direkt angepasst werden. Gleichwohl ist ihre Abschätzung mit den von Pekeris 1934 [74] entwickelten Beziehungen, denen die Gültigkeit des Morse-Potentials zu Grunde liegt, über die Gleichungen (4.10) und (4.11) möglich:

$$Y_{1,0}^\alpha \cong 2 \sqrt{\frac{Y_{0,1}^{\alpha 3}}{-Y_{0,2}^\alpha}} \quad (4.10)$$

$$Y_{2,0}^\alpha \cong \left(\frac{-Y_{1,1}^\alpha}{3 \cdot \sqrt{-Y_{0,2}^\alpha}} + \sqrt{Y_{0,1}^\alpha} \right)^2 \quad (4.11)$$

Die Tabellen A.2 und A.3 des Anhangs fassen die Ergebnisse der Analysen aus diesem Abschnitt zusammen.

4.5.2 Morse-Potential

Die Vereinfachungen, die zur semiklassischen Massenskalierung erster Ordnung (4.3) führen, beinhalten die Annahme, dass alle isotopomeren Spezies des Tellurselenids derselben Potentialfunktion folgen. Ein gebräuchlicher Ansatz zur Beschreibung des Potentials eines zweiatomigen Systems in Abhängigkeit des Bindungsabstandes r ist derjenige nach Philip M. Morse [75]. Das Dunham-Potential geht in das Morse-Potential (4.12), welches die Morse-

Dissoziationsenergie D und Morse-Parameter a enthält, für den Fall über, dass für $\ell > 2$ die Schwingungsparameter mit $Y_{\ell,0} = 0$ werden.

$$V(r) = D \cdot \left[1 - e^{-a \left(\frac{r-r_{\text{eq}}}{r_{\text{eq}}} \right)} \right]^2 \quad (4.12)$$

Bestimmt man mit Hilfe von Gleichung (4.13) die von Ross *et al.* eingeführten, von der Wahl eines Referenzisotopomeren unabhängigen Koeffizienten $U_{\ell,m}$ für das Tellurselenid [76], die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind, ist es möglich das für das System TeSe geltende Morse-Potential über die Gleichungen (4.14), (4.15) und (4.16) zu bestimmen.

$$U_{\ell,m} = (\mu^{\alpha=1})^{m+\frac{\ell}{2}} \cdot [Y_{\ell,m}^{\alpha=1} + \delta_{\ell,m}^{\text{Te}} + \delta_{\ell,m}^{\text{Se}}] \quad (4.13)$$

Tabelle 4.2
Referenzisotopomerenunabhängige
molekulare Konstanten $U_{\ell,m}$ ^a für TeSe

$U_{0,1} / \text{amu} \cdot \text{MHz}$	90812,6656(10)
$U_{1,1} / \text{amu}^{1,5} \cdot \text{MHz}$	-1862,9220(28)
$U_{2,1} / \text{amu}^2 \cdot \text{MHz}$	-11,6578(96)
$U_{3,1} / \text{amu}^{2,5} \cdot \text{kHz}$	-809(79)
$U_{0,2} / \text{amu}^2 \cdot \text{kHz}$	-686,9(10)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Für die Berechnung der isotopomerenunabhängigen Morse-Dissoziationsenergie und Morse-Parameters gilt dann:

$$\begin{aligned} D &\cong \frac{h \cdot U_{1,0}^2}{4 \cdot (-U_{2,0})} \\ &= \frac{h \cdot \mu^{\alpha=1} \cdot Y_{1,0}^{\alpha=1^2}}{4 \cdot \mu^{\alpha=1} \cdot (-Y_{2,0}^{\alpha=1})} \\ &= \frac{h \cdot Y_{1,0}^{\alpha=1^2}}{4 \cdot (-Y_{2,0}^{\alpha=1})} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
 a &= \sqrt{\frac{-U_{2,0}}{U_{0,1}}} \\
 &= \sqrt{\frac{\mu^{\alpha=1} \cdot (-Y_{2,0}^{\alpha=1})}{\mu^{\alpha=1} \cdot [Y_{0,1}^{\alpha=1} + \delta_{0,1}^{\text{Te}} + \delta_{0,1}^{\text{Se}}]}} \\
 &= \sqrt{\frac{-Y_{2,0}^{\alpha=1}}{Y_{0,1}^{\alpha=1} + \delta_{0,1}^{\text{Te}} + \delta_{0,1}^{\text{Se}}}}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Des Weiteren kann entsprechend Gleichung (4.9) der Born-Oppenheimer-korrigierte Gleichgewichtsabstand r_{eq} am Minimum der für alle Isotopomeren gültigen Potentialkurve berechnet werden.

$$r_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 U_{0,1}}} \tag{4.16}$$

Abbildung 4.5 zeigt das isotopomerenunabhängige Morse-Potential des zweiatomigen Tellurselenids und fasst die Morse-Parameter für das System zusammen.

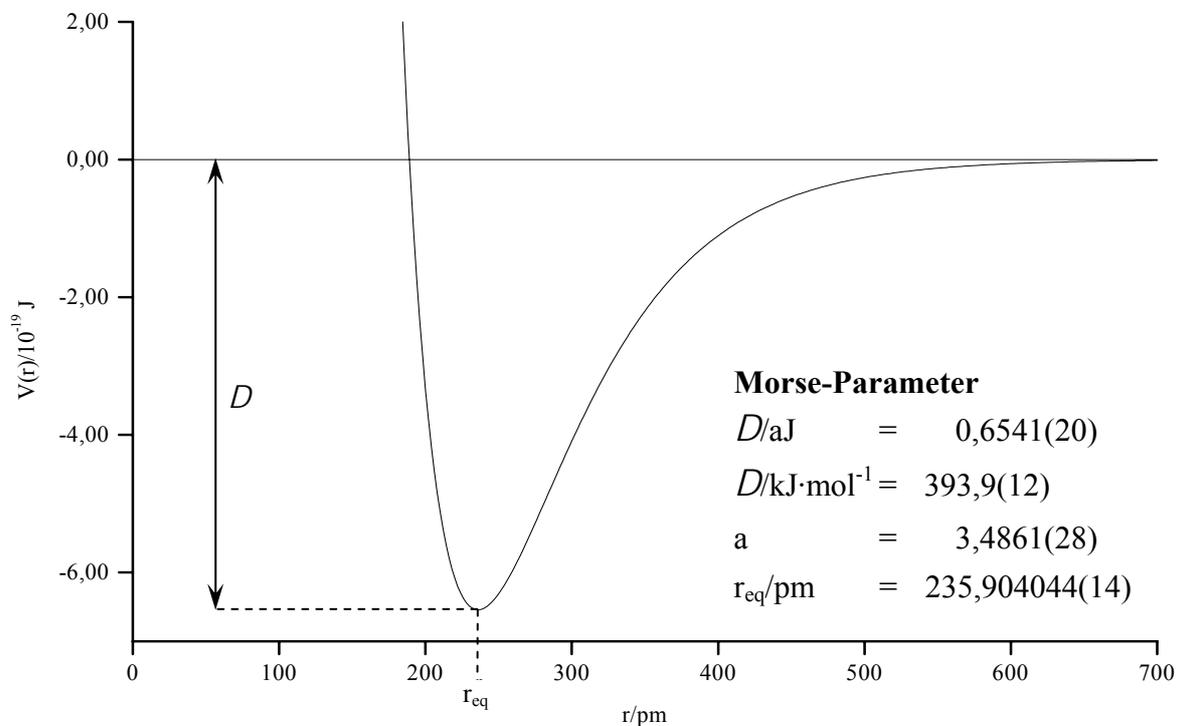


Abbildung 4.5 Grafische Darstellung des isotopomerenunabhängigen Morse-Potentials für Tellurselenid

4.5.3 Analyse der Hyperfeinstruktur

Die Rotationsübergänge isotopomerer Spezies, die Atome mit ungerader Nukleonenzahl besitzen, zeigen eine Hyperfeinstruktur aufgrund der magnetischen Kopplung des Kernspins an die Gesamttrotation des Moleküls. Die Isotope ^{77}Se , ^{123}Te und ^{125}Te besitzen jeweils einen Kernspin von $\frac{1}{2}$. Das damit verbundene Kernspinmoment \mathbf{I}_i des Kerns i koppelt entsprechend Gleichung (4.17) vektoriell an den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Moleküls.

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}_i \quad (4.17)$$

Die beiden Spezies $^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$ und $^{123}\text{Te}^{77}\text{Se}$ beinhalten je zwei Atome mit Kernspins > 0 , so dass sich das Kopplungsschema zu (4.18) erweitert.

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{F}_{\text{Se}} + \mathbf{I}_{\text{Te}} \\ &= \mathbf{J} + \mathbf{I}_{\text{Se}} + \mathbf{I}_{\text{Te}} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Da im vorliegenden Fall der Kernspin maximal $I = \frac{1}{2}$ ist, kann die Vektoraddition \mathbf{F} von \mathbf{I} und \mathbf{J} für einen koppelnden Kern nur zwei Werte annehmen.

$$F = J + I, |J - I| \quad (4.19)$$

Die Rotationsenergien sind daher im Fall eines einzelnen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns in zwei, bei zwei koppelnden Kernen in vier Niveaus aufgespalten. Im Spektrum findet man eine entsprechende Zahl von Komponenten eines Rotationsübergangs. Die beobachteten Aufspaltungen bewegen sich in Größenordnungen von ca. 65 kHz und können daher mit Hilfe der hoch auflösenden Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie erfasst werden. Abbildung 4.6 zeigt das Spektrum des vierfach aufgespaltenen Rotationsübergangs $J+1 \leftarrow J = 4 \leftarrow 3$ des Isotopomers $^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$.

Die Wechselwirkung zwischen dem Kernmoment des Atoms i und der Gesamttrotation für ein lineares Molekül wird von der rotationszustandsunabhängigen magnetischen Spin-Rotations-Kopplungskonstante C_i quantitativ beschrieben. Die Energiedifferenz der intensivsten Übergänge mit $J+1 \leftarrow J$ und $F+1 \leftarrow F$, also $\Delta J = \Delta F$, die in der vorliegenden

Arbeit ausschließlich beobachtet wurden, berechnet sich für die Hyperfeinkomponenten der Signale auf der Frequenzskala zu [77]:

$$\begin{aligned}
 v_{\substack{J+1 \leftarrow J \\ F+1 \leftarrow F}}^{\alpha} &= \sum_{\ell, m} Y_{\ell, m}^{\alpha} \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)^{\ell} \underbrace{\left[[(J+1)(J+2)]^m - [J(J+1)]^m \right]}_{v_{0, J+1 \leftarrow J}^{\alpha}} - C_i \cdot (J+1) + C_i \cdot (F+1) \\
 &= v_{0, J+1 \leftarrow J}^{\alpha} - C_i \cdot (J+1) + C_i \cdot (F+1)
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

und

$$v_{\substack{J+1 \leftarrow J \\ F+1 \leftarrow F}}^{\alpha} = v_{0, J+1 \leftarrow J}^{\alpha} - C_{Te}(F_{Se} + 1) + C_{Te}(F + 1) - C_{Se}(J + 1) + C_{Se}(F_{Se} + 1). \tag{4.21}$$

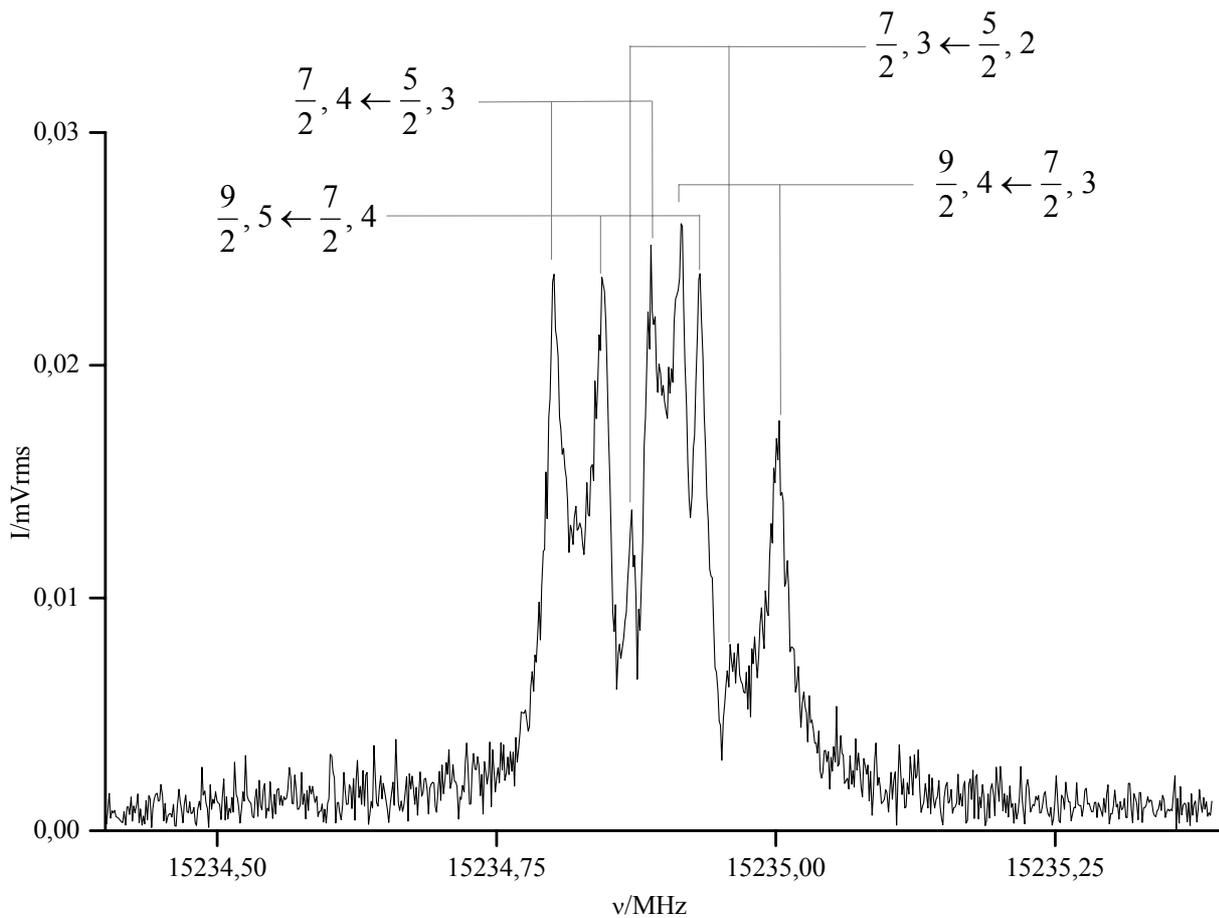


Abbildung 4.6 Kerspin-Rotationskopplungshyperfeinkomponenten $F_{Se}+1, F+1 \leftarrow F_{Se}, F$ des $J+1 \leftarrow J = 4 \leftarrow 3$ Rotationsübergangs von $^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$ im Vibrationsgrundzustand

Die Anpassung der Parameter der Beziehungen (4.20) und (4.21) an die experimentellen Datensätze (Tabelle A.4) der einzelnen Isotopomere erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Anpassungsprogramm SPFIT von H. M. Pickett [78, 79]. Die magnetischen Kernspin-Rotationskopplungskonstanten C_i für die jeweiligen koppelnden Kerne, die Tabelle A.5 des Anhangs zusammenfasst, wurden gemeinsam mit den Rotationskonstanten und den quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstanten ermittelt.

Nach Bestimmung der Kopplungsparameter konnten mit den Gleichungen (4.20) und (4.21) unter Verwendung der in [80] tabellierten theoretischen Übergangsintensitäten die hypothetischen Frequenzen der nicht spin-rotationsaufgespaltenen Übergänge berechnet und der in Abschnitt 4.5.1 ausgeführten Multiisotopomerenanpassung zugeführt werden.

Mittels der bestimmten magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten C_i ist für lineare Systeme die Berechnung der magnetischen Flussdichte $\langle B_J \rangle$ am Kernort des koppelnden Atoms i möglich. So erhält man mit dem magnetischen Kernmoment μ_i des Kerns i , dem Bohr'schen Kernmagneton μ_N und dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ die in Tabelle A.6 des Anhangs A angegebenen Werte für die magnetischen Flussdichten am Ort der magnetisch koppelnden Kerne für die ersten acht Rotationszustände aus Beziehung (4.22).

$$\langle B_J \rangle = \frac{C_i I}{\mu_i \mu_N} \frac{h}{\mu_N} \sqrt{J(J+1)} \quad (4.22)$$

4.6 Diskussion

4.6.1 Dunham-Anpassung

Werden die molekularen Konstanten für die jeweiligen Isotopomere separat an die experimentellen Daten angepasst, erhält man spektrale Standardabweichungen, die mit den angenommenen experimentellen Unsicherheiten konsistent sind. Für die Analyse mittels Dunham-Anpassung wurde von einem geschlossenschaligen elektronischen Zustand ausgegangen. Damit werden spektroskopische Konstanten erhalten, die das Rotationsspektrum des Tellurselenids sehr gut beschreiben. Jedoch gibt es Hinweise, dass sich die untersuchte Spezies tatsächlich im $X0^+$ -Grundniveau des $^3\Sigma$ -Zustandes befindet. Zieht man den Hund'schen Kopplungsfall (c) heran, der für das zweiatomige Tellurselenid gilt, wird deutlich, dass das Verhalten des Biradikals in einem $^3\Sigma$ -Grundzustand dem eines $^1\Sigma$ -Niveaus vergleichbar ist: Der elektronische Bahndrehimpuls ist, wie auch die mit der Molekülrotation koppelnde Projektion Ω des elektronischen Spindrehmoments S gleich null, es treten hier also keine Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen, die die Rotationsniveaus des Moleküls beeinflussen, direkt in Erscheinung. Das Mikrowellenspektrum des TeSe im $X0^+$ -Zustand zeigt zudem keine Zeeman-Aufspaltung im terrestrischen Magnetfeld. Die angepassten Dunham-Parameter $Y_{0,1}$, $Y_{1,1}$, $Y_{2,1}$, $Y_{3,1}$ und $Y_{0,2}$, die davon abgeleiteten Größen $Y_{1,0}$, $Y_{2,0}$ und r_e (Tabelle A.2) sowie die Rotationskonstanten der sieben energieniedrigsten Schwingungszustände $B_0 - B_6$ (Tabelle A.3) für die untersuchten 43 Isotopomere können daher in jedem Fall in sehr guter Näherung so analysiert werden, als ob ein geschlossenschaliger $^1\Sigma$ -Zustand vorliegen würde. Der direkte Vergleich der Dunham-Koeffizienten mit den konventionellen spektroskopischen Konstanten ist aufgrund eines sehr kleinen B_e^2/ω_e^2 -Verhältnisses von ca. $4 \cdot 10^{-8}$ ebenfalls berechtigt [69].

Die Gegenüberstellung in Tabelle 4.3 zeigt, mit welcher deutlich höheren Präzision die Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie die spektroskopischen Konstanten B_0 , $-D_0$ und ω_e , $-\omega_e x_e$ sowie die Gleichgewichtsbindungslänge r_0 im Vibrationsgrundzustand des instabilen Tellurselenids im Vergleich zu LASER-induzierter Fluoreszenzspektroskopie in Edelgasmatrixen [81] und in der Gasphase [82] oder rotationsaufgelöster Infrarotchemilumineszenzuntersuchungen [63] bestimmt werden können.

Die Literaturdaten der Gasphasenexperimente weichen stets weniger als 8 % von den hier ermittelten Werten ab. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Wechselwirkung zwischen der Argonmatrix und dem TeSe ist auch die Übereinstimmung mit den

Schwingungsparametern ω_e und $-\omega_e x_e$, die aus Untersuchungen von TeSe isoliert in tiefkaltem Edelgas resultieren, befriedigend.

Tabelle 4.3

Vergleich der spektroskopischen Konstanten B_0 , $-D_0$ und ω_e , $-\omega_e x_e$ sowie der Gleichgewichtsbindungslänge r_0 einiger TeSe-Isotopomere mit Daten aus der Literatur

Isotopomer	Konstante	Ergebnis ^a	Literatur			diese Arbeit
			Zustand	Methode	Zitat	Ergebnis ^a
¹³⁰ Te ⁸⁰ Se	B_0 /MHz	1832,21(75)	X0	Gasphase	[63]	1832,303158(178)
	$-D_0$ /kHz	-0,300(63)	X0	Gasphase	[63]	-0,28060(41)
	r_0 /pm	236,11(5)	X0	Gasphase	[63]	236,10380(15)
	ω_e /GHz	9384(24)	X0	Gasphase	[63]	9385,0(69)
	$-\omega_e x_e$ /MHz	-21,6	X0	Gasphase	[63]	-22,306(35)
¹²⁸ Te ⁸⁰ Se	ω_e /GHz	9407,5	X0	Gasphase	[81]	9412,8(70)
	$-\omega_e x_e$ /GHz	-21,80	X0	Gasphase	[81]	-22,438(35)
	ω_e /GHz	9284(3)	X0	Ar-Marix	[81]	9412,8(70)
	$-\omega_e x_e$ /MHz	-22,78	X0	Ar-Marix	[81]	-22,438(35)
¹²⁸ Te ⁷⁸ Se	ω_e /GHz	9481	X0	Gasphase	[82]	9486,9(70)
	$-\omega_e x_e$ /MHz	-22,13	X0	Gasphase	[82]	-22,793(36)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

4.6.1.1 Born-Oppenheimer-Korrekturparameter

Anders als bei den leichten Homologen der Gruppe 16-16-Verbindungen wie beispielsweise dem Schwefelmonoxid [66] ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundniveauunterzuständen X0 und X1 im Tellurselenid schon so groß, dass der durch die Wechselwirkung der beiden elektronischen Zustände verursachte Effekt der Tripletttaufspaltung in den Spektren der einzelnen Isotopomeren effektiv nicht mehr in Erscheinung tritt. Durch die hohe Akkuratess der Messungen treten die Wechselwirkungen zwischen den Niveaus jedoch in der Multiisotopomerenanpassung der Rotationsübergänge nach Dunham wieder in Erscheinung: So ergeben sich ungewöhnlich hohe Beträge für beide Watson-typ Massenskalierungskorrekturparameter, die in Tabelle 4.4 mit Daten aus der Literatur zusammengestellt sind. Der Vergleich der Parameter zeigt, dass alle hier

aufgeführten Literaturdaten bis auf die Massenskalierungskorrekturparameter für die Bleiatome um eine Größenordnung kleiner sind als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werte.

Tabelle 4.4

Watson-typ Born-Oppenheimer-Korrekturparameter $\Delta_{0,1}^A$, $\Delta_{0,1}^B$ ^a für verschiedene selen- und tellurhaltige zweiatomige Verbindungen AB

Verbindung AB	$\Delta_{0,1}^A$	$\Delta_{0,1}^B$	Lit.
TeSe	-20,9787(71)	-20,9541(32)	diese Arbeit
GeSe	-1,612(46)	-2,014(69)	[83]
SnSe	-1,555(84)	-2,124(50)	[83]
SnTe	-1,749(97)	-2,120(76)	[83]
PbSe	-11,86(92)	-1,653(97)	[83, 86]
PbTe	-11,98(81)	-1,794(110)	[83, 86]

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, werden diese Born-Oppenheimer-Korrekturparameter den Massenskalierungstermen der anzupassenden Beziehungen beigelegt, um Abweichungen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zu berücksichtigen. Anderweitig nicht einbezogene Wechselwirkungen manifestieren sich jedoch ebenso in den effektiven Werten dieser Größen. So schlägt sich in diesen Korrekturgrößen beispielsweise auch die so genannte Kernfeldverschiebung nieder [85]. Große Kerne werden dem vereinfachenden Grenzfall einer Punktladung nur noch bedingt gerecht; daher besitzt der Beitrag ihres endlich ausgedehnten elektrischen Feldes zur elektronischen Energie des Moleküls einen in der hochauflösenden Spektroskopie nicht mehr zu vernachlässigenden Anteil. In diesem Fall sind die BOBs mit den so genannten Kernfeldverschiebungskonstanten korreliert. Eine wichtige Rolle spielt dieser Effekt für die Rotationsenergien von zweiatomigen Molekülen, die beispielsweise Blei- und Thalliumatome enthalten, wie Schlembach und Tiemann zeigen konnten [86]. Dies ist aus ihren Daten in Tabelle 4.4 ersichtlich. Die Größe der Kernfeldverschiebung nimmt mit fallender Atommasse ab. So beobachteten Cooke und Gerry zwar noch für das PtSi [21] Kernfeldverschiebungseffekte aber schon für das Hafniumsulfid [19] keinen signifikanten Einfluss dieser auf die Rotationsspektren der einzelnen Isotopomere. Tellur besitzt weniger als drei Viertel der Masse des Hafniums und die Selenisotope sind noch leichter, so dass dieser Effekt hier nicht berücksichtigt werden muss. Unterstützt wird diese Vorgehensweise durch die geringe

Differenz zwischen den beiden angepassten Massenskalierungsparametern $\Delta_{0,1}^A$ und $\Delta_{0,1}^B$ von nur 0,0246, wie es von Watson prognostiziert wird [87], da Kernfeldverschiebungseffekte zu erheblichen Abweichungen zwischen diesen Größen führen würden, was am Platinsulfid beobachtet und analysiert werden konnte [20].

Neben der Kernfeldverschiebung kann vor allem auch die Wechselwirkung zwischen nahe liegenden elektronischen Zuständen in veränderten BOBs resultieren, in diesem Falle wirkt sie sich jedoch gleichermaßen auf die Korrekturparameter beider Elemente aus.

Ein gebräuchlicher Ansatz zur Beschreibung des Einflusses der Wechselwirkung des elektronischen Grundzustandes mit dem nahe liegenden angeregten $X1^+$ -Niveau ist deren Berücksichtigung als Störung der Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls [84]. Der Rotationshamiltonian \mathbf{H}_{rot} ist in diesem Fall die Summe aus dem Anteil für den starren Rotator $\mathbf{H}_{\text{starr}}$ und dem für die Störung $\mathbf{H}_{\text{Störung}}$. Letzterer beinhaltet neben der Rotationskonstanten B den elektronischen Bahndrehimpuls- \mathbf{L} , den elektronischen Eigendrehimpuls- \mathbf{S} sowie den molekularen Gesamtdrehimpulsoperator \mathbf{J} .

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{\text{rot}} &= \mathbf{H}_{\text{starr}} + \mathbf{H}_{\text{Störung}} \\ &= B\mathbf{J}^2 - 2B\mathbf{J} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}),\end{aligned}\tag{4.23}$$

Dieser störungstheoretische Ansatz wurde verwendet, um die für Platinsulfid bestimmten ungewöhnlich großen Born-Oppenheimer-Korrekturparameter anhand der Kopplung der beiden elektronischen Terme $X0^+$ und $X1^+$ des Triplettgrundzustandes zu diskutieren [20], nachdem die Dunham-Anpassung eines hypothetischen $^1\Sigma$ -Zustandes des Moleküls durchgeführt worden war. Die Autoren gelangen zu einem Näherungsausdruck analog zu Gleichung (4.24), der eine Abschätzung der Energiedifferenz zwischen den beiden wechselwirkenden elektronischen Niveaus $X0^+$ und $X1^+$ ermöglichen soll.

$$\Delta\tilde{\nu}_{X1-X0} \cong -\frac{4 \cdot Y_{0,1}}{\left(\frac{m_e}{M_{\text{Se}}} \cdot \Delta_{0,1}^{\text{Se}} + \frac{m_e}{M_{\text{Te}}} \cdot \Delta_{0,1}^{\text{Te}}\right)} \cdot c\tag{4.24}$$

Jedoch lieferte für ihre Beispiele der Zusammenhang Ergebnisse, die um gut ein Drittel kleiner waren als die Resultate aus elektronenspektroskopischen Untersuchungen. Für das TeSe, wo die Energiedifferenz der Grundniveauterme ebenfalls aus Experimenten bekannt ist, ergibt sich mit $2734,5 \text{ cm}^{-1}$ ein mehr als doppelt so großer Wert, als der, der von Fink *et al.*

bestimmt wurde [63]. So scheint diese Methode auch für den hier behandelten Fall nur qualitativ anwendbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Auswertung nach Dunham für das zweiatomige Molekül TeSe, welches einen $^3\Sigma$ -Grundzustand besitzt und mit Hilfe des Hund'schen Kopplungsfalls (c) sehr gut beschrieben werden kann, gleichwohl kein geschlossenschaliges System vorliegt, hervorragende, der Genauigkeit der Messung entsprechende Anpassungsergebnisse liefert. Informationen über den offenschaligen Charakter treten erst in den für die Multiisotopomerenanpassung nötigen Born-Oppenheimer-Korrekturparametern zu Tage. Den Hauptanteil zur Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung für dieses Molekül trägt die rotationsinduzierte elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Grundunterniveaus $X0^+$ und $X1^+$ bei.

4.6.2 Hyperfeinstruktur

Die im Rahmen der Analyse der Hyperfeinstruktur der Rotationsübergänge bestimmten magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten für die Tellurisotope ^{123}Te und ^{125}Te sind aufgrund ihres negativen Vorzeichens auffällig. Für geschlossenschalige Spezies sind solche Ergebnisse ungewöhnlich, jedoch passen diese Werte in die bisher für $^3\Sigma$ -Spezies beobachteten Resultate, wie in der Zusammenstellung in Tabelle 4.5 zu erkennen ist. Die Literatur stellt keine Daten zum direkten Vergleich der magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten für zweiatomige oder lineare selen- oder tellurhaltige Verbindungen zur Verfügung. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit der koppelnden Isotope und der kleinen Aufspaltungen, konnten diese Größen im Rahmen der Untersuchung von FSe [88], GeSe [89], GeTe [90], HSe [91], HTe [92], SeN [93], SeO [94], PbSe [95], PbTe [96], SeSi [97], SnSe oder SnTe [90] ebenfalls bisher nicht bestimmt werden. Vergleicht man jedoch die für das ^{195}Pt -Isotop gefundenen Daten, fällt der Unterschied von einem Faktor von etwa 2 und dem Vorzeichen zwischen den Kopplungskonstanten der geschlossenschaligen $^1\Sigma$ -Verbindungen zum $^3\Sigma$ -Zustand des Platinsulfids auf. Damit kann vermutet werden, dass ein analoger Zusammenhang auch für das Tellur zutrifft. Experimentelle Daten entsprechender $^1\Sigma$ -Verbindungen des Tellurs, die diesen Befund stützen oder widerlegen können, sind jedoch nicht verfügbar.

Tabelle 4.5
Magnetische Spin-Rotationskopplungskonstanten C_i^a für verschiedene zweiatomige Verbindungen AB

Verbindung AB	elektronischer Grundzustand	C_A /MHz	C_B /MHz	Lit.
$^{123}\text{Te}^{77}\text{Se}$	$^3\Sigma$	-0,06030(17)	0,04524(17)	diese Arbeit
$^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$	$^3\Sigma$	-0,06903(59)	0,04569(59)	diese Arbeit
$^{209}\text{Bi}^{19}\text{F}$	$^3\Sigma$	-0,0300(5)	-	[98]
$^{209}\text{Bi}^{35}\text{Cl}$	$^3\Sigma$	-0,021(7)	-	[99]
$^{195}\text{Pt}^{34}\text{S}$	$^3\Sigma$	-0,06680(157)	-	[20]
$^{195}\text{Pt}^{28}\text{Si}$	$^1\Sigma$	0,03098(157)	-	[21]
$^{195}\text{PtCO}$	$^1\Sigma$	0,02420(87)	-	[100]
$^{31}\text{P}^{14}\text{N}$	$^1\Sigma$	-0,0782(5)	0,0104(5)	[101]
$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	$^1\Sigma$	0,021616(2)	-0,02241(1)	[102]
$^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$	$^1\Sigma$	0,089051(131)	-0,02417(48)	[103]
$^{127}\text{I}^{19}\text{F}$	$^1\Sigma$	0,094174(89)	-0,02785(50)	[103]

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Der von Raymonda und Klemperer bestimmte Wert für die magnetische Spin-Rotationskopplungskonstante für das Phosphoratom des Phosphornitrids ist ebenfalls negativ und von hohem Betrag, obwohl es einen $^1\Sigma$ -Grundzustand besitzt [101]. Leider wird auch dieses Phänomen nicht von den Autoren oder in folgenden Arbeiten diskutiert oder interpretiert [104, 105, 106]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass eine Fehlzuordnung der Komponenten bei gleicher Güte der Anpassung des wechselwirkenden Kerns zu einem Vorzeichenwechsel führen kann. Erst die Anpassung von zwei koppelnden Kernen zeigt einen Effekt der Fehlzuordnung auf die Abweichungen der Anpassung.

Die elektropositiven Atome der Verbindungen, die in Tabelle 4.5 aufgeführt sind und einen Tripletgrundzustand haben, besitzen negative magnetische Spin-Rotationskopplungskonstanten. Mit der Annahme eines Singulettgrundzustands für diese Moleküle resultierten aus den Auswertungen der Hyperfeinübergänge lediglich effektive Werte für die Kopplungskonstanten. Unter der Annahme eines $^1\Sigma$ -Zustand wird die aufgrund der magnetischen Spin-Rotationskopplung auftretende Hyperfeinstruktur der Spektren mit einer Genauigkeit, die der des Experiments entspricht, beschrieben. Da der elektronische Zustand jedoch ein X0-Niveau eines $^3\Sigma$ -Zustandes ist, der zudem mit dem nahe liegenden X1-Zustand wechselwirkt, sind diese effektiven Daten nicht mit denen physikalisch besser beschriebenen Größen von $^1\Sigma$ -Systemen direkt zu vergleichen. Tischer *et al.* gelangten durch Vergleich des von Frosch und Foley [107] für einen $^3\Sigma$ -Zustand aufgestellten Hamiltonoperators, der einen Anteil für die Spin-Rotationskopplung enthält, mit dem für die

Auswertung eines $^1\Sigma$ -Zustands verwendeten Operators zu einem Zusammenhang zwischen der effektiven und der den tatsächlichen elektronischen Bedingungen entsprechenden Kopplungskonstanten [108]. In derselben Arbeit führten sie jedoch aus, dass die quantitative Analyse mit der angegebenen Formel nicht möglich war und selbst eine Abschätzung schwierig sei, da zur Beschreibung der Dipol-Dipol- und Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen die notwendigen Daten experimentell nicht bekannt sind.

Bei den Halogenfluoriden werden für das Fluoratom, also hier für den elektronegativen Bindungspartner, Spin-Rotationskopplungskonstanten mit negativem Vorzeichen gefunden. Da es sich um Moleküle mit $^1\Sigma$ -Grundniveaus handelt, konnten Cornwell [109] sowie Müller *et al.* [103] über die magnetische Abschirmung des Kerns eine detaillierte Analyse der außergewöhnlichen Kopplungskonstanten vornehmen. Eine analoge Betrachtung der TeSe-Daten ist aber aufgrund der anderen elektronischen Bedingungen nicht sinnvoll.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Spin-Rotationskopplungskonstanten des Tellurselenids sind durch die Wechselwirkung zwischen den Grundunter-niveaus des $^3\Sigma$ -Zustandes gestört. Die Störung führt wie bei den Bismuthalogeniden und dem Platinsulfid zu negativen magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten für den elektropositiven Bindungspartner. Gleichwohl können die effektiven Kopplungskonstanten herangezogen werden, um die spektralen Effekte der Kopplung des Kernspins an die molekulare Rotation im Rahmen der Messgenauigkeit zu beschreiben.

Für fünf Isotopomere können die Kopplungskonstantenverhältnisse der beiden Tellurisotope berechnet (Tabelle 4.6) und mit dem Verhältnis ihrer magnetischen Kernmomente [80] verglichen werden. Es gilt Beziehung (4.25) für zwei Isotope mit gleichem Kernspin [110].

$$\frac{\mu_{^{123}\text{Te}}}{\mu_{^{125}\text{Te}}} = 0,829 = \frac{C_{^{123}\text{Te}} \cdot B_e(^{123}\text{Te})}{C_{^{125}\text{Te}} \cdot B_e(^{125}\text{Te})} \quad (4.25)$$

Vor allem die Resultate für die häufigeren Isotopomere des Tellurselenids stimmen hervorragend mit dem theoretisch berechneten Kernmomentverhältnis überein, was ebenfalls auf die Praktikabilität der ermittelten effektiven magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten hindeutet. Lediglich für die beiden Werte in den untersten

Zeilen von Tabelle 4.6 liegt der theoretische Wert nicht mehr im Fehlerbereich des aus den experimentell bestimmten Daten ermittelten.

Tabelle 4.6

Verhältnis der magnetischen Spin-Rotationskopplungskonstanten

$$\frac{C_{^{123}\text{Te}} \cdot B_e(^{123}\text{Te})^a}{C_{^{125}\text{Te}} \cdot B_e(^{125}\text{Te})} \text{ für verschiedene TeSe-Isotopomere}$$

Isotopomer	$\frac{C_{^{123}\text{Te}} \cdot B_e(^{123}\text{Te})}{C_{^{125}\text{Te}} \cdot B_e(^{125}\text{Te})}$	$\frac{\mu_{^{123}\text{Te}}}{\mu_{^{125}\text{Te}}}$
Te ⁸⁰ Se	0,824(06)	0,829
Te ⁷⁸ Se	0,833(13)	0,829
Te ⁸² Se	0,811(25)	0,829
Te ⁷⁶ Se	0,860(16)	0,829
Te ⁷⁷ Se	0,857(10)	0,829

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

4.6.3 Morse-Dissoziationsenergie

Mit der in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Vorgehensweise konnte das isotopomerenunabhängige Morse-Potential und damit die Morse-Dissoziationsenergie für Tellurselenid zu 393,9(11) kJ·mol⁻¹ ermittelt werden [75]. Drowart und Smoes kombinierten eine Knudsen-Effusionszelle mit einem Massenspektrometer und gelangten so auf thermodynamischem Wege zu einer Dissoziationsenergie des Tellurselenids von 293,3(50) kJ·mol⁻¹ [111]. Der hier ermittelte Wert übersteigt den Literaturwert damit um etwas über 25%.

Die Anharmonizitätskonstanten höherer Ordnungen bestimmen insbesondere den Verlauf der Potentialkurve für die nahdissoziativen Zustände und besitzen damit maßgeblich Bedeutung für die Tiefe der Potentialfunktion. Die experimentellen Daten beschränken sich in etwa auf die unteren 6 % des Potentials und erlauben daher keine adäquate Bestimmung des oberen Potentialverlaufs, wenn Anharmonizitätskonstanten höherer Ordnung von Belang sind. Dieselbe Problematik tritt bei der Dissoziationsenergiebestimmung mittels der Birge-Sponer-Extrapolation auf [112, 113], so dass spektroskopische Daten in nur niedrigen Schwingungszuständen lediglich eine maximale Grenze für die Dissoziationsenergie

zweiatomiger Moleküle angeben können. Zwischen der hier ermittelten Morse-Dissoziationsenergie und der von Drowart *et al.* bestimmten Größe ergibt sich eine Differenz von über $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Diskrepanz zwischen beiden Werten resultiert aus der ungenügenden Beschreibung des Potentials nahe der Dissoziationsgrenze.

4.7 Rotationsspektren anderer Tellur-Selen-Systeme

Mit der vorgestellten Technik gelang die umfassende rotationsspektroskopische Untersuchung des energieniedrigeren Unterniveaus des $^3\Sigma$ -Grundzustandes des Tellurselenids. Die mikrowellenspektroskopische Untersuchung des angehobenen Grundzustandsunterneaus X1 sollte quantitative Ansätze zur Beschreibung des Einflusses der elektronischen Verhältnisse auf die Rotationsniveaus des Tellurselenids ermöglichen und damit Ansätze zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in dem zweiatomigen Molekül liefern.

Durch Vergleich mit den anderen Homologen der Gruppe 16-16-Verbindungen kann vermutet werden, dass beide Zustände X0 und X1 sehr ähnliche Rotationskonstanten besitzen und sich die Mikrowellenspektren beider Spezies in der Lage der Übergänge daher sehr ähneln.

Charakterisiert wird das Spektrum des höher liegenden Zustands unter anderem durch das Fehlen des niedrigsten $J+1 \leftarrow J = 1 \leftarrow 0$ Übergangs. Wie erwähnt kann der Rotationszustand mit $J = 0$ für dieses X1-Niveau nicht existieren, da der Gesamtdrehimpuls J keine Werte kleiner als den Betrag der Gesamtspinprojektion Ω auf die Molekülachse einnehmen kann (4.26).

$$J \geq |\Omega| \quad (4.26)$$

Ein zweites interessantes Charakteristikum wird für das Rotationsspektrum der Isotopomere mit Spin-Rotationskopplung vorhergesagt. Für die Spezies, die Atome mit ungerader Massenzahl enthalten, wird die Entartung der beiden X1-Zustände unterschiedlicher Parität aufgehoben. Die Wechselwirkung des Grundniveaus X0 mit dem angehobenen Grundtermunterneaus X1 hat, wie in Abschnitt 4.6.2 beschrieben wird, Einfluss auf die magnetische Spin-Rotationskopplung. Da der Grundzustand X0 nur mit dem X1-Unterniveau gleichen Vorzeichens wechselwirken kann, sollten die Aufspaltungen für die Niveaus $X1^+$ und $X1^-$ unterschiedlich ausfallen und so im hochaufgelösten Rotationsspektrum zu unterscheiden sein.

Das Rotationsspektrum des energiehöheren Zustandes sollte zudem einen Zeeman-Effekt aufweisen. Die Wechselwirkung des Erdmagnetfelds mit dem an die Molekülrotation koppelnden Gesamtelektronenspin führt zu Aufspaltungen, wie sie Beaton und Gerry beim ZrS beobachteten [83].

Mit einer rotationsspektroskopischen Charakterisierung des TeSe im X1-Zustand ergeben sich genauere Einblicke in die elektronischen Verhältnisse dieser interessanten, dem Sauerstoffbiradikal isovalenzelektronischen Verbindung.

Im Rahmen sehr empfindlicher mikrowellenspektroskopischer Messungen mit hoher Integrationstiefe an der hier vorgestellten Apparatur gelang der rotationsspektroskopische Nachweis dieser X1-Spezies jedoch noch nicht. Sind die Rotationskonstanten des X1-Zustands dem des X0-Niveaus sehr ähnlich, können sich beide Rotationsspektren im Extremfall in der Lage der Übergangssignale überlagern und eine Identifizierung beider erschweren. Mit Hilfe der hochauflösenden Rotationsspektroskopie sollte es jedoch möglich sein, auch das Rotationsspektrum des höher energetischen Grundzustandsunterniveaus zu analysieren.

Es ist davon auszugehen, dass durch den Energieunterschied von $1233,49\text{ cm}^{-1}$ der höherenergetische Zustand X1 weniger stark populiert ist als X0. Daher sind die Signale der Rotationsübergänge intensitätsschwächer. Die oben erwähnte Zeeman-Aufspaltung führt zudem zu weiteren Einbußen in der Signalintensität.

Eine genaue magnetische Kompensation im aktiven Bereich des Resonators ist nötig, um Einflüsse durch das Erdmagnetfeld und inhomogene Streufelder elektronischer Spektrometerkomponenten auszuschließen und so diese Intensitätsverluste durch Zerfall der Signale in mehrere Komponenten zu verhindern. Dies kann mit Hilfe von μ -Metallabschirmungen aller permanentmagnetischen Bauteile und insbesondere der Schrittmotoren zusätzlich zu drei bereits installierten, orthogonalen Helmholtzspulenpaaren erreicht werden.

Man kann vermuten, dass Tellurselenid im LASER-Plasma unter anderem auch elektronisch angeregt wird, so dass der X1-Zustand vermutlich stärker besetzt ist als nach Herstellung durch konventionelle thermische Verfahren. Wird diese Population des energiehöheren Grundzustandsunterniveaus im Zuge der adiabatischen Expansion durch schnelle Relaxierungsprozesse nicht zu stark verringert, ist es denkbar, dass im LASER-Plasma generiertes TeSe im X1-Zustand im Molekularstrahl in spektroskopisch nachweisbaren Konzentrationen enthalten ist. Die Population von X1 könnte unter Verwendung weiterer Techniken, die die Relaxierung zurückdrängen, sowie durch die sorgfältige Optimierung der Clusterbildungsbedingungen beispielsweise durch Variation der Reaktionskanalgeometrien oder durch Kombination mit anderen Plasmamethoden weiter forciert werden.

Mit Hilfe der LASER-Verdampfung können auch Cluster des Selen-Tellur-Systems mit höherer Masse hergestellt werden. Im Massenspektrum wurde beispielsweise eindeutig das dem Ozon isovalenzelektronische Te_2Se nachgewiesen (vgl. Abbildung 4.3). Im Zuge sorgfältiger rotationsspektroskopischer Untersuchungen konnten jedoch noch keine Rotationsübergänge höheratomarer Spezies zugeordnet werden. Die große Zahl der Selen- und Tellurisotope führen bei diesen schwereren Aggregaten zu immensen Anzahlen an isotopomeren Spezies. Der Ditellurselencluster besteht beispielsweise aus 384 Isotopomeren, wenn Selen und Tellur in natürlicher Massenverteilung verwendet werden. Diese ungeheure Anzahl und die damit einhergehende geringe natürliche Häufigkeit einer einzelnen isotopomeren Spezies erschweren so das Auffinden der Rotationssignale aufgrund kleiner Signalintensitäten. Die Verwendung von isotoopenreinen oder zumindest -angereicherten Ausgangsmaterialien machen die Untersuchung auch höheratomarer Cluster für die Zukunft Erfolg versprechend.

4.8 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Kombination aus LASER-Verdampfungsquelle, Flugzeitmassenspektrometer und Fouriertransform Mikrowellenspektrometer eignet sich hervorragend, um stabile Clusterspezies im Molekularstrahl zu erzeugen, zu optimieren und rotationsspektroskopisch zu charakterisieren. Im Zuge der multiisotopomeren Dunham-Analyse der rotationsspektroskopischen Daten von 43 Isotopomeren des Tellurselenids in sieben verschiedenen Vibrationszuständen konnte eine Fülle von Informationen über das TeSe-System bestimmt werden: die Rotationskonstanten B_e , die Rotationskonstanten für die ersten sieben Vibrationszustände B_v , die Schwingungsrotationswechselwirkungskonstanten $-\alpha_e$, γ_e und ϵ_e , die quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstanten $-D_e$, der Gleichgewichtsbindungsabstand r_e , die Fundamentalschwingungsfrequenz ω_e sowie die erste Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ für die 43 isotopomeren Spezies und zudem die isotopomerenunabhängigen molekularen Konstanten $U_{\ell,m}$. Die Betrachtung des Morse-Potentials für das TeSe-System führt zu einer Abschätzung der maximalen Dissoziationsenergie und liefert eine hervorragende Beschreibung des TeSe-Potentials für niedrige Vibrationszustände.

Die aus der multiisotopomeren Anpassung resultierenden Massenskalierungskorrekturparameter $\Delta_{0,1}^{\text{Te}}$ und $\Delta_{0,1}^{\text{Se}}$, die so genannten Born-Oppenheimer-Korrekturkonstanten, die für den Dunham-Parameter $Y_{0,1}$ für beide Elemente angepasst wurden, besitzen ungewöhnlich hohe Beträge. Dies lässt sich qualitativ dadurch erklären, dass das TeSe einen $^3\Sigma$ -Grundzustand besitzt, der in die Unterniveaus $X0^+$ und $X1^\pm$ aufspaltet. Zwischen diesen Unterniveaus kommt es zu Wechselwirkungen, die sich in den Korrekturparametern manifestieren.

Für die Isotopomere des Tellurselenids, die ein oder zwei der Kerne ^{77}Se , ^{123}Te oder ^{125}Te enthalten, kommt es zur Kopplung des magnetischen Kernmomentes dieser Atome mit dem Drehimpuls der Molekülrotation und damit zur magnetischen Spin-Rotationshyperfeinaufspaltung. Die Spin-Rotationskopplungskonstanten für die Telluratome fallen durch ihre negativen Vorzeichen auf. Auch diese Beobachtung kann der elektronischen Wechselwirkung der beiden Grundzustandsuntersniveaus zugeschrieben werden. Die erhaltenen Konstanten beschreiben die Kernspin-Rotationskopplung als effektive Größen jedoch hervorragend für das Tellurselenid im elektronischen Grundzustand und liefern zudem eine Möglichkeit die effektiven magnetischen Flussdichten am Kernort des koppelnden Atoms zu bestimmen.

5 Chlormethanol

5.1 Einleitung

Chlormonooxid ist wie atomares Chlor und andere Spurenstoffe maßgeblich am katalytischen Abbau des Ozons in der Stratosphäre der Erdatmosphäre beteiligt und stört, anthropogenen Ursprungs, den empfindlichen Ozon-Kreislauf [114], der die Erdoberfläche vor intensiver Bestrahlung mit energiereicher, harter UV-Strahlung schützt [115].

Die radikalischen, reaktiven Spezies entstehen in dieser Höhe von gut 50 km hauptsächlich durch photolytische Reaktionen von anthropogenen Verbindungen wie Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) oder im Verlauf radikalisch initiiert Reaktionen in der Atmosphäre [116].

Reagieren die den Ozonabbau unterstützenden, chlorhaltigen Radikale zu stabilen Spezies, wird deren katalytisch wirksame Konzentration verringert und die Ozonzersetzung verlangsamt. Sind diese so genannten Chlorreservoirs wasserlösliche Verbindungen, wie es beispielsweise der Chlorwasserstoff ist, können sie unter entsprechenden meteorologischen Bedingungen als Senkgas durch Regen aus der Atmosphäre gewaschen werden. Andererseits können chlorhaltige Radikale durch Photolyse oder radikalische Kettenreaktionen auch wieder aus den Quellgasen zurück gebildet werden. Daher ist die Konzentration an Reservoirgasen am Tag sehr viel geringer als in der Nacht, wenn die energiereiche, direkte Bestrahlung durch die Sonne fehlt.

Mögliche Reaktanden für die Bildung solcher Reservoirgase in der Stratosphäre stellen das Methoxyradikal und dessen Isomeres das Hydroxymethylradikal dar. Diese Spezies sind deshalb zentrales Thema zahlreicher experimenteller [117, 118, 119, 120, 121, 122] und theoretischer [123, 124] Untersuchungen. Für die Isomerisierung zwischen beiden Radikalen, die über eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung abläuft, konnte im Rahmen von *ab initio*-Berechnungen auf CIPSI-Niveau eine Reaktionsbarriere von etwa $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vorhergesagt werden [123] (vgl. Reaktion III in Abbildung 5.1).

Durch die Rekombination der organischen Radikale mit Chloratomen können Methylhypochlorit oder Chlormethanol als potentielle Chlorreservoirverbindungen gebildet werden. Tyndall *et al.* gelang die experimentelle Ermittlung der Reaktionsraten dieser Rekombinationsprozesse [125]. Mit Hilfe von *ab initio*-Berechnungen konnte zudem vorhergesagt werden, dass die Reaktionen



und



direkt, das heißt ohne Aktivierungsbarrieren, ablaufen sollten [126]. Vor allem lichtinduziert laufen diese Bildungsreaktionen über die Wege I und II ebenfalls leicht rückwärts ab unter der Bildung von Chloratomen und Methoxy- beziehungsweise Hydroxymethylradikalen. Zur Nachtzeit führen gerade diese beiden Reaktionen dennoch zur Minderung des chlorkatalysierten Ozonabbaus. Wie ebenfalls aus Abbildung 5.1 zu erkennen ist, ist die Isomerisierungsreaktion zwischen dem Hypochlorit und dem Chlormethanol aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere sehr unwahrscheinlich. Vor dem Hintergrund ihrer Relevanz als Chlorreservoir im Verlauf des stratosphärischen Ozonabbaus sind beide Chlorverbindungen Gegenstand atmosphärenchemischer Untersuchungen unabhängiger Reaktionspfade.

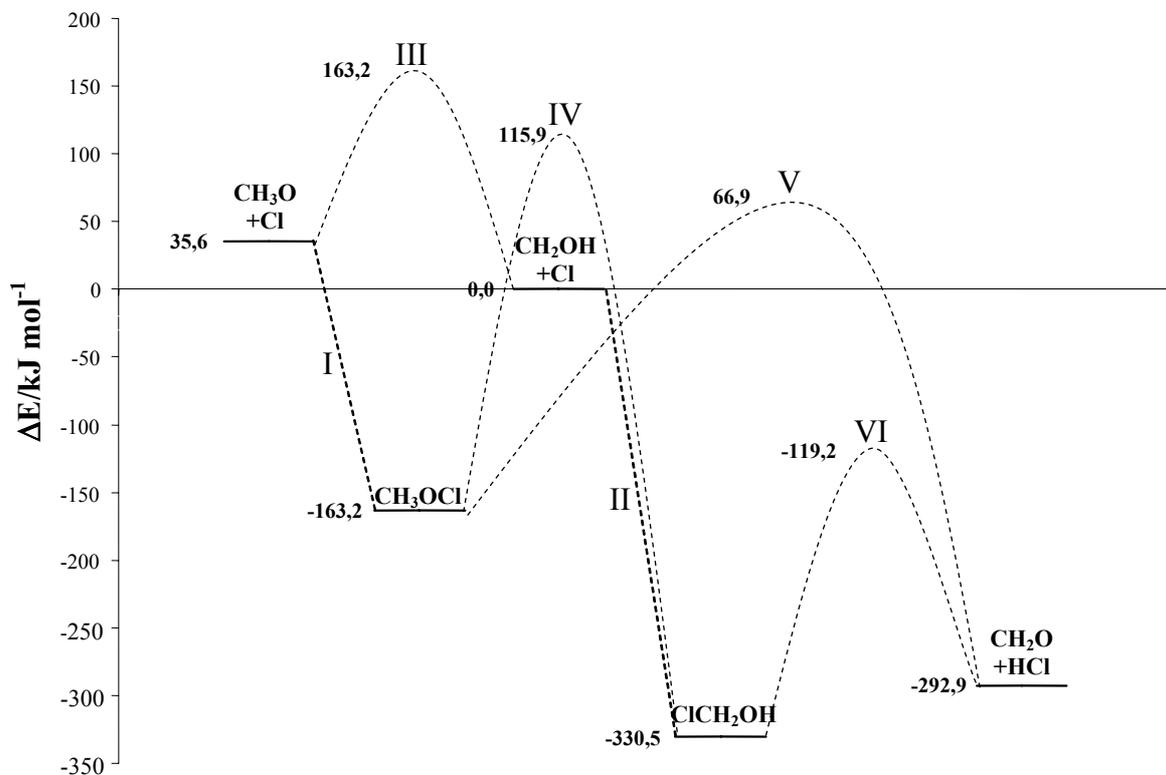


Abbildung 5.1 Relative Stabilitäten der Produkte der Bildungs- bzw. Abbaureaktionen von Methylhypochlorit und Chlormethanol aus CCSD(T)/cc-pVTZ-Berechnungen [126]

Von Interesse sind besonders die radikalischen Reaktionen, welche zur Bildung oder zum Abbau der Quellgase führen können. Für die in Abbildung 5.1 dargestellten Reaktionswege, die zur Entstehung und zum Abbau der beiden chlorhaltigen Verbindungen führen, wurden nicht nur die Energiedifferenzen der Produkte und Edukte zum Hydroxymethylradikal und Chloratom berechnet sondern durch RRKM-Methoden auch die Reaktionskonstanten abgeschätzt [126]. Diese Daten erlauben eine Vorhersage, welche Reaktionen in der Erdatmosphäre wahrscheinlich oder eher unwahrscheinlich sind.

Schon 1886 stellte Sandmeyer eine nasschemische Darstellungsmethode für Methylhypochlorit vor [127]. Das gelbliche, bei 12 °C kondensierende, explosive Gas kann unter Trockeneis-Kühlung für mehrere Tage gelagert werden. Dieser Präparation wird sich auch für neuere Untersuchungen bedient, wie Schindler *et al.*, um die Photolyseprodukte des Methylhypochlorits flugzeitmassenspektrometrisch zu untersuchen [128], sowie Jungkamp *et al.*, um den UV-Absorptionsquerschnitt des Methylhypochlorits zu ermitteln [129]. Die Photodissoziationslebensdauer der Verbindung unter atmosphärischen Bedingungen wurde aus den Daten des UV/vis-Absorptionsspektrums zu einem Wert von 4 Stunden berechnet [130]. Zudem befassten sich einige Arbeiten mit theoretischen Studien zur Stabilität [126, 131, 132] und Reaktivität [133, 134, 135] des Methylhypochlorits. Auf diesen Ergebnissen beruht die Diskussion bezüglich der Rolle der Verbindung in der komplexen Chemie der Erdatmosphäre [136].

Obwohl thermodynamisch um fast $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der isomeren Verbindung stabilisiert, wie in Abbildung 5.1 zu erkennen ist, wird der Zerfall des Chlormethanols an Gefäßwänden so effektiv katalysiert, dass dessen Lebensdauer unter Laborbedingungen wesentlich geringer ist als die des Methylhypochlorits. Entsprechend wird dieses substituierte Methanol für experimentelle Untersuchungen *in situ* hergestellt. Tyndall *et al.* stellten Chlormethanol durch Photolyse eines gasförmigen Chlor-Methanol-Stickstoff-Gemisches dar, um die Kinetik seines quantitativen Abbaus zu Formaldehyd und Chlorwasserstoff infrarotspektroskopisch zu untersuchen [7]. Bei weitgehend analogen Folgeexperimenten konnte verifiziert werden, dass die Gefäßwände den Zerfall nicht nur vom Mono- sondern auch von Di- und Trichlormethanol heterogen katalysieren, und sowohl die Reaktionskonstanten als auch die Infrarotabsorptionsquerschnitte der Verbindungen bestimmt werden [137]. Das Infrarotspektrum von Chlormethanol wurde zudem auch in tiefkalten Edelgasmatrizen nach Photolyse von Ameisensäurechlormethylester aufgenommen [138]. In zahlreichen theoretischen Arbeiten von Peyerimhoff und Mitarbeitern steht das Chlormethanol als atmosphärenchemisch relevante Verbindung im Vergleich zu anderen

verwandten Molekülen im Vordergrund. So wurden sowohl das elektronische Spektrum [138] als auch mögliche Photofragmentierungsabläufe elektronisch angeregter Zustände über theoretische Berechnungen studiert [133] und mit anderen halogensubstituierten Methanolen verglichen [140]. Mögliche Bildungswege und Stabilitäten wurden auch in Vergleichen innerhalb der Reihe der mehrfach substituierten Chlormethanole theoretisch behandelt [141].

Um präzise experimentelle Daten über die Struktur und Bindungsverhältnisse dieser beiden sowohl wissenschaftlich interessanten als auch ökologisch bedeutsamen, instabilen Moleküle zu gewinnen, ist die Mikrowellenspektroskopie, insbesondere in der Fouriertransform Technik, am besten geeignet. Im Unterschied zum isomeren Methylhypochlorit, das bereits 1964 von Rigden und Butcher rotationsspektroskopisch untersucht wurde [142], konnten vor dieser Arbeit keine experimentellen Strukturuntersuchungen am Chlormethanol vorgenommen werden. Grundlage für die gezielte Untersuchung des Rotationsspektrums dieses nahe prolaten asymmetrischen Kreisels waren Strukturberechnungen auf CCSD/cc-pVTZ-Niveau, welche die in Abbildung 5.2 dargestellte Geometrie des Moleküls ergaben [133].

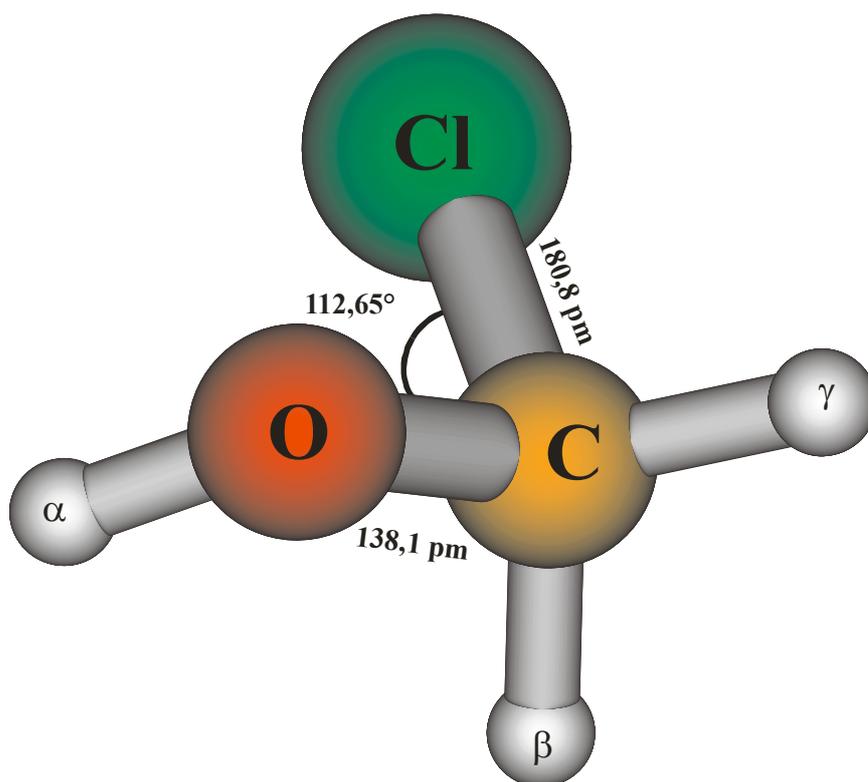


Abbildung 5.2 Auf CCSD/cc-pVZ-Niveau berechnete Gleichgewichtsstruktur des Chlormethanols [133]

Bestimmt wird die Konformation am Energieminimum durch den von Edward schon 1955 an Pyranosen erstmals beschriebenen anomeren Effekt [143]. Sowohl Mühlhäuser *et al.*

[138] als auch Omoto *et al.* [144] beschrieben dieses Phänomen eingehend am Chlormethanol, das zu den einfachsten Systemen gehört, die dem Phänomen unterliegen. Die Gleichgewichtsgeometrie besitzt diesen Rechnungen folgend eine C_1 -Symmetrie und das Hydroxyproton (H_o) befindet sich in *gauche*-Stellung zum Chloratom und nicht, wie aus sterischen Gründen zu vermuten wäre, in der *anti*-Position zu dem voluminösen Substituenten. Stabilisierend wirkt der anomere Effekt auf diese Konformation durch die energetische Absenkung aufgrund einer erhöhten Wechselwirkung der Orbitale der freien Sauerstoffelektronenpaare mit dem unbesetzten σ^* -Molekülorbital der Kohlenstoff-Chlorbindung. Diese Wechselwirkung ermöglicht eine maximale Delokalisierung der Elektronen und damit eine Stabilisierung. Diese energieniedrigste Geometrie kann symmetriebedingt in zwei Positionen realisiert werden: Bei einem Diederwinkel γ zwischen dem Proton der Alkoholfunktion und dem Chloratom entlang der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung von 67° oder -67° . Durch die Rotation der Hydroxygruppe um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung sind beide Minima durch eine Barriere, die über die *cis*-Konformation führt, ineinander umwandelbar. Auf B3LYP-Niveau wurden die energetischen Verhältnisse dieser internen Rotation von Mühlhäuser *et al.* betrachtet und die Rotationsbarriere zwischen den beiden favorisierten *gauche*-Zuständen zu etwa $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet [138]. Das Ergebnis in Abbildung 5.3 ist ein dem Propargylalkohol analoges Doppelminimumpotential [145].

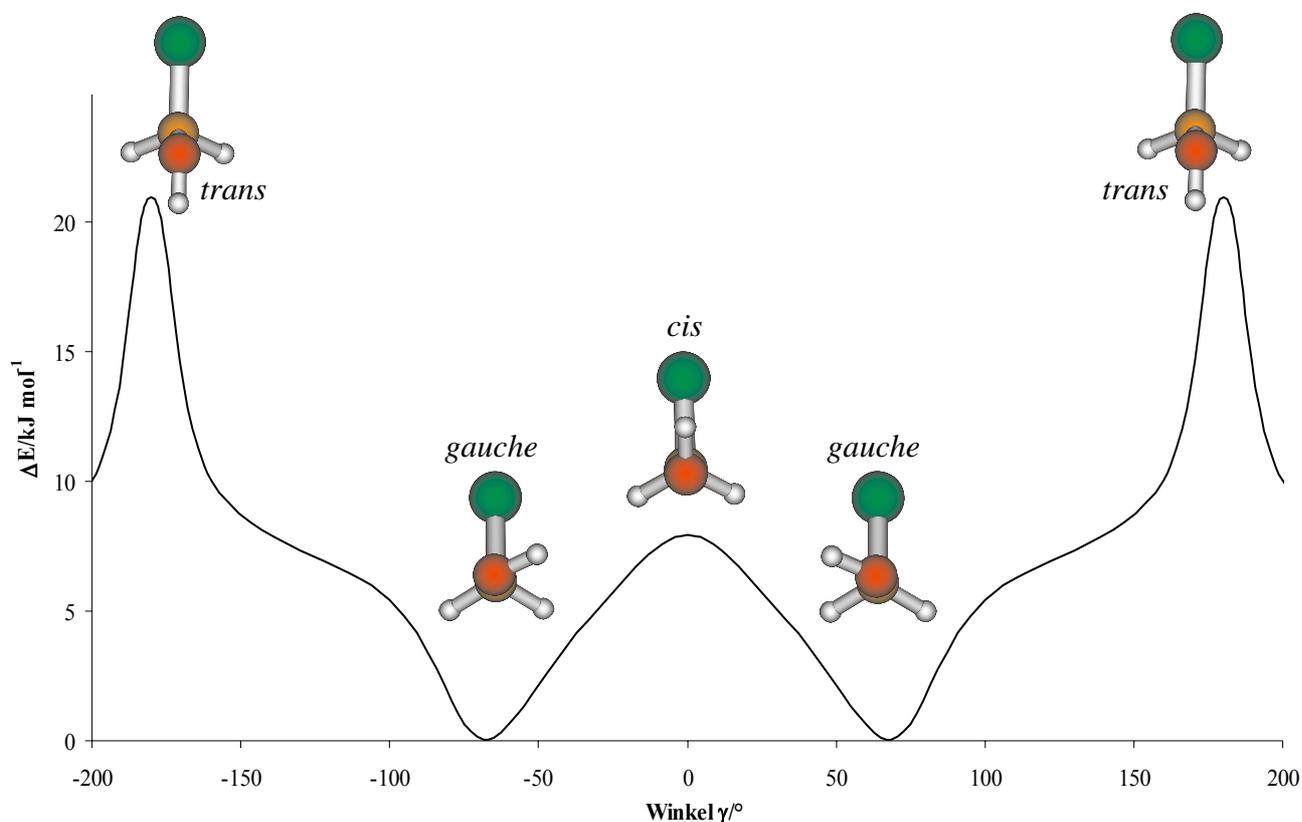


Abbildung 5.3 Energiediagramm der internen Rotation im Chlormethanol [138]

Niedrige interne Rotationsbarrieren resultieren durch Drehimpulskopplungen mit der Gesamttotation des Moleküls in einer energetischen Aufspaltung der einzelnen Niveaus. Da das Gerüst des Moleküls schwer im Vergleich zum leichten asymmetrischen, internen Rotor OH ist, kann die Molekülrotation des Chlormethanols von der internen Dynamik separiert werden. Durch Bestimmung der Rotationsspektren beider sich ergebenden Zustände können Erkenntnisse über die Barriere für den Übergang zwischen beiden *gauche*-Konformeren erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Chlormethanol im Plasma einer elektrischen Gleichspannungsentladung hergestellt und im Molekularstrahl isoliert werden, um mittels der Fouriertransform Mikrowellenspektroskopie hochaufgelöste Rotationsspektren der Verbindung aufzunehmen.

5.2 Darstellung und Identifizierung von Chlormethanol im Molekularstrahl

Wie im vorangehenden Abschnitt diskutiert ist die Bildung von Chlormethanol in Anwesenheit von Chloratomen und Hydroxymethylradikalen stark begünstigt. Eine effektive Technik zur Erzeugung von Radikalen bieten Plasmen, die durch Entladungen im elektrischen Feld erzeugt werden. So wurde die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in Abschnitt 3.3.2 näher beschriebene elektrische Entladungsdüse eingesetzt.

Die Analyse der Plasmaproducte erfolgte mit dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Flugzeitmassenspektrometer. Diese Untersuchungen zeigten zunächst, dass Wasser zur Erzeugung von Hydroxyradikalen in dem hier generierten Plasma nicht geeignet war, um in Anwesenheit von Dichlormethan zum gewünschten Produkt zu reagieren. Die stabilen Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen des Wassers unterliegen bei diesen Plasmabedingungen dissoziativen Prozessen nur wenig. Vielmehr wird die Wasserclusterbildung begünstigt, während die weniger starken Halogen-Kohlenstoff-Bindungen im Dichlormethan zu einem hohen Maß der Dissoziation unterworfen sind. So wurden Massenspektren von Wasserclustern der Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1-17$, Chlormolekülen und organischen Produkten der Cl_2 -Eliminierung aus dem Dichlormethan, wie beispielsweise Ethen, beobachtet. Insgesamt scheinen aber nicht genügend Spezies gebildet zu werden, die zu einer detektierbaren Konzentration an Chlormethanol führen.

Im Heliumplasma, in dem die Edukte Methanol und Dichlormethan umgesetzt werden, kann nach der Überschallexpansion ins Vakuum ebenfalls eine Fülle von Methanolclustern bestehend aus bis zu elf Molekülen massenspektrometrisch sicher nachgewiesen werden. Aber auch Signale, die Chloratomen, Protonen, einfach deprotoniertem Methanol und vor allem einer Spezies mit der Masse 66 amu, welches der Molekülmasse des gesuchten Chlormethanols entspricht, zugeordnet werden können, sind im Flugzeitmassenspektrum in Abbildung 5.4 a gut zu erkennen. Wird Neon als Trägergas verwendet, kann das Signal für das Chlormethanol sehr gut optimiert werden und ist im Vergleich zum Heliumplasma im Massenspektrum stark erhöht. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, sind unter Verwendung des schwereren Trägergases nur noch kleine aus zwei bis sieben Molekülen bestehende Methanolcluster klar identifizierbar. Daneben tauchen vereinzelt Signale von Fragmenten wie dem Methylkation oder CCl^+ sowie dem Reaktionsprodukt beider deprotonierten Ausgangsstoffe mit der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ auf.

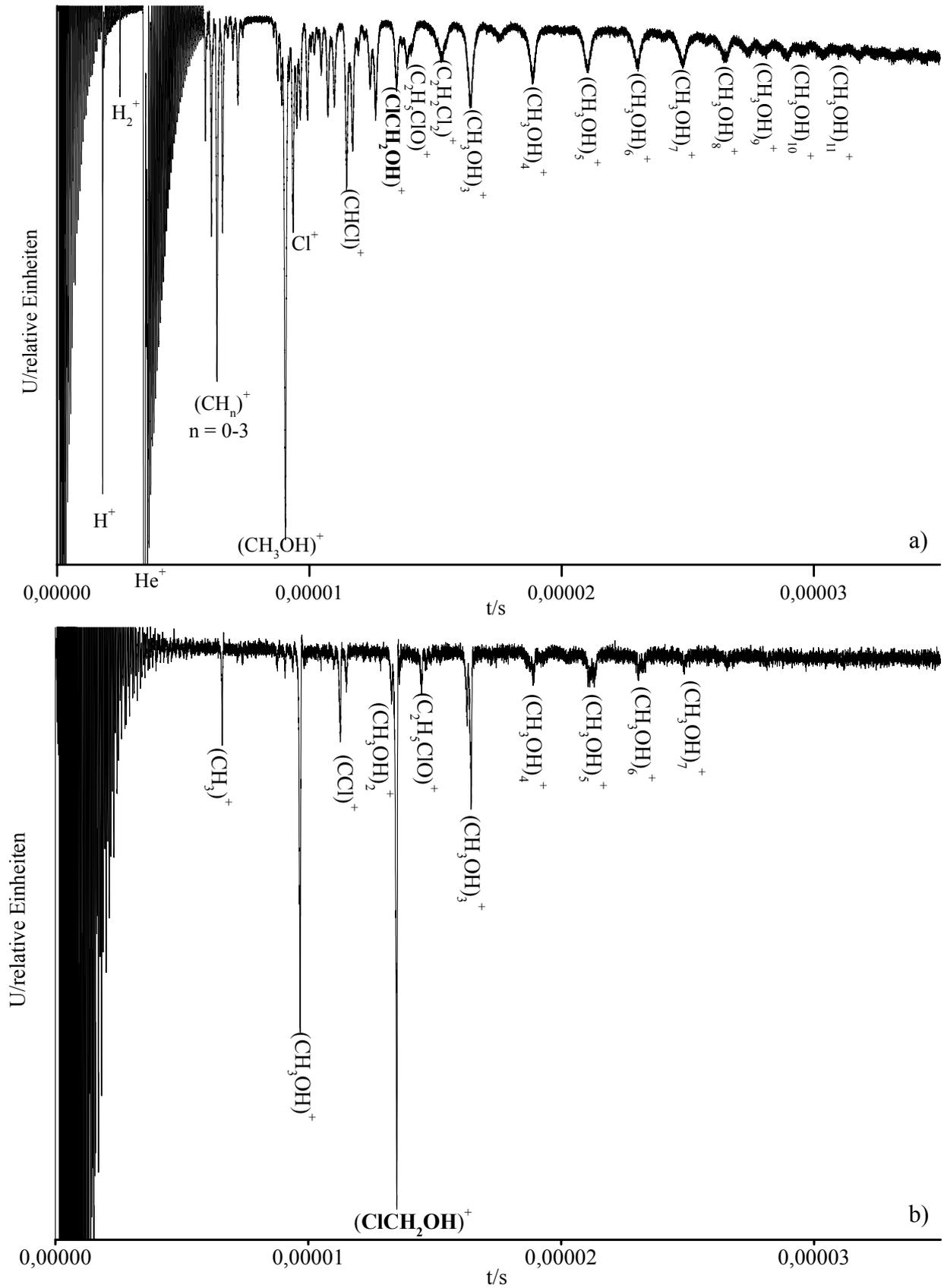


Abbildung 5.4 Flugzeitmassenspektren der Produktverteilung aus Reaktionen von Methanol mit Dichlormethan im a) Heliumplasma und b) Neonplasma

Im Zuge der Plasmareaktionen des Dichlormethans scheinen genügend reaktive Chlorspezies gebildet zu werden, die in der Folge mit Methanol, Hydroxymethylradikalen oder -kationen unter Bildung des gewünschten Chlormethanols reagieren. Vor allem im Heliumplasma bleiben wiederum die Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen der Alkoholmoleküle weitgehend von Reaktionen im Plasma unberührt, so dass genügend Moleküle für vermehrte Clusterbildung zur Verfügung stehen. Im Plasma des Neons ist diese Methanolaggregatbildung jedoch deutlich vermindert, die Entstehung des Chlormethanols aber stark favorisiert. Es kann angenommen werden, dass die Konzentration an reaktionsinduzierenden Elektronen und Ionen aufgrund des sehr viel kleineren Ionisierungspotentials des schwereren Trägergases im Vergleich zum Helium deutlich erhöht ist.

Wie in Abbildung 5.5 dargestellt ist, wurde für die Erzeugung von Chlormethanol die dem Magnetventil näher gelegene Elektrode geerdet, während die zweite Elektrode auf einem positiven Potential von ca. +1500 V lag. Zwischen den Elektroden erfolgt beim Passieren des Neongasstroms (Linde, Reinheit 3.5) bei einem Ausgangsdruck von 8 bar, welcher über ein Reservoir mit einer 1:1-Mischung aus Methanol und Dichlormethan (Sigma Aldrich, 99,6%) geleitet wird, eine Plasmaentladung mit einer durchschnittlichen Stromstärke von 0,2 mA. Dabei entstehen Chlormethanol und andere Produkte der Reaktionen in einer orange leuchtenden Plasmaflamme.

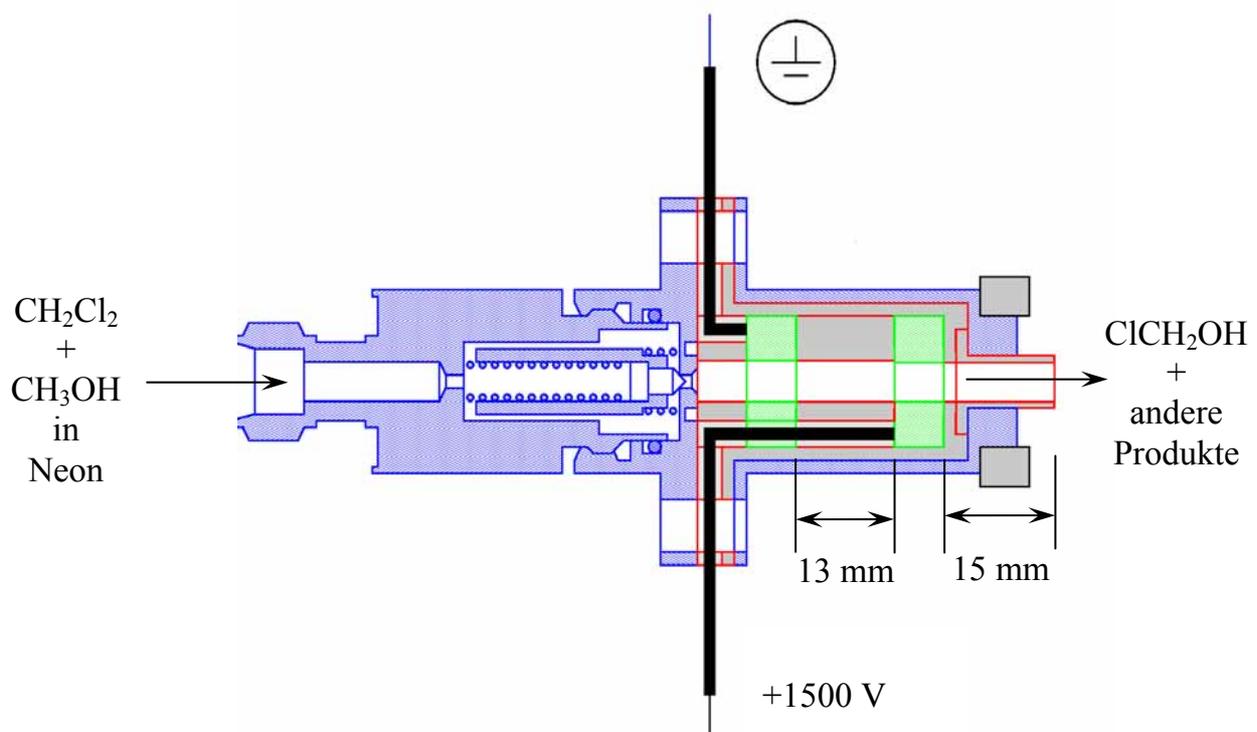


Abbildung 5.5 Beschaltung der verwendeten Gleichstromentladungsdüse

5.3 Rotationsspektroskopische Untersuchung plasmagenerierter molekularer Spezies

Die rotationsspektroskopische Untersuchung der plasmagenerierten molekularen Spezies erforderte die Zuordnung von Rotationsübergängen einer großen Zahl verschiedener Verbindungen.

Das Massenspektrum zeigt deutlich die Bildung einer oder mehrerer Substanzen an, die die Summenformel C_2H_5ClO besitzen. Ethylhypochlorit, welches unter anderem diese Zusammensetzung hat, wurde Ende der siebziger Jahre von Suenram *et al.* rotationsspektroskopisch untersucht [146] und konnte unter den gegebenen Bedingungen ebenso wie das leichtere Methylhypochlorit, das Gegenstand der Arbeit von Ridgen und Butcher war [142], nicht nachgewiesen werden. Auch der Oxiran-Chlorwasserstoffkomplex, der von Legon und Mitarbeitern rotationsspektroskopisch charakterisiert wurde [147], wird unter den verwendeten plasmachemischen Bedingungen nicht gebildet und kann daher als Träger des massenspektrometrischen Signals ausgeschlossen werden. Dagegen konnten zahlreiche Rotationsübergänge des Chlormethylmethylethers und des 2-Chlorethanol, die von Hayashi *et al.* [148] beziehungsweise Azrak *et al.* [149] gemessen wurden, hier reproduziert werden. Das Chlorethin besitzt Rotationsübergänge in ähnlichen Frequenzbereichen, wie das Chlormethanol, die hier eindeutig nachgewiesen werden konnten. Von diesem linearen Molekül, das in zahlreichen Arbeiten untersucht worden ist, beispielsweise [150], wurden die beiden energieniedrigsten Übergänge für je beide Isotopomere $^{35}ClC_2H$ und $^{37}ClC_2H$ aufgefunden.

Um die Identifizierung und Zuordnung der Signale des Chlormethanols zu ermöglichen, wurden alle erfassten Spektren mit Hilfe des Auswertungsprogramms von Plusquellic JetBeam95 [151] zusammengefügt und diejenigen Linien aus der Übersicht entfernt, die nachweislich nicht durch Produkte der Plasmareaktionen oder durch die just aufgeführten Verbindungen verursacht wurden. Mit den verwendeten Edukten kommen als Träger ersterer Signale nur das Dichlormethan selbst, der Dimethanolkomplex und wenige andere van der Waals-Komplexe in Frage. Die Ausschnitte aus den Übersichten vor und nach der „Bereinigung“ in Abbildung 5.6 illustrieren die Zunahme der Übersichtlichkeit durch diese Prozedur. Die Mehrzahl der zu erwartenden Nebenprodukte der Plasmareaktionen besitzen, wie Methanol selbst, Rotationsübergänge oberhalb von 26,5 GHz und liegen damit außerhalb des Frequenzbereichs der aufgenommenen Spektren.

Im Folgenden war es so möglich mittels der visuellen Anpassungsfunktion des Programms JetBeam95 eine Zuordnung der Übergänge vorzunehmen. Erleichtert wurde die

Identifizierung der Rotationsübergänge anhand der Signalintensitäten, die das Verhältnis der natürlichen Häufigkeiten der Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl von 3:1 widerspiegeln und vor allem durch die Aufspaltungsmuster bedingt durch die Kernquadrupolkopplung mit der Gesamtrotation des Moleküls, die von den Spin- $\frac{3}{2}$ -Kernen ^{35}Cl und ^{37}Cl ausgeht. Abbildung

5.7 zeigt das Spektrum des Übergangs $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c} = 2_{11} \leftarrow 1_{01}$ des $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$ -Isotopomers, der aufgrund der Kernquadrupolkopplung in acht Hyperfeinkomponenten zerfällt, sowie die mit dem Programm JetBeam95 generierte Simulation des Spektrums.

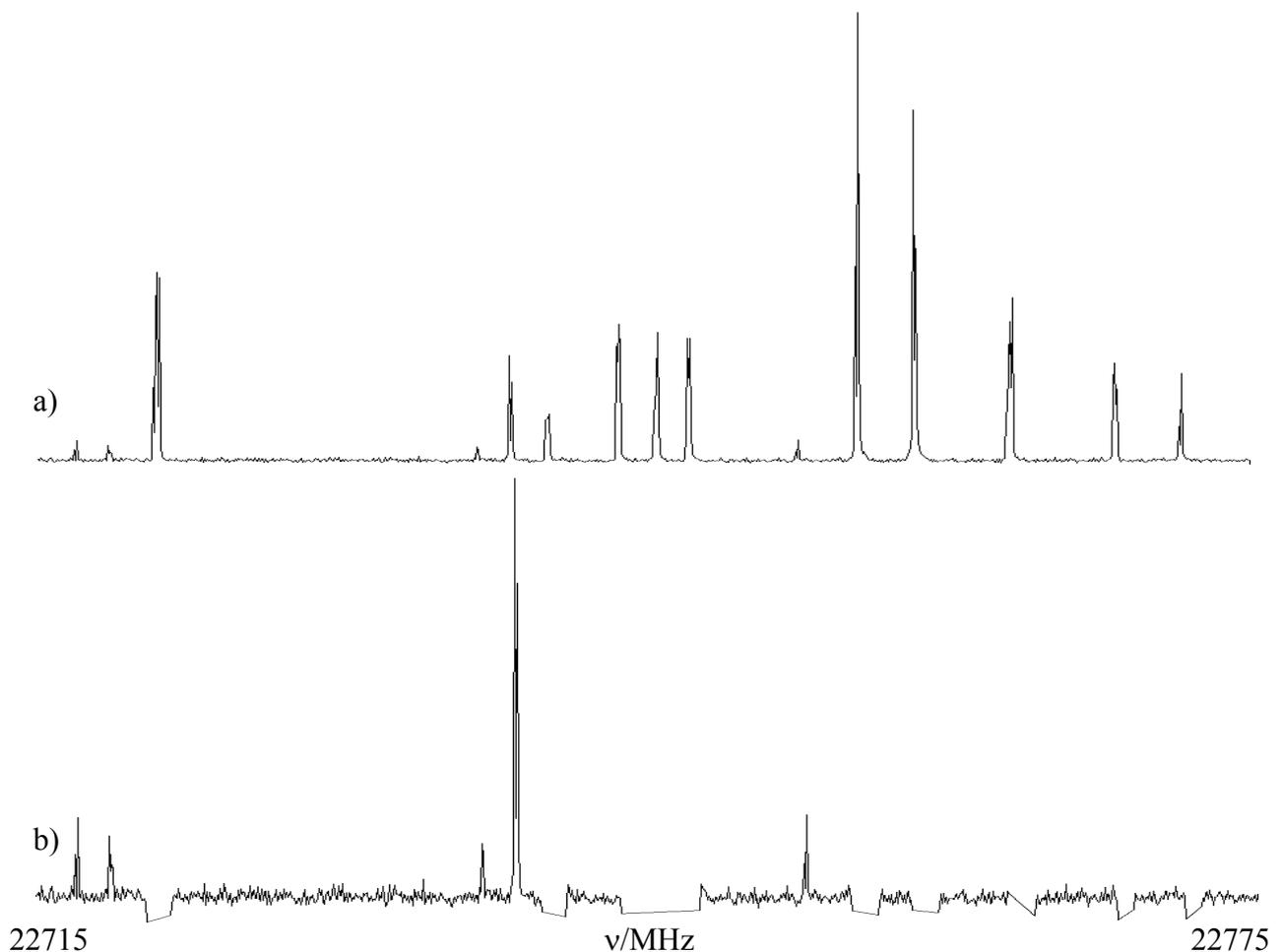


Abbildung 5.6 Auszug aus dem Rotationsspektrum a) vor und b) nach der Bereinigung von Fremdsignalen mit Hilfe des Programms JetBeam95 [151]

Es war möglich Rotationsübergänge des Chlormethanols im Frequenzbereich zwischen 7 und 25 GHz mit Hilfe des hochauflösenden Fouriertransform Mikrowellenspektrometers zu erfassen. Dabei besitzen die experimentell bestimmten Übergangsfrequenzen eine Genauigkeit von 1 kHz oder besser, lediglich bei Messungen mit reduziertem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist diese Ungenauigkeit maximal verdoppelt.

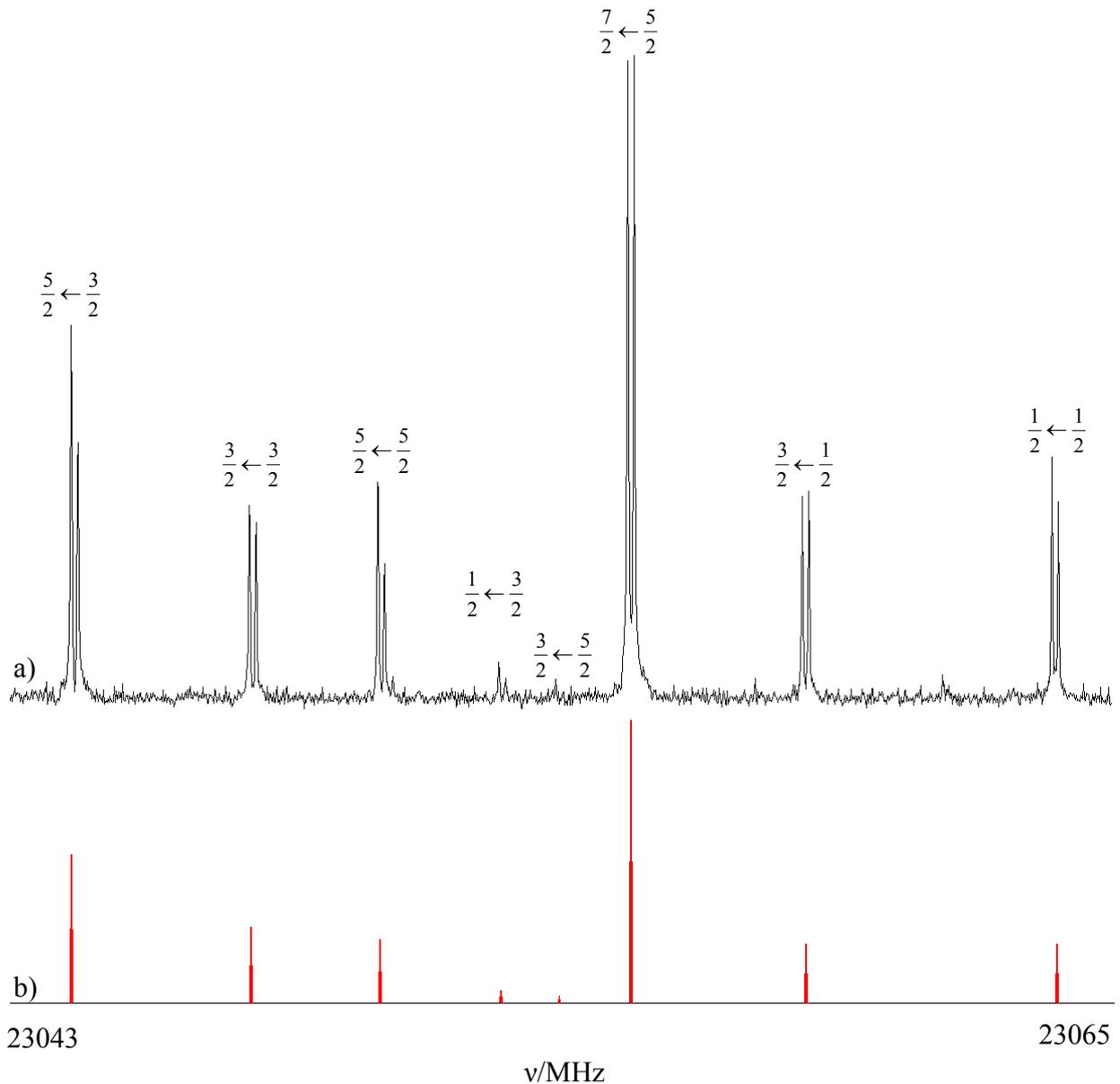


Abbildung 5.7 Kernquadrupolkopplungskomponenten $F' \leftarrow F$ des $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c} = 2_{11} \leftarrow 1_{10}$ Übergangs vom $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$ a) im gemessenen Spektrum und b) als Simulation mit den im Programm JetBeam95 angepassten Konstanten (ohne Doppleraufspaltung)

Zwei Sätze an *a*-typ Übergängen wurden beobachtet, die den beiden Isotopomeren $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$ und $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$ zugeordnet werden konnten. Die Tabellen 5.1 und 5.2 fassen die experimentellen Daten zusammen.

Von den durch *ab initio* Rechnungen auf CCSD/cc-pVTZ-Niveau für den Grundzustand vorhergesagten Übergangsfrequenzen [133] ergab sich eine mittlere Abweichung der experimentellen Ergebnisse von ca. 1,5%.

Tabelle 5.1
 Frequenzen ν der Hyperfeinkomponenten $F' \leftarrow F$ der Rotationsübergänge
 $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$ des Chlormethanolhauptisotopomers $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$

$J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$	$F' \leftarrow F$	ν /MHz	$\delta\nu(\text{ber.-gem.})^a$ / kHz
$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11463,76776	2,56
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11478,05662	-4,51
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11489,48070	1,95
$2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22355,05057	-2,67
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22360,69137	0,06
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22361,43070	1,38
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22367,06942	6,19
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22368,58866	5,40
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22369,33274	-6,34
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22372,18846	-3,46
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22380,08819	-0,56
$2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22931,01607	-1,17
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22932,22738	-0,12
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22942,43963	5,82
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22945,30018	4,24
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22946,51339	-4,34
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22946,52821	-6,60
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22956,72854	-1,30
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22971,01329	3,47
$2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23524,30257	-3,40
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23528,86343	-1,85
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23532,19127	6,04
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23535,24381	6,46
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23536,75339	6,33
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23538,58350	-5,82
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	23543,08754	-7,53
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	23549,46893	-0,23

^a Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle 5.2
 Frequenzen ν der Hyperfeinkomponenten $F' \leftarrow F$ der Rotationsübergänge
 $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$ des Chlormethanolisotopomers $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$

$J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K_a, K_c}$	$F' \leftarrow F$	ν /MHz	$\delta\nu(\text{ber.-gem.})^a$ / kHz
$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11235,75001	2,08
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11247,03921	-3,15
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	11256,06544	1,06
$2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	21918,83700	-3,22
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	21923,28080	0,42
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	21923,89135	2,12
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	21928,33398	6,92
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	21929,50522	3,48
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	21930,12064	-4,98
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	21932,39396	-4,00
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	21938,61818	-0,74
$2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22473,56315	-0,52
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22474,52173	-0,25
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22482,58945	3,62
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	22484,84979	2,90
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22485,80738	-1,93
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	22485,82066	-6,04
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22493,87777	-0,73
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	22505,16414	2,96
$2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23043,38827	-2,97
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23047,00139	-0,58
	$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23049,60566	4,26
	$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	23052,05906	4,31
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23053,22037	5,06
	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	23054,67196	-4,78
	$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	23058,21122	-4,95
$\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	23063,26919	-0,36	

^a Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Unter Verwendung des Modells des starren Rotators, der geringen Zentrifugalverzerrungseffekten sowie Kernquadrupolaufspaltungen erster Ordnung aufgrund der Kopplung eines Spin- $\frac{3}{2}$ -Kerns mit der Molekülrotation unterworfen ist, gelang die Analyse der experimentellen Daten für beide Isotopomere mit Hilfe des Anpassungsprogramms SPFIT von H. M. Pickett [78, 79]. Die Anpassung der Rotationskonstanten B und C, der Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J und D_{JK} sowie der Diagonalelemente des Kernquadrupolkopplungstensors $-\chi_{aa} = \chi_{bb} + \chi_{cc}$ und $\chi_- = \chi_{bb} - \chi_{cc}$ im Hauptträgheitsachsensystem erfolgte nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. Die Anpassungsergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Den ermittelten Rotationskonstanten B und C entsprechen die ebenfalls in Tabelle 5.3 enthaltenen Trägheitsmomente um die *b*- beziehungsweise *c*-Achse des in Abbildung 5.8 dargestellten Hauptträgheitsachsensystems des Chlormethanols.

Tabelle 5.3

Molekulare Konstanten^a A, B, C, D_J , D_{JK} , χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} , sowie Trägheitsmomente^a I_b und I_c für beide Chlormethanolisotopomere

Isotopomer	³⁵ ClCH ₂ OH	³⁷ ClCH ₂ OH
A/MHz ^b	36216,83677	36166,24590
B/MHz	6029,7322(16)	5903,3604(16)
C/MHz	5445,0417(16)	5341,0347(16)
D_J /MHz	-0,10474(20)	-0,09557(20)
D_{JK} /MHz	0,60461(42)	0,54980(42)
χ_{aa}	-57,13568(46)	-45,14131(46)
χ_-^c	-6,05540(93)	-4,65948(93)
I_b /u·pm ²	838157,88(22)	856100,12(23)
I_c /u·pm ²	928159,57(27)	946233,80(29)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b Ergebnisse der CCSD/cc-pVTZ-Berechnungen [133]

^c $\chi_- = \chi_{bb} - \chi_{cc}$

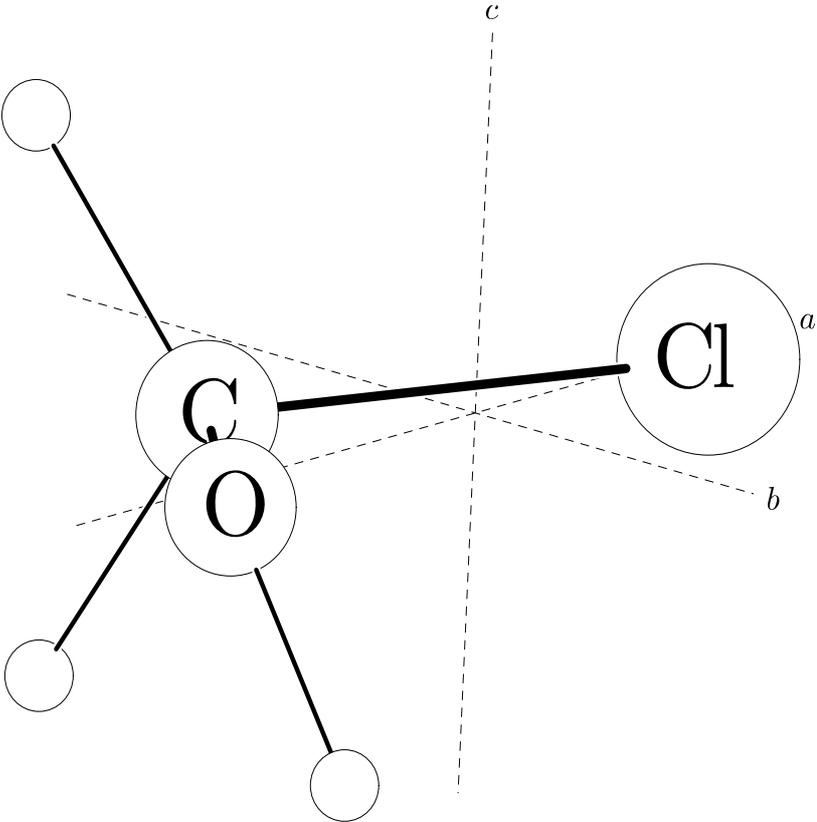


Abbildung 5.8 Darstellung des Chlormethanols in seinem Hauptträgheitsachsensystem

5.4 Diskussion

Die für das Chlormethanol gemessenen Rotationsspektren der beiden häufigsten Isotopomere $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$ und $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$ konnten zugeordnet und ausgewertet werden. Die Aufspaltungen der Rotationsübergänge des naheprolaten Kreisels aufgrund der Kernquadrupolkopplung kann im Rahmen dieser Ergebnisse sehr gut mit Hilfe der Diagonalelemente des Kernquadrupolkopplungstensors im Trägheitshauptachsensystem beschrieben werden. Für die hier untersuchten Zustände wurden keine Effekte höherer Ordnung in messbaren Größenordnungen beobachtet. Aus Tabelle 5.4 ist ersichtlich, dass die Verhältnisse der jeweiligen isotopomeren Kernquadrupolkopplungskonstanten $^{35}\chi_{ii} : ^{37}\chi_{ii}$ sehr gut mit dem Quotienten aus den Kernquadrupolmomenten $Q_{35} : Q_{37}$ übereinstimmen, was die Zugehörigkeit der jeweiligen Übergänge zu isotopomeren Serien zu einer Spezies unterstützt.

Tabelle 5.4

Verhältnis der Kernquadrupolkopplungskonstanten beider Isotopomere $\frac{^{35}\chi_{ii}}{^{37}\chi_{ii}}$ ^a

Zustand	$\frac{^{35}\chi_{aa}}{^{37}\chi_{aa}}$	$\frac{^{35}\chi_{bb}}{^{37}\chi_{bb}}$	$\frac{^{35}\chi_{cc}}{^{37}\chi_{cc}}$	$\frac{Q_{35}}{Q_{37}}$ ^b
G	1,265707(23)	1,261807(104)	1,268877(85)	1,2688

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b aus [80]

In der Anpassung der molekularen Konstanten wird die interne Dynamik im Chlormethanol nicht berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass aufgrund einer hohen Barriere zur internen Rotation die Tunnelbewegung der OH-Gruppe von der Gesamtrotation des Moleküls separiert werden kann. Der angewandte Hamiltonoperator berücksichtigt entsprechend auch keine Wechselwirkungen zwischen den sich durch die interne Rotation ergebenden Tunnelzuständen, die die Energie der Rotationsniveaus beeinflussen. Wie in den Tabellen 5.1 und 5.2 zu erkennen ist, liegen die Abweichungen der Anpassungsergebnisse für die einzelnen Rotationsübergänge etwas über der angenommenen Messgenauigkeit. Die beobachteten Abweichungen von 7 kHz oder darunter sind jedoch ein Indiz für die begrenzte Gültigkeit dieser Annahmen. Ungewöhnlich sind zudem die Vorzeichen der beiden angepassten Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J und D_{JK} . Anders als die im Allgemeinen gefundenen Zentrifugalverzerrungsparameter ist die erstere Konstante positiv und letztere

trägt ein negatives Vorzeichen. Die Beträge der Konstanten besitzen jedoch gewöhnliche Größenordnungen.

Im Rahmen der Annahmen zur Auswertung, die der internen Dynamik des Moleküls nur bedingt gerecht werden, ist eine Standardabweichung von 3,93 kHz, also unter 4 kHz, durchaus befriedigend, und die ermittelten effektiven molekularen Konstanten beschreiben das Rotationsspektrum des Chlormethanols sehr gut. Gelingt die spektroskopische Charakterisierung mehrerer molekularer Systeme, die eine interne Dynamik einer OH-Funktion in Zusammenhang mit dem anomeren Effekt wie das hier untersuchte Chlormethanol oder das 2-Propinol [145] besitzen, wird eine genauere theoretische Behandlung Erfolg versprechend.

Theoretische Berechnungen auf B3LYP-Niveau ergaben für die Höhe der *cis*-Tunnelbarriere der OH-Rotation im Chlormethanol eine Größenordnung von $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [138], während für den 2-Propinylalkohol eine Höhe von ca. $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus spektroskopischen Messungen ermittelt wurde [145]. In letzterer Verbindung ergibt sich aufgrund der niedrigen Barriere eine Tunnelniveaufspaltung von $0,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hirota war in der Lage für diese beiden Zustände separate *a*-typ Rotationsspektren zu beobachten. Da die *cis*-Barriere im Chlormethanol um einen Faktor acht größer berechnet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Aufspaltung aufgrund der Tunneldynamik in diesem Fall sehr viel geringer ist und die Rotationsspektren beider Zustände so ähnlich ausfallen, dass es nur zu einer leichten Verschiebung der Rotationsübergänge kommt, die selbst mit hochauflösender Rotationsspektroskopie nicht separiert werden kann. In der Tat wurde kein zweites Spektrum eines weiteren Tunnelzustandes oder Anzeichen einer Aufspaltung beobachtet. Die Anwendung eines Ansatzes zur Beschreibung der Energiezustände dieses Moleküls unter Berücksichtigung der internen Dynamik (engl. *flexible model*) [152] soll dies jedoch noch weiter stützen.

Interessante Auswirkungen auf das Rotationsspektrum hat die interne Rotation der asymmetrischen OH-Gruppe, da der Anteil des molekularen Dipolmoments entlang der Hauptträgheitsachse *c* im Zuge der Tunnelbewegung das Vorzeichen wechselt. Die Anteile entlang den Hauptträgheitsachsen *a* und *b* variieren dagegen symmetrisch mit dem Diederwinkel γ . Die Übergänge, die von den Dipolmomentanteilen *a* und *b* abhängen, finden damit innerhalb der beiden Tunnelzustände statt [145]. Für die *c*-typ Übergänge geht aufgrund des antisymmetrischen Verhaltens der *c*-Dipolmomentkomponente auch ein Wechsel des Tunnelzustandes einher. Dieser Effekt, der in Abbildung 5.9 vereinfacht illustriert wird, hat zur Folge, dass die *c*-typ Übergänge des Alkinols, welches eine analoge

interne Dynamik aufweist, aufgrund der niedrigen Barriere nur für hohe J- und K-Zustände im Frequenzbereich des Molekularstrahlmikrowellenspektrometers liegen. So konnten tatsächlich trotz sorgfältiger Suche auch keine *c*-typ Übergänge des Chlormethanols im Spektrum identifiziert werden. Bei niedrigen Barrieren werden für diese *c*-typ Übergänge zudem Abweichungen von dem anhand der angepassten Kernquadrupolkopplungsparameter vorausgesagten Aufspaltungsmuster erwartet. Eine positive Identifizierung ist deshalb und auch aufgrund der Fülle an weiteren Spezies im Strahl schwierig. Wie Hirota ausführt [145] ist mit Hilfe von Stark-Effektmessungen eine Zuordnung der dort gemessenen Übergänge erleichtert. Die von ihm untersuchten J,K-Übergänge sind jedoch im Fall von Molekularstrahlspektrometern nicht populiert und sind daher für das Chlormethanol schwer zu beobachten.

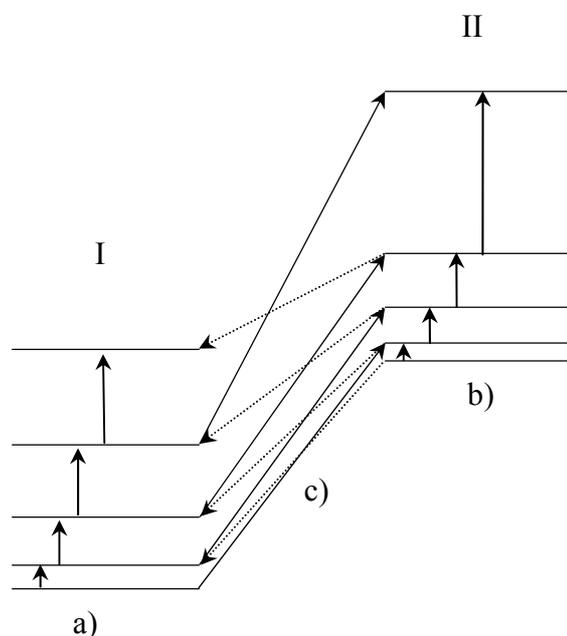


Abbildung 5.9 Schema der *a*- und *b*-typ Rotationsübergänge für den Grundzustand I a) und den zweiten Tunnelzustand II b) sowie *c*-typ Übergänge zwischen den Tunnelspezies I und II c) im 2-Propinol

Übergänge des *b*-Typs konnten für keinen Tunnelzustand beobachtet werden. Diese Übergänge sind aufgrund der sehr geringen *b*-Komponente des molekularen Dipolmomentes intensitätsschwach, so dass deren mikrowellenspektroskopische Beobachtung erschwert ist.

5.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die erste rotationsspektroskopische Charakterisierung des atmosphärenchemisch relevanten und instabilen Chlormethanols. Die Präparation der Verbindung erfolgte mittels einer Gleichspannungsentladung eines gasförmigen Dichlormethan-Methanol-Gemisches in Neon. Die Erzeugungsbedingungen und konnten über flugzeitmassenspektrometrische Observierungen optimiert werden. Das Ergebnis der Fouriertransform mikrowellenspektroskopischen Untersuchung erbrachte die *a*-typ Rotationsspektren der beiden häufigsten Isotopomere der Verbindung $^{35}\text{ClCH}_2\text{OH}$ und $^{37}\text{ClCH}_2\text{OH}$. Es konnten alle acht durch Kernquadrupolkopplung aufgespaltene *a*-typ Übergänge beider Isotopomere, die im verfügbaren Frequenzbereich liegen, identifiziert werden. Es gelang die Anpassung der effektiven Rotationskonstanten B und C , der Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J und D_{JK} sowie der Diagonalelemente der Kernquadrupolkopplungstensoren χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{cc} im Trägheitshauptachsensystem des Chlormethanols. Aufgrund der Tunnelbewegung der asymmetrischen Hydroxylgruppe besitzt das Molekül eine Potentialfunktion mit einem Doppelminimum. Die Anpassung der molekularen Konstanten eines halb-starren Rotators, der nur leichter Zentrifugalverzerrung unterliegt, das heißt Effekte der molekularen Dynamik nicht explizit berücksichtigt, führt zu einer Standardabweichung, die nur geringfügig über der angenommenen Messgenauigkeit liegt, so dass die effektiven molekularen Parameter das Rotationsspektrum mit hoher Genauigkeit beschreiben.

Anhang

Tabelle A.1
Frequenzen ν der Rotationsübergänge $J+1 \leftarrow J$ von 43 TeSe-Isotopomeren im Schwingungszustand ν

Isotopomer	$x^a/\%$	$J+1 \leftarrow J$	ν	ν /MHz	$\delta\nu(\text{ber.-gem.})^b/$ kHz
$^{130}\text{Te}^{80}\text{Se}$	17,18	$1 \leftarrow 0$	0	3664,60507	0,123
			2	7329,20365	0,001
			1	7307,75423	-0,126
			2	7286,26530	-0,531
			3	7264,73479	-0,272
			4	7243,16253	-0,307
		$3 \leftarrow 2$	5	7221,54596	0,796
			6	7199,88628	0,709
			0	10993,78872	-0,079
			1	10961,61625	-1,930
			2	10929,38072	-0,402
			3	10897,08286	2,081
		$4 \leftarrow 3$	4	10864,72670	-0,201
			5	10832,30380	-0,502
			6	10799,81297	0,678
			0	14658,35272	0,707
			1	14615,45476	-0,427
			2	14572,47581	-0,147
		$5 \leftarrow 4$	3	14529,41735	-2,369
			4	14486,27100	-0,429
			5	14443,03994	-0,303
6	14399,72205		-1,947		
0	18322,89165		-0,374		
1	18269,26734		0,069		
$6 \leftarrow 5$	2	18215,54643	-2,359		
	3	18161,71943	-0,986		
$^{128}\text{Te}^{80}\text{Se}$	15,84	$6 \leftarrow 5$	0	21987,39542	0,033
			7	25651,85943	-0,206
		$1 \leftarrow 0$	0	3686,42796	0,352
			2	7372,84984	-0,032
			1	7351,20987	-1,800
			2	7329,52803	-1,967
			3	7307,80115	1,493
			4	7286,03828	-1,616
		$2 \leftarrow 1$	5	7264,22946	-2,479
			6	7242,37176	0,690
			0	11059,25766	0,015
			1	11026,79504	0,028
			2	10994,27408	-2,022
			3	10961,68663	0,297
		$3 \leftarrow 2$	4	10929,03950	-1,542
			5	10896,32671	-3,276
			6	10863,53913	2,507

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.1-Fortsetzung 1

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	v	v /MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz	
¹²⁸ Te ⁸⁰ Se	15,84	4←3	0	14745,64541	-0,313	
			1	14702,35868	2,941	
			2	14658,99835	-0,743	
			3	14615,55083	-0,064	
			4	14572,01976	-0,952	
			5	14528,39938	0,062	
		5←4	6	14484,68962	0,760	
			0	18432,00444	0,819	
			1	18377,90245	-1,536	
		6←5	2	18323,69590	0,003	
			0	22118,33125	0,097	
			7←6	0	25804,61771	-1,165
¹²⁶ Te ⁸⁰ Se	9,32	1←0	0	3708,93881	-0,561	
		2←1	0	7417,86980	-0,200	
			1	7396,02877	0,252	
			2	7374,14659	1,086	
			4	7330,25878	-0,750	
			5	7308,24922	-1,815	
		3←2	0	11126,78694	0,214	
			1	11094,02704	-0,753	
			2	11061,20652	-2,253	
			3	11028,31614	3,212	
			4	10995,36936	0,438	
			0	14835,68357	0,443	
		4←3	1	14792,00149	1,366	
			2	14748,24068	-0,516	
			3	14704,39323	0,380	
			4	14660,46098	0,109	
		5←4	0	18544,55284	0,438	
			1	18489,95117	0,662	
			2	18435,24511	3,356	
		6←5	0	22253,38754	0,510	
			7←6	0	25962,18097	0,461
		¹³⁰ Te ⁷⁸ Se		8,11	1←0	0
2←1	0		7445,51838		-0,054	
3←2	0		11168,26010		0,015	
	1		11135,31520		0,419	
	2		11102,30959		-0,080	
	0		14890,98096		0,093	
4←3	1		14847,05543		-0,371	
	2		14803,04663		0,283	
	0		18613,67444		-0,250	
5←4	1		18558,76594		0,758	
	2	18503,75703	-0,514			

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.1-Fortsetzung 2

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	v	v /MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz
¹³⁰ Te ⁷⁸ Se	8,11	6←5	0	22336,33297	-0,392
			1	22270,44360	-0,013
			2	22204,43156	-0,192
		7←6	0	26058,95093	-1,665
¹²⁸ Te ⁷⁸ Se	7,48	1←0	0	3744,58524	-0,023
			0	7489,16437	-0,969
			0	11233,72742	0,102
		4←3	1	11200,49276	-0,299
			2	11167,19553	-0,478
			0	14978,27055	-0,002
		5←4	1	14933,95804	-0,908
			2	14889,56054	0,048
			0	18722,78746	-2,014
			1	18667,39388	-0,204
		6←5	2	18611,89812	-0,124
			0	22467,26507	0,114
			1	22400,79445	0,611
			2	22334,19919	1,054
0	26211,70205		0,682		
¹²⁶ Te ⁷⁸ Se	4,40	1←0	0	3767,09403	0,568
			0	7534,18190	0,180
		3←2	0	11301,25515	0,178
			1	11267,71962	0,041
		4←3	0	15068,30716	0,066
			1	15023,59300	0,004
		5←4	0	18835,33256	-1,903
			1	18779,43794	-0,061
		6←5	0	22602,31819	0,314
			1	22535,24686	0,311
¹²⁵ Te ⁸⁰ Se	3,48	2←1	0	7440,88052 ^c	0,362
			0	11161,30401 ^c	-0,041
		4←3	0	14881,70561 ^c	0,622
		5←4	0	18602,08326 ^c	-2,530
		6←5	0	22322,41965 ^c	0,871
¹³⁰ Te ⁸² Se	3,17	2←1	0	7218,51178	-0,147
			0	10827,75124	-0,122
		3←2	1	10796,30337	0,683
			0	14436,97112	-0,113
		4←3	1	14395,04131	0,277
			0	18046,16505	-0,284
		5←4	1	17993,75338	-0,389
			1	21592,43165	0,083

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

^c hypothetische Mittenfrequenz der in Tabelle A.4 gegebenen Hyperfeinkomponenten

Tabelle A.1-Fortsetzung 3

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	v	v /MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz
¹³⁰ Te ⁷⁶ Se	3,11	2←1	0	7567,88765	-1,949
			1	11351,81055	0,050
		3←2	0	11318,04929	0,000
			1	15135,71370	0,257
		4←3	0	15090,69797	0,907
			1	18919,59140	-2,809
¹²⁸ Te ⁸² Se	2,92	2←1	0	7262,15869	0,135
			1	10893,22173	-0,022
		3←2	0	10861,48835	0,193
			1	14524,26558	-0,823
		4←3	0	14481,95321	0,659
			1	18155,28356	-2,202
¹²⁸ Te ⁷⁶ Se	2,87	2←1	0	18102,39266	0,089
			1	7611,53060	-0,956
		3←2	0	11417,27627	0,036
			1	11383,22316	-1,109
		4←3	0	15223,00062	0,557
			1	15177,59559	-0,087
¹³⁰ Te ⁷⁷ Se	2,61	2←1	0	19028,69832	-1,327
			1	18971,94071	-0,809
		3←2	0	7505,80763 ^c	-1,101
			1	11258,69225 ^c	-0,115
		4←3	0	11225,34537 ^c	0,678
			1	15011,55673 ^c	-0,178
¹²⁸ Te ⁷⁷ Se	2,41	5←4	0	18764,39175 ^c	0,966
			1	7549,45076 ^c	0,285
		2←1	0	11324,15867 ^c	0,034
			1	15098,84506 ^c	-0,135
		3←2	0	15053,99426 ^c	0,227
			1	18873,50680 ^c	-4,236
¹²⁴ Te ⁸⁰ Se	2,30	5←4	0	7464,32951	-2,154
			1	11196,47364	-0,069
		2←1	0	11163,40474	-0,781
			1	14928,59951	-0,680
		3←2	0	14884,50660	-0,585
			1	18660,69414	2,008
¹²⁶ Te ⁸² Se	1,72	5←4	0	18605,58080	-0,671
			1	7307,18047	-0,787
		2←1	0	10960,75273	0,059
			1	10928,72266	0,951
		3←2	0	14614,30489	0,924
			1	14571,60018	0,063
4←3	0	18267,83579	-3,727		
	1				

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

^c hypothetische Mittenfrequenz der in Tabelle A.4 gegebenen Hyperfeinkomponenten

Tabelle A.1-Fortsetzung 4

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	v	v /MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz
¹²⁶ Te ⁷⁶ Se	1,69	2←1	0	7656,54777	-0,613
		3←2	0	11484,80205	0,310
			1	11450,44529	-0,237
		4←3	0	15313,03507	0,444
			1	15267,22547	0,300
		5←4	0	19141,23978	-0,513
¹²⁵ Te ⁷⁸ Se	1,64	2←1	0	7557,19164 ^c	1,153
		3←2	0	11335,77018 ^c	1,108
		4←3	0	15114,32718 ^c	1,123
		5←4	0	18892,85863 ^c	-1,954
¹²⁶ Te ⁷⁷ Se	1,42	2←1	0	7594,46890 ^c	0,249
		3←2	0	11391,68441 ^c	1,235
		4←3	0	15188,87975 ^c	0,698
		5←4	0	18986,04684 ^c	-0,514
¹²² Te ⁸⁰ Se	1,23	2←1	0	7512,29293	-1,132
		3←2	0	11268,42050	-0,492
			1	11235,03062	0,003
		4←3	0	15024,52759	-0,598
			1	14980,00720	0,613
		5←4	0	18780,60856	-2,885
¹²⁴ Te ⁷⁸ Se	1,08	2←1	0	7580,63854	0,149
		3←2	0	11370,94021	-0,189
			1	11337,09334	-0,142
		4←3	0	15161,21953	0,208
			1	15116,09133	-0,688
		5←4	0	18951,47125	-0,614
¹²⁵ Te ⁸² Se	0,64	2←1	0	7330,19205 ^c	-0,542
		3←2	0	10995,26976 ^c	0,661
		4←3	0	14660,32841 ^c	0,716
		5←4	0	18325,36448 ^c	-3,594
¹²⁵ Te ⁷⁶ Se	0,63	2←1	0	7679,55730 ^c	-0,025
		3←2	0	11519,31634 ^c	1,087
		4←3	0	15359,05497 ^c	0,426
		5←4	0	19198,76144 ^c	2,348
¹²² Te ⁷⁸ Se	0,58	2←1	0	7628,60194	0,009
		3←2	0	11442,88610	-1,418
			1	11408,71701	-1,406
		4←3	0	15257,14563	-0,104
		5←4	0	19071,38193	-4,745
¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	0,53	2←1	0	7617,47912 ^c	0,448
		3←2	0	11426,20235 ^c	-1,185
		4←3	0	15234,90050 ^c	0,436
		5←4	0	19043,57083 ^c	0,776

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

^c hypothetische Mittenfrequenz der in Tabelle A.4 gegebenen Hyperfeinkomponenten

Tabelle A.1-Fortsetzung 5

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	v	v /MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz
¹²³ Te ⁸⁰ Se	0,45	2←1	0	7488,08272 ^c	-0,179
		3←2	0	11232,10583 ^c	0,407
		4←3	0	14976,10861 ^c	0,233
		5←4	0	18720,08314 ^c	0,190
¹²⁴ Te ⁸² Se	0,42	2←1	0	7353,63950	-0,964
		3←2	0	11030,44088	-0,025
		4←3	0	14707,22387	-1,034
		5←4	0	18383,97652	1,179
¹²⁴ Te ⁷⁶ Se	0,42	2←1	0	7703,00220	0,366
		3←2	0	11554,48717	-1,920
		4←3	0	15405,94680	-1,185
		5←4	0	19257,37537	0,852
¹²⁴ Te ⁷⁷ Se	0,35	2←1	0	7640,92582 ^c	-0,655
		3←2	0	11461,37018 ^c	-0,732
		4←3	0	15281,79225 ^c	-0,479
¹³⁰ Te ⁷⁴ Se	0,30	2←1	0	7696,77460	0,238
		3←2	0	11545,14339	0,298
		4←3	0	15393,48956	0,696
		5←4	0	19241,81063	-3,517
¹²⁸ Te ⁷⁴ Se	0,29	2←1	0	7740,41765	-0,055
		3←2	0	11610,60920	-1,587
		4←3	0	15480,77587	-0,776
		5←4	0	19350,91370	-1,173
¹²² Te ⁸² Se	0,23	2←1	0	7401,60541	-1,302
		3←2	0	11102,38950	-0,509
		4←3	0	14803,15379	-0,521
		5←4	0	18503,88940	0,675
¹²² Te ⁷⁶ Se	0,22	2←1	0	7750,96642	-1,830
		3←2	0	11626,42735	0,703
		4←3	0	15501,86975	-0,831
¹²³ Te ⁷⁸ Se	0,21	2←1	0	7604,39481 ^c	-1,522
		3←2	0	11406,57128 ^c	0,527
		4←3	0	15208,72938 ^c	-0,805
¹²² Te ⁷⁷ Se	0,19	2←1	0	7688,88671 ^c	1,106
		3←2	0	11533,31280 ^c	0,393
		4←3	0	15377,71697 ^c	-0,637
¹²⁶ Te ⁷⁴ Se	0,17	2←1	0	7785,43553	-1,642
		3←2	0	11678,13291	-1,077
		4←3	0	15570,80638	0,598
¹²³ Te ⁸² Se	0,08	2←1	0	7377,39306 ^c	1,221
		3←2	0	11066,07688 ^c	-2,518
		4←3	0	14754,73347 ^c	0,504

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

^c hypothetische Mittenfrequenz der in Tabelle A.4 gegebenen Hyperfeinkomponenten

Tabelle A.1-Fortsetzung 6

Isotopomer	$x^a/\%$	$J+1 \leftarrow J$	ν	ν /MHz	$\delta\nu(\text{ber.}-\text{gem.})^b/$ kHz
$^{123}\text{Te}^{76}\text{Se}$	0,08	2 \leftarrow 1	0	7726,75633 ^c	0,222
		3 \leftarrow 2	0	11590,11483 ^c	1,285
		4 \leftarrow 3	0	15453,45529 ^c	-2,070
$^{123}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0,07	3 \leftarrow 2	0	11497,00101 ^c	-0,230
		4 \leftarrow 3	0	15329,29813 ^c	1,870
$^{125}\text{Te}^{74}\text{Se}$	0,06	2 \leftarrow 1	0	7808,44231 ^c	1,074
		3 \leftarrow 2	0	11712,64570 ^c	0,264
		4 \leftarrow 3	0	15616,82553 ^c	0,079
$^{120}\text{Te}^{80}\text{Se}$	0,05	2 \leftarrow 1	0	7561,83640	0,766
		3 \leftarrow 2	0	11342,73872	-0,894
		4 \leftarrow 3	0	15123,61719	-0,211
$^{124}\text{Te}^{74}\text{Se}$	0,04	2 \leftarrow 1	0	7831,88672	1,320
		3 \leftarrow 2	0	11747,81483	-1,997
		4 \leftarrow 3	0	15663,71428	0,274
$^{122}\text{Te}^{74}\text{Se}$	0,02	2 \leftarrow 1	0	7879,84769	1,079
		3 \leftarrow 2	0	11819,75146	2,231
		4 \leftarrow 3	0	15759,63445	0,805
$^{120}\text{Te}^{78}\text{Se}$	0,02	2 \leftarrow 1	0	7678,14397	2,130
		3 \leftarrow 2	0	11517,19847	2,200
		4 \leftarrow 3	0	15356,22965	3,416

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach der Anpassung der Parameter durch das Programm DParFit 3.0 [72] berechneten Übergangsfrequenzen

^c hypothetische Mittenfrequenz der in Tabelle A.4 gegebenen Hyperfeinkomponenten

Tabelle A.2

Dunham-Parameter^a $Y_{l,m}$, Born-Oppenheimer-Korrekturparameter^d δ_i , isotopomerunenabhängige BOBs^a Δ_i , spektroskopische Konstanten^a B_e , $-\alpha_e$, γ_e , ε_e , $-D_e$, ω_e , $-\omega_e x_e$ und Gleichgewichtsabstände^a r_e der 43 TeSe-Isotopomere

Isotopomer	$Y_{0,1}^b/\text{MHz}$	$Y_{1,1}^b/\text{MHz}$	$Y_{2,1}^b/\text{kHz}$	$Y_{3,1}^b/\text{Hz}$	$Y_{0,2}^b/\text{kHz}$	$Y_{1,0}^c/\text{GHz}$	$Y_{2,0}^d/\text{MHz}$	$r_e/\text{Å}$	$\delta_{0,1}^{\text{Se}}/\text{MHz}$	$\delta_{0,1}^{\text{Te}}/\text{MHz}$
	B_e	$-\alpha_e$	γ_e	ε_e	$-D_e$	ω_e	$-\omega_e x_e$			
¹³⁰ Te ⁸⁰ Se	1834,980709(54)	-5,352710(80)	-4,762(39)	-47,0(46)	-0,28060(41)	9385,0(69)	-22,306(35)	2,3593148(15)	0,2640(4)	0,1626(55)
¹²⁸ Te ⁸⁰ Se	1845,916255(53)	-5,400642(80)	-4,819(39)	-47,7(47)	-0,28396(42)	9412,8(70)	-22,438(35)	2,3593164(15)		
¹²⁶ Te ⁸⁰ Se	1857,196041(53)	5,450231(80)	-4,878(40)	-48,4(47)	-0,28744(42)	9441,5(69)	-22,576(35)	2,3593181(15)		
¹³⁰ Te ⁷⁸ Se	1864,123514(55)	-5,480761(80)	-4,915(40)	-48,9(48)	-0,28959(43)	9459,1(70)	-22,660(36)	2,3593192(15)	$\Delta_{0,1}^{\text{Se}}$	$\Delta_{0,1}^{\text{Te}}$
¹²⁸ Te ⁷⁸ Se	1875,058979(54)	-5,529071(80)	-4,972(41)	-49,6(49)	-0,29299(43)	9486,9(70)	-22,793(36)	2,3593208(15)	-20,9541(32)	-20,9787(71)
¹²⁶ Te ⁷⁸ Se	1886,338681(54)	-5,579049(80)	-5,032(41)	-50,4(49)	-0,29653(44)	9515,4(71)	-22,930(36)	2,3593225(15)		
¹²⁵ Te ⁸⁰ Se	1862,961586(54)	-5,475637(80)	-4,908(40)	-48,8(48)	-0,28922(43)	9456,3(70)	-22,646(36)	2,3593190(15)		
¹³⁰ Te ⁸² Se	1807,247142(55)	-5,231792(80)	-4,619(38)	-45,2(44)	-0,27218(40)	9313,8(68)	-21,969(35)	2,3593107(15)		
¹³⁰ Te ⁷⁶ Se	1894,783377(58)	-5,616564(80)	-5,078(41)	-50,9(50)	-0,29919(44)	9536,6(70)	-23,033(37)	2,3593237(15)		
¹²⁸ Te ⁸² Se	1818,182765(54)	-5,279361(80)	-4,675(38)	-45,9(45)	-0,27548(41)	9342,0(70)	-22,102(35)	2,3593123(15)		
¹²⁸ Te ⁷⁶ Se	1905,718757(56)	-5,665269(80)	-5,136(42)	-51,7(51)	-0,30266(45)	9564,0(71)	-23,166(37)	2,3593254(15)		
¹³⁰ Te ⁷⁷ Se	1879,229007(56)	-5,547530(80)	-4,995(41)	-49,9(49)	-0,29430(53)	9497,4(69)	-22,844(36)	2,3593214(15)		
¹²⁸ Te ⁷⁷ Se	1890,164430(55)	-5,596035(80)	-5,053(41)	-50,6(50)	-0,29774(44)	9524,9(70)	-22,976(37)	2,3593230(15)		
¹²⁴ Te ⁸⁰ Se	1868,836190(55)	-5,501563(80)	-4,939(40)	-49,2(48)	-0,29105(43)	9471,2(70)	-22,717(36)	2,3593199(15)		
¹²⁶ Te ⁸² Se	1829,462630(54)	-5,328578(80)	-4,733(39)	-46,7(46)	-0,27891(41)	9370,9(69)	-22,239(35)	2,3593140(15)		
¹²⁶ Te ⁷⁶ Se	1916,998372(57)	-5,715653(80)	-5,197(42)	-52,4(51)	-0,30625(45)	9592,3(70)	-23,303(37)	2,3593271(15)		
¹²⁵ Te ⁷⁸ Se	1892,104184(55)	-5,604653(80)	-5,063(41)	-50,7(50)	-0,29835(44)	9529,8(70)	-23,000(37)	2,3593233(15)		
¹²⁶ Te ⁷⁷ Se	1901,444089(55)	-5,646213(80)	-5,113(42)	-51,4(50)	-0,30130(44)	9553,4(70)	-23,114(36)	2,3593247(15)		
¹²² Te ⁸⁰ Se	1880,853929(58)	-5,554729(80)	-5,003(41)	-50,0(49)	-0,29481(43)	9501,5(69)	-22,863(37)	2,3593217(15)		
¹²⁴ Te ⁷⁸ Se	1897,978745(56)	-5,630782(80)	-5,095(42)	-51,1(50)	-0,30020(44)	9544,7(70)	-23,072(37)	2,3593242(15)		
¹²⁵ Te ⁸² Se	1835,228216(55)	-5,353793(80)	-4,763(39)	-47,0(46)	-0,28068(41)	9385,5(69)	-22,309(35)	2,3593148(15)		
¹²⁵ Te ⁷⁶ Se	1922,763829(58)	-5,741464(80)	-5,229(43)	-52,8(52)	-0,30810(45)	9606,7(70)	-23,373(37)	2,3593279(15)		

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b Anpassung von Gleichung (4.6) mit dem Programm DParFit 3.0 [72] an die Daten in Tabelle A.1

^c berechnet nach Gleichung (4.10)

^d berechnet nach Gleichung (4.11)

^e berechnet nach Gleichung (4.9)

Tabelle A.2-Fortsetzung

Isotopomer	$Y_{0,1}/\text{MHz}$ B_e	$Y_{1,1}/\text{MHz}$ $-\alpha_e$	$Y_{2,1}/\text{kHz}$ γ_e	$Y_{3,1}/\text{Hz}$ ϵ_e	$Y_{0,2}/\text{kHz}$ $-D_e$	$Y_{1,0}/\text{GHz}$ ω_e	$Y_{2,0}/\text{MHz}$ $-0_e x_e$	$r_e/\text{\AA}$
$^{122}\text{Te}^{78}\text{Se}$	1909,996395(59)	-5,684359(80)	-5,159(42)	-51,9(51)	-0,30402(45)	9574,8(71)	-23,218(38)	2,3593260(15)
$^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1907,209569(56)	-5,671919(80)	-5,144(42)	-51,8(51)	-0,30313(45)	9567,8(71)	-23,184(37)	2,3593256(15)
$^{123}\text{Te}^{80}\text{Se}$	1874,788164(56)	-5,527873(80)	-4,971(41)	-49,6(49)	-0,29291(43)	9486,2(70)	-22,790(36)	2,3593208(15)
$^{124}\text{Te}^{82}\text{Se}$	1841,102861(56)	-5,379527(80)	-4,794(39)	-47,4(46)	-0,28248(42)	9400,5(70)	-22,380(36)	2,3593157(15)
$^{124}\text{Te}^{76}\text{Se}$	1928,638344(59)	-5,767803(80)	-5,261(43)	-53,2(52)	-0,30998(46)	9621,4(71)	-23,445(38)	2,3593288(15)
$^{124}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1913,084108(57)	-5,698152(85)	-5,176(42)	-52,2(51)	-0,30500(45)	9582,6(71)	-23,255(37)	2,35932658(15)
$^{130}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1927,077906(63)	-5,760802(86)	-5,252(43)	-53,1(52)	-0,30948(46)	9617,5(71)	-23,426(39)	2,3593286(15)
$^{128}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1938,013197(62)	-5,809919(86)	-5,312(43)	-53,9(53)	-0,31300(46)	9644,8(71)	-23,559(39)	2,3593302(15)
$^{122}\text{Te}^{82}\text{Se}$	1853,120685(59)	-5,432297(81)	-4,857(40)	-48,2(47)	-0,28618(42)	9431,2(69)	-22,526(37)	2,3593175(15)
$^{122}\text{Te}^{76}\text{Se}$	1940,655901(62)	-5,821810(87)	-5,326(43)	-54,1(53)	-0,31386(46)	9651,3(71)	-23,590(39)	2,3593306(15)
$^{123}\text{Te}^{78}\text{Se}$	1903,930674(57)	-5,657295(84)	-5,127(42)	-51,5(50)	-0,30209(44)	9559,6(70)	-23,144(37)	2,3593251(15)
$^{122}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1925,101712(61)	-5,751941(85)	-5,241(43)	-53,0(52)	-0,30885(45)	9612,5(70)	-23,401(38)	2,3593283(15)
$^{126}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1949,292719(62)	-5,860727(87)	-5,374(44)	-54,7(53)	-0,31666(47)	9672,7(72)	-23,695(39)	2,3593319(15)
$^{123}\text{Te}^{82}\text{Se}$	1847,054877(57)	-5,405641(80)	-4,825(39)	-47,8(47)	-0,28431(42)	9415,7(70)	-22,452(36)	2,3593166(15)
$^{123}\text{Te}^{76}\text{Se}$	1934,590228(60)	-5,794529(86)	-5,293(43)	-53,6(52)	-0,31190(46)	9636,2(71)	-23,517(38)	2,3593297(15)
$^{123}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1919,036015(59)	-5,724771(85)	-5,208(42)	-52,6(51)	-0,30690(45)	9597,5(70)	-23,328(38)	2,3593274(15)
$^{125}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1955,058130(63)	-5,886754(87)	-5,406(44)	-55,1(54)	-0,31854(47)	9687,0(71)	-23,765(39)	2,3593327(15)
$^{120}\text{Te}^{80}\text{Se}$	1893,267868(63)	-5,609826(83)	-5,069(41)	-50,8(50)	-0,29871(44)	9532,9(70)	-23,015(38)	2,3593235(15)
$^{124}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1960,932597(64)	-5,913313(88)	-5,438(44)	-55,5(54)	-0,32045(47)	9701,6(71)	-23,837(40)	2,3593336(15)
$^{122}\text{Te}^{74}\text{Se}$	1972,950055(68)	-5,967769(89)	-5,505(45)	-56,3(55)	-0,32439(48)	9731,3(72)	-23,983(41)	2,3593354(15)
$^{120}\text{Te}^{78}\text{Se}$	1922,410242(64)	-5,739880(85)	-5,227(43)	-52,8(52)	-0,30798(45)	9605,9(70)	-23,369(39)	2,3593279(15)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b Anpassung von Gleichung (4.6) mit dem Programm DParFit 3.0 [72] an die Daten in Tabelle A.1

^c berechnet nach Gleichung (4.10)

^d berechnet nach Gleichung (4.11)

^e berechnet nach Gleichung (4.9)

Tabelle A.3
Rotationskonstanten^a B_v der ersten sieben Vibrationszustände v der 43 TeSe-Isotopomere

Isotopomer	B_0 /MHz	B_1 /MHz	B_2 /MHz	B_3 /MHz	B_4 /MHz	B_5 /MHz	B_6 /MHz
¹³⁰ Te ⁸⁰ Se	1832,303158(178)	1826,940771(178)	1821,568437(178)	1816,185874(178)	1810,792801(178)	1805,388934(178)	1799,973992(178)
¹²⁸ Te ⁸⁰ Se	1843,214724(177)	1837,804289(177)	1832,383787(177)	1826,952932(177)	1821,511438(177)	1816,059017(177)	1810,595384(177)
¹²⁶ Te ⁸⁰ Se	1854,469700(177)	1849,009555(177)	1843,539218(177)	1838,058399(177)	1832,566807(177)	1827,064151(177)	1821,550140(177)
¹³⁰ Te ⁷⁸ Se	1861,381898(181)	1855,891149(181)	1850,390131(181)	1844,878550(181)	1839,356114(181)	1833,822529(181)	1828,277501(181)
¹²⁸ Te ⁷⁸ Se	1872,293194(182)	1866,754017(182)	1861,204449(182)	1855,644192(182)	1850,072949(182)	1844,490422(182)	1838,896312(182)
¹²⁶ Te ⁷⁸ Se	1883,547892(183)	1877,958614(183)	1872,358819(183)	1866,748203(183)	1861,126465(183)	1855,493302(183)	1849,848413(183)
¹²⁵ Te ⁸⁰ Se	1804,630086(180)	1854,736922(180)	1849,241054(180)	1843,734637(180)	1838,217378(180)	1832,688985(180)	1827,149164(180)
¹³⁰ Te ⁸² Se	1891,973819(175)	1799,388908(175)	1794,138085(175)	1788,877345(175)	1783,606417(175)	1778,325029(175)	1773,032910(175)
¹³⁰ Te ⁷⁶ Se	1815,541910(187)	1886,346934(187)	1880,709435(187)	1875,061018(187)	1869,401376(187)	1863,730205(187)	1858,047197(187)
¹²⁸ Te ⁸² Se	1902,884832(175)	1810,253049(175)	1804,954424(175)	1799,645760(175)	1794,326781(175)	1788,997212(175)	1783,656776(175)
¹²⁸ Te ⁷⁶ Se	1866,084167(187)	1897,209123(187)	1891,522676(187)	1885,825182(187)	1880,116330(187)	1874,395810(187)	1868,663313(187)
¹³⁰ Te ⁷⁷ Se	1826,797152(184)	1870,896305(184)	1865,328186(184)	1859,749330(184)	1854,159437(184)	1848,558208(184)	1842,945344(184)
¹²⁸ Te ⁷⁷ Se	1914,139239(184)	1881,758838(184)	1876,141973(184)	1870,514242(184)	1864,875343(184)	1859,224971(184)	1853,562824(184)
¹²⁴ Te ⁸⁰ Se	1878,075308(182)	1860,572566(182)	1855,050642(182)	1849,518102(182)	1843,974650(182)	1838,419990(182)	1832,853829(182)
¹²⁶ Te ⁸² Se	1895,162074(177)	1821,458956(177)	1816,110873(177)	1810,752623(177)	1805,383927(177)	1800,004505(177)	1794,614077(177)
¹²⁶ Te ⁷⁶ Se	1907,152919(189)	1908,413021(189)	1902,675937(189)	1896,927671(189)	1891,167910(189)	1885,396339(189)	1879,612643(189)
¹²⁵ Te ⁷⁸ Se	1838,411894(184)	1883,685641(184)	1878,060113(184)	1872,423698(184)	1866,776091(184)	1861,116987(184)	1855,446083(184)
¹²⁶ Te ⁷⁷ Se	1925,753121(186)	1892,963091(186)	1887,295795(186)	1881,617502(186)	1875,927903(186)	1870,226691(186)	1864,513557(186)
¹²² Te ⁸⁰ Se	1935,106903(187)	1872,510410(187)	1866,935057(187)	1861,348947(187)	1855,751781(187)	1850,143259(187)	1844,523081(187)
¹²⁴ Te ⁷⁸ Se	1946,361005(187)	1889,520937(187)	1883,869150(187)	1878,206407(187)	1872,532401(187)	1866,846824(187)	1861,149371(187)
¹²⁵ Te ⁸² Se	1890,461681(179)	1827,186650(179)	1821,813227(179)	1816,429573(179)	1811,035405(179)	1805,630441(179)	1800,214399(179)
¹²⁵ Te ⁷⁶ Se	1957,974574(191)	1914,139691(191)	1908,376666(191)	1902,602391(191)	1896,816549(191)	1891,018824(191)	1885,208898(191)
¹²² Te ⁷⁸ Se	1969,964788(190)	1901,458073(190)	1895,752440(190)	1890,035709(190)	1884,307569(190)	1878,567706(190)	1872,815811(190)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Tabelle A.3-Fortsetzung

Isotopomer	B ₀ /MHz	B ₁ /MHz	B ₂ /MHz	B ₃ /MHz	B ₄ /MHz	B ₅ /MHz	B ₆ /MHz
¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	1919,538989(187)	1898,689941(187)	1892,996810(187)	1887,292614(187)	1881,577042(187)	1875,849784(187)	1870,110529(187)
¹²³ Te ⁸⁰ Se	1860,222534(184)	1866,485003(184)	1860,936638(184)	1855,377589(184)	1849,807556(184)	1844,226242(184)	1838,633350(184)
¹²⁴ Te ⁸² Se	1876,453987(180)	1833,022626(180)	1827,623343(180)	1822,213762(180)	1816,793598(180)	1811,362567(180)	1805,920384(180)
¹²⁴ Te ⁷⁶ Se	1887,365143(193)	1919,974624(193)	1914,185127(193)	1908,384310(193)	1902,571854(193)	1896,747440(193)	1890,910747(193)
¹²⁴ Te ⁷⁷ Se	1889,300585(189)	1904,525058(189)	1898,805563(189)	1893,074933(189)	1887,332856(189)	1881,579018(189)	1875,813106(189)
¹³⁰ Te ⁷⁴ Se	1898,619698(197)	1918,424706(197)	1912,642245(197)	1906,848482(197)	1901,043100(197)	1895,225779(197)	1889,396200(197)
¹²⁸ Te ⁷⁴ Se	1832,550122(196)	1929,286185(196)	1923,454359(196)	1917,611100(196)	1911,756087(196)	1905,888994(196)	1900,009500(196)
¹²² Te ⁸² Se	1919,891784(185)	1844,961149(185)	1839,508836(185)	1834,046086(185)	1828,572611(185)	1823,088123(185)	1817,592332(185)
¹²² Te ⁷⁶ Se	1904,372317(197)	1931,911020(197)	1926,067243(197)	1920,212002(197)	1914,344972(197)	1908,465830(197)	1902,574251(197)
¹²³ Te ⁷⁸ Se	1872,022978(188)	1895,433023(188)	1889,754589(188)	1884,065129(188)	1878,364334(188)	1872,651893(188)	1866,927498(188)
¹²² Te ⁷⁷ Se	1910,233731(194)	1916,461829(194)	1910,688273(194)	1904,903440(194)	1899,107012(194)	1893,298670(194)	1887,478097(194)
¹²⁶ Te ⁷⁴ Se	1924,196185(198)	1940,489353(198)	1934,606461(198)	1928,712000(198)	1922,805644(198)	1916,887064(198)	1910,955932(198)
¹²³ Te ⁸² Se	1850,403316(181)	1838,935399(181)	1833,509874(181)	1828,073982(181)	1822,627437(181)	1817,169953(181)	1811,701241(181)
¹²³ Te ⁷⁶ Se	1937,743658(194)	1925,886343(194)	1920,069984(194)	1914,242234(194)	1908,402771(194)	1902,551274(194)	1896,687419(194)
¹²³ Te ⁷⁷ Se	1901,100739(191)	1910,436963(191)	1904,690715(191)	1898,933261(191)	1893,164287(191)	1887,383477(191)	1881,590515(191)
¹²⁵ Te ⁷⁴ Se	1922,224425(199)	1946,215650(199)	1940,306598(199)	1934,385909(199)	1928,453251(199)	1922,508295(199)	1916,550710(199)
¹²⁰ Te ⁸⁰ Se	1844,350845(192)	1884,841552(192)	1879,210826(192)	1873,569198(192)	1867,916365(192)	1862,252021(192)	1856,575861(192)
¹²⁴ Te ⁷⁴ Se	1931,691633(201)	1952,050204(201)	1946,114458(201)	1940,167003(201)	1934,207506(201)	1928,235635(201)	1922,251056(201)
¹²² Te ⁷⁴ Se	1916,172321(208)	1963,985825(208)	1957,995345(208)	1951,993010(208)	1945,978481(208)	1939,951421(208)	1933,911490(208)
¹²⁰ Te ⁷⁸ Se	1952,113394(197)	1913,788484(197)	1908,027051(197)	1902,254372(197)	1896,470131(197)	1890,674011(197)	1884,865695(197)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Tabelle A.4

Frequenzen ν der Hyperfeinkomponenten $F_{\text{Se}+1} \leftarrow F_{\text{Se}}$ und $F+1 \leftarrow F$ der Rotationsübergänge $J+1 \leftarrow J$ von 43 TeSe-Isotopomeren im Schwingungszustand ν

Isotopomer	$x^a/\%$	$J+1 \leftarrow J$	$F_{\text{Se}+1} \leftarrow F_{\text{Se}}$	$F+1 \leftarrow F$	ν	ν/MHz	$\delta\nu(\text{ber.-gem.})^b/\text{kHz}$
$^{125}\text{Te}^{80}\text{Se}$	3,48	2 \leftarrow 1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7440,84615	-0,31
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7440,91508	0,34
		3 \leftarrow 2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11161,26859	0,21
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11161,33924	-0,86
		4 \leftarrow 3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	14881,67083	0,09
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	14881,74040	0,10
		5 \leftarrow 4		$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18602,04873	-3,46
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18602,11784	-2,99
		6 \leftarrow 5		$\frac{13}{2} \leftarrow \frac{11}{2}$	0	22322,38487	0,02
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	22322,45443	0,04
$^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}$	2,61	2 \leftarrow 1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7505,78385	0,38
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7505,83102	-0,98
		3 \leftarrow 2		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11258,66983	-0,02
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11258,71481	0,81
		4 \leftarrow 3		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	1	11225,32267	0,00
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	1	11225,36807	0,00
		5 \leftarrow 4		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15011,53384	-0,03
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15011,57963	-0,01
		5 \leftarrow 4		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18764,36974	-0,71
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18764,41392	0,92
$^{128}\text{Te}^{77}\text{Se}$	2,41	2 \leftarrow 1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7549,42669	0,67
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7549,47427	-1,30
		3 \leftarrow 2		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11324,13612	-0,90
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11324,18129	-0,46
		4 \leftarrow 3		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15098,82235	0,06
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15098,86780	0,22
		5 \leftarrow 4		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	1	15053,97336	0,00
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	1	15054,01653	0,00
		5 \leftarrow 4		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18873,48418	-2,12
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18873,52946	-1,79
$^{125}\text{Te}^{78}\text{Se}$	1,64	2 \leftarrow 1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7557,15648	0,07
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7557,22671	-0,27
		3 \leftarrow 2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11335,73532	-0,42
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11335,80506	-0,27

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.4-Fortsetzung 1

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	F _{Se} +1←F _{Se}	F+1←F	v	v/MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz	
¹²⁵ Te ⁷⁸ Se	1,64	4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15114,29224	0,12	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15114,36212	0,14	
		5←4		$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18892,82337	-1,39	
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18892,89383	-1,95	
¹²⁶ Te ⁷⁷ Se	1,42	2←1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7594,44463	0,39	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7594,49277	-1,01	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11391,66129	0,10	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11391,70761	0,53	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15188,85693	-0,55	
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15188,90269	0,43	
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18986,02334	-0,50	
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18986,07032	-0,73	
¹²⁵ Te ⁸² Se	0,64	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7330,15864	-0,84	
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7330,22558	-0,42	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	10995,23614	0,39	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	10995,30340	0,49	
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	14660,29448	0,37	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	14660,36228	-0,07	
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18325,32964	-3,68	
		5←4		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18325,39911	-5,80	
¹²⁵ Te ⁷⁶ Se	0,63	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7679,52151	-0,31	
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7679,59285	-1,15	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11519,28056	0,71	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11519,35196	-0,20	
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15359,02033	-0,79	
		4←3		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15359,08974	0,30	
				$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	19198,72451	4,25	
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	19198,79806	1,20	
		¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	0,53	2←1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	2←1	7617,41827
$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	3←2					7617,46935	0,76	
$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	1←0					7617,48991	-0,66	
$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	2←1					7617,53751	0,27	
$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	3←2					11426,14334	-0,25	
3←2				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	4←3	11426,18895	0,87	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	2←1	11426,21546	-2,90	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	3←2	11426,26111	-1,82	

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.4-Fortsetzung 2

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	F _{Se} +1←F _{Se}	F+1←F	v	v/MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz
¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	0,53	4←3	$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	4←3	0	15234,84385	-1,24
			$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	5←4	0	15234,88818	0,26
			$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	3←2	0	15234,91172	1,26
			$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	4←3	0	15234,95858	0,24
		5←4	$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	5←4	0	19043,51234	0,47
			$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	6←5	0	19043,56066	-2,51
			$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	4←3	0	19043,58316	0,52
			$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	5←4	0	19043,62744	1,58
¹²³ Te ⁸⁰ Se	0,45	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7488,05422	-0,43
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7488,11132	-0,07
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11232,07705	0,33
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11232,13459	0,25
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	14976,07972	0,05
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	14976,13746	-0,23
		5←4		$\frac{11}{2} \leftarrow \frac{9}{2}$	0	18720,05388	0,31
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	18720,11231	-0,42
¹²⁴ Te ⁷⁷ Se	0,35	2←1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7640,90134	0,86
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7640,94988	-0,60
		3←2		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11461,34728	-0,69
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11461,39328	0,39
		4←3		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15281,76892	-0,14
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15281,81562	0,24
¹²³ Te ⁷⁸ Se	0,21	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7604,36533	-0,80
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7604,42421	-1,10
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11406,54229	0,83
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11406,60036	1,35
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15208,69996	-0,23
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15208,75877	-0,45
¹²² Te ⁷⁷ Se	0,19	2←1		$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7688,86164	1,38
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7688,91122	-0,62
		3←2		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11533,29010	-1,36
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11533,33583	0,49
		4←3		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15377,69322	0,03
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15377,74073	0,09

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.4-Fortsetzung 3

Isotopomer	x ^a /%	J+1←J	F _{Se} +1←F _{Se}	F+1←F	v	v/MHz	δv(ber.-gem.) ^b / kHz	
¹²³ Te ⁸² Se	0,08	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7377,36576	1,61	
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7377,42044	1,88	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11066,04940	-1,99	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11066,10436	-2,00	
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	14754,70585	0,75	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	14754,76106	0,49	
¹²³ Te ⁷⁶ Se	0,08	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7726,72474	0,18	
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7726,78744	-1,50	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11590,08517	0,03	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11590,14474	1,48	
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15453,42491	-0,35	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15453,48570	-0,12	
¹²³ Te ⁷⁷ Se	0,07	3←2		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	3←2	0	11496,94729	0,34
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	4←3	0	11496,99353	0,34
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	2←1	0	11497,00860	-0,52
		4←3		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	3←2	0	11497,05447	-0,15
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	4←3	0	15329,24472	0,10
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	5←4	0	15329,29097	-0,76
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	3←2	0	15329,30602	0,09
				$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	4←3	0	15329,35094	0,57
¹²⁵ Te ⁷⁴ Se	0,06	2←1		$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	7808,40756	-0,86	
				$\frac{3}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$	0	7808,47763	1,12	
		3←2		$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	11712,60852	0,83	
				$\frac{5}{2} \leftarrow \frac{3}{2}$	0	11712,68253	-1,13	
		4←3		$\frac{9}{2} \leftarrow \frac{7}{2}$	0	15616,78950	0,05	
				$\frac{7}{2} \leftarrow \frac{5}{2}$	0	15616,86155	0,04	

^a x = natürliche Häufigkeit (%) der Isotopomere

^b Differenz zwischen den gemessenen und den nach Anpassung der Parameter durch das Programm SPFIT [78, 79] berechneten Übergangsfrequenzen

Tabelle A.5
Magnetische Kernspin-Rotationskopplungskonstanten^a C_i für 16 TeSe-Isotopomere mit
Atomen von ungerader Massenzahl im Schwingungszustand v

Isotopomer	v	$C_{123\text{Te}} / \text{MHz}$	$C_{125\text{Te}} / \text{MHz}$	$C_{77\text{Se}} / \text{MHz}$
$^{125}\text{Te}^{80}\text{Se}$	0	-	-0,06958(25)	-
$^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-	0,04580(19)
$^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1	-	-	0,04540(22)
$^{128}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-	0,04561(31)
$^{128}\text{Te}^{77}\text{Se}$	1	-	-	0,04317(35)
$^{125}\text{Te}^{78}\text{Se}$	0	-	-0,06989(22)	-
$^{126}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-	0,04674(81)
$^{125}\text{Te}^{82}\text{Se}$	0	-	-0,06735(47)	-
$^{125}\text{Te}^{76}\text{Se}$	0	-	-0,07049(48)	-
$^{125}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-0,06903(59)	0,04569(59)
$^{123}\text{Te}^{80}\text{Se}$	0	-0,05770(23)	-	-
$^{124}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-	0,04708(45)
$^{123}\text{Te}^{78}\text{Se}$	0	-0,05859(72)	-	-
$^{122}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-	-	0,04758(59)
$^{123}\text{Te}^{82}\text{Se}$	0	-0,05495(129)	-	-
$^{123}\text{Te}^{76}\text{Se}$	0	-0,06102(72)	-	-
$^{123}\text{Te}^{77}\text{Se}$	0	-0,06030(17)	-	0,04524(17)
$^{125}\text{Te}^{74}\text{Se}$	0	-	-0,07204(66)	-

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

Tabelle A.6
Magnetische Flussdichten^a $\langle B_J \rangle$ in Tesla am Kernort der Atome^b mit ungerader Massenzahl
von 16 TeSe-Isotopomeren im Schwingungszustand ν

Isotopom.	ν	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4	J = 5	J = 6	J = 7
¹²⁵ Te ⁸⁰ Se	0	0,007265(26)	0,012583(45)	0,017794(64)	0,022972(83)	0,028135(101)	0,033290(120)	0,038440(138)
¹³⁰ Te ⁷⁷ Se	0	0,007940(33)	0,013753(57)	0,019450(81)	0,025109(104)	0,030752(128)	0,036387(151)	0,042016(174)
¹³⁰ Te ⁷⁷ Se	1	0,007871(38)	0,013633(65)	0,019280(93)	0,024890(120)	0,030484(146)	0,036069(173)	0,041649(200)
¹²⁸ Te ⁷⁷ Se	0	0,007907(54)	0,013696(93)	0,019369(132)	0,025005(170)	0,030625(208)	0,036236(246)	0,041842(284)
¹²⁸ Te ⁷⁷ Se	1	0,007484(57)	0,012963(99)	0,018333(141)	0,023667(182)	0,028987(222)	0,034297(263)	0,039603(304)
¹²⁵ Te ⁷⁸ Se	0	0,007297(23)	0,012639(40)	0,017874(56)	0,023075(73)	0,028261(89)	0,033439(105)	0,038611(122)
¹²⁶ Te ⁷⁷ Se	0	0,008103(140)	0,014035(243)	0,019849(344)	0,025625(444)	0,031384(544)	0,037134(644)	0,042878(743)
¹²⁵ Te ⁸² Se	0	0,007032(49)	0,012179(85)	0,017224(120)	0,022236(155)	0,027234(190)	0,032223(225)	0,037208(260)
¹²⁵ Te ⁷⁶ Se	0	0,007360(50)	0,012747(87)	0,018027(123)	0,023273(158)	0,028503(194)	0,033726(230)	0,038943(265)
¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	0	0,007298(62)	0,012641(107)	0,017877(151)	0,023079(195)	0,028266(239)	0,033445(282)	0,038619(326)
¹²⁵ Te ⁷⁷ Se	0	0,007921(102)	0,013720(177)	0,019403(251)	0,025049(323)	0,030679(396)	0,036299(469)	0,041915(541)
¹²³ Te ⁸⁰ Se	0	0,007263(29)	0,012580(50)	0,017791(71)	0,022968(92)	0,028130(112)	0,033284(133)	0,038433(153)
¹²⁴ Te ⁷⁷ Se	0	0,008162(78)	0,014137(135)	0,019993(191)	0,025811(247)	0,031612(302)	0,037404(358)	0,043190(413)
¹²³ Te ⁷⁸ Se	0	0,007375(91)	0,012774(157)	0,018065(222)	0,023322(287)	0,028564(351)	0,033797(415)	0,039025(480)
¹²² Te ⁷⁷ Se	0	0,008249(102)	0,014287(177)	0,020205(251)	0,026085(323)	0,031948(396)	0,037801(469)	0,043649(541)
¹²³ Te ⁸² Se	0	0,006917(162)	0,011980(281)	0,016943(398)	0,021873(513)	0,026789(629)	0,031697(744)	0,036601(859)
¹²³ Te ⁷⁶ Se	0	0,007681(91)	0,013304(157)	0,018815(222)	0,024289(287)	0,029748(351)	0,035199(415)	0,040644(480)
¹²³ Te ⁷⁷ Se	0	0,007590(21)	0,013147(37)	0,018593(52)	0,024003(68)	0,029397(83)	0,034783(98)	0,040164(113)
¹²³ Te ⁷⁷ Se	0	0,007843(29)	0,013585(51)	0,019212(72)	0,024802(93)	0,030376(114)	0,035942(135)	0,041502(156)
¹²⁵ Te ⁷⁴ Se	0	0,007521(69)	0,013027(119)	0,018423(169)	0,023785(218)	0,029130(267)	0,034467(316)	0,039799(365)

^a die in Klammern gegebene Standardabweichung bezieht sich auf die letzte angegebene Stelle

^b Werte beziehen sich auf den Kernort der durch Fettdruck hervorgehobenen Atome

Literaturverzeichnis

1. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65(3)** 611-676 (1993)
2. K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45(10)** 821-824 (1980)
3. T. P. Martin, *Angew. Chem.* **98** 197-212 (1986)
4. J. A. Becker, "Photoelektronenspektroskopie an Selenmolekülen und -clustern" – Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1990)
5. N. Hansen, H. Mäder, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 50-55 (2001)
6. N. Hansen, H. Mäder, F. Temps, *J. Mol. Spectrosc.* **209(2)** 278-279 (2001)
7. G. S. Tyndall, T. J. Wallington, M. D. Hurley, W. F. Schneider, *J. Phys. Chem.* **97(8)** 1576-1582 (1993)
8. H. Drost, „Plasmachemie – Prozesse der chemischen Stoffwandlung unter Plasma-Bedingungen“, Akademie-Verlag, Berlin (1978)
9. J. H. Lee, K. J. Jeong, *J. Phys. Soc. Japan* **72(10)** 2530-2532 (2003)
10. M. Moisan, J. Pelletier, Eds „Microwave Excited Plasmas“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam u.a. (1992)
11. F. G. Celii, D. White, Jr., A. J. Purdes, *Thin Solid Films* **212** 140-149 (1992)
12. B. Luk'yanchuk, Ed., „LASER Cleaning“, World Scientific, New Jersey u.a. (2002)
13. P. R. Willmott, H. Spillmann, *Applied Surf. Sci.* **197-198** 432-437 (2002)
14. P. Klinger, „Regelung des Nd:YAG-Formabtrags mit optischen Sensoren“ – Dissertation, München (2003), Shaker Verlag, Aachen 2004
15. N. H. Niemz, „LASER-tissue interactions: fundamentals and applications“, 3. erw. Aufl., Springer Verlag, Berlin u.a. (2004)
16. E. Hoffmann, C. Lüdke, J. Skole, H. Stephanowitz, J. Wollbrandt, W. Becker, *Spectrochimica Acta Part B* **57(10)** 1535-1545 (2002)
17. C. Herwig, J. A. Becker, *Eur. Phys. J. D* **16** 51-54 (2001)
18. Y.-C. Hsu, private Mitteilung
19. S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **216** 122-130 (2002)
20. S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **121(8)** 3486-3495 (2004)
21. S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, D. J. Brugh, R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.* **223** 185-194 (2004)
22. C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **203** 105-117 (2000)
23. K. A. Walker, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **198** 183-185 (1999)
24. L. Norman, C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **199** 311-313 (2000)

25. W. Lin, S. A. Beaton, C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **199** 275-283 (2000)
26. M. G. Koch, „Wasserlösliche Metall- und Metalloxid-Kolloide – Synthese, Charakterisierung und katalytische Anwendungen“ – Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1999), Wissenschaftsverlag, Aachen u.a. (1999)
27. T. M. Ayers, J. L. Fye, Q. Li, M.A. Duncan, *J. Clust. Sci.* **14(2)** 97-113 (2003)
28. H. Zhang, „Analyse elektronischer Eigenschaften ligandenstabilisierter Au₅₅-Cluster mittels Rastertunnelmikroskopie und –spektroskopie bei tiefen Temperaturen“ – Dissertation, Universität des Saarlandes (2002)
29. T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **103** 916-944 (1991)
30. H. Jödicke, R. Schaub, A. Bhowmick, R. Monot, J. Buttet, W. Harbich, *Rev. Sci. Inst.* **71(7)** 2818-2828 (2000)
31. C. Herwig, „Stabilität, Struktur und Schwingungen von metallhaltigen Halbleiterclustern“ - Dissertation, Hannover (2003), Shaker Verlag, Aachen 2003
32. L. Andrews, M. Moskovits, Eds, „Chemistry and Physics of Matrix-isolated Species“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam u.a. (1989)
33. C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115(22)** 10090-10110 (2001)
34. J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622-2648 (2004)
35. L. Schweikhard, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, C. Walther, *Eur. Phys. J. D* **9** 15-20 (1999)
36. H. L. Bethlem, G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22(1)** 73-128 (2003)
37. J.-U. Grabow, „Chemische Bindung und interne Dynamik in großen isolierten Molekülen: Rotationsspektroskopische Untersuchung“ – Habilitationsschrift, Hannover (2004)
38. T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **52(1)** 33-45 (1981)
39. J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **45a** 1043-1044 (1990)
40. J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Inst.* **67(12)**, 4072-4084 (1996)
41. M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Inst.* **75(6)** 2111-2115 (2004)
42. F. J. Lovas, R. J. McMahon, J.-U. Grabow, M. Schnell, J. Mack, L. T. Scott, R. L. Kuczkowski (2004) eingereicht
43. M. Schnell, „Interne Dynamik und Wechselwirkungen mit externen Feldern: Rotationsspektroskopische und gruppentheoretische Untersuchungen“ – Dissertation, Hannover (2004)

44. J.-U. Grabow, „ftmw++“, Programm zur Steuerung von Resonator-Molekularstrahl/Hohlleiter-Gasphasen und Fourier Transform Mikrowellenspektroskopie, Version FTMW/CVI 6.0, Hannover (2004)
45. M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instr.* in Vorbereitung
46. C. Herwig, D. Banser, M. Schnell, J. A. Becker, *J. Phys. Chem. A* **108(29)** 6151-6155 (2004)
47. A. Lessari, S. Mata, E. J. Cocinero, S. Blanco, J. C. López, J. L. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41(24)** 4673-4676 (2002)
48. M. J. Travers, W. Chen, J.-U. Grabow, M. C. McCarthy, P. Thaddeus, *J. Mol. Spectrosc.* **192** 12-16 (1998)
49. W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26(12)** 1150-1157 (1955)
50. P. H. Keck, *J. Opt. Soc. Am.* **42(4)** 221-225 (1952)
51. S. Yohikawa, M. Horie, H. Takahashi, *Fujitsu Sci. Tech. J.* **12(3)** 57-72 (1976)
52. M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, J.-H. Park, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1** 171-177 (2004)
53. A. Grassi, K. J. Irgolic, G. M. Lombardo, G. C. Pappalardo, *Phosphorus, Sulphur and Silicon* **136, 137 & 138** 417-422 (1998)
54. G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure – I Spectra of Diatomic Molecules“, 2nd, D. Van Nostrand Company, New Jersey u.a., 1950
55. H. H. Wassermann, R. W. Murray, *A series of Monographs „Organic Chemistry“* Vol. 40 “Singlet Oxygen“, Academic Press, New York a.o., 1979
56. W. E. McDermott, N. R. Pchelkin, D. J. Benrad, R. R. Bousek, *Appl. Phys. Lett.* **32(8)** 469-470 (1978)
57. L. Veseth, A. Lofthus, *Mol. Phys.* **27(2)** 511-519 (1974)
58. H. M. Pickett, T. L. Boyd, *J. Mol. Spectrosc.* **75** 53-57 (1979)
59. J. M. Brown, K. Dumper, C. R. Parent, *Mol. Phys.* **36(4)** 1149-1160 (1978)
60. C. A. Macdonald, J. H. D. Eland, R. F. Barrow, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **15** L93-L94 (1982)
61. D. J. Greenwood, R. F. Barrow, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9(12)** 2123-2126 (1976)
62. R. Winter, I. Barnes, E. H. Fink, J. Wildt, F. Zabel, *J. Mol. Struct.* **86(2)** 118-122 (1982)
63. E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, M. Vervolet, G. Z. Xu, *J. Mol. Spectrosc.* **136(1)** 218-221 (1989)
64. T. J. Stone, R. F. Barrow, *Can. J. Phys.* **53** 1976-1982 (1975)
65. J. T. Hougen, *Nat. Bur. Stand (U.S.) NBSMA Monogr.* **115** (1970)

66. L. Veseth, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6** 1484-1496 (1973)
67. P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **68** 367-371 (1977)
68. M. Alberti, O. Šedo, J. Havel, *Polyhedron* **22** 2601-2605 (2003)
69. J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41** 721-731 (1932)
70. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **25** 119-138 (1925)
71. R. J. LeRoy, *J. Mol. Spectrosc.* **194** 189-196 (1999)
72. R. J. LeRoy, *DParFit 3.1*, erhältlich unter <http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/> (2003)
73. J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **80** 411-421 (1980)
74. C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45** 98-103 (1934)
75. P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** 57-64 (1929)
76. A. H. M. Ross, R. S. Eng, H. Kildal, *Opt. Commun.* **12** 433-438 (1974)
77. W. Gordy, R. L. Cook, „Microwave – Molecular Spectra“, 3rd, John Wiley & Sons, New York u.a. (1984)
78. H. M. Pickett, *SPFIT*, erhältlich unter <http://spec.jpl.nasa.gov> (2003)
79. H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148** 371-377 (1991)
80. C. H. Townes, A. L. Shawlow, „Microwave Spectroscopy“, Dover Publications Inc., New York, 1975
81. F. Ahmed, E. R. Nixon, *J. Mol. Spectrosc.* **87** 101-109 (1981)
82. F. Ahmed, R. F. Barrow, K. K. Yee, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8(4)** 649-658 (1975)
83. E. Tiemann, H. Arnst, W. U. Stieda, T. Törring, J. Hoefl, *Chem. Phys.* **67** 133-138 (1982)
84. L. Veseth, *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.* **6** 1473-1483 (1973)
85. E. Tiemann, H. Knöckel, J. Schlembach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** 821-824 (1982)
86. J. Schlembach, E. Tiemann, *Chem. Phys.* **68** 21-28 (1982)
87. J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **45** 99-113 (1973)
88. J. M. Brown, C. R. Byfleet, B. J. Howard, D. K. Russel, *Mol. Phys.* **23** 457-468 (1972)
89. N. U. Stiedel, E. Tiemann, T. Törring, J. Hoefl, *Z. Naturforsch.* **31a** 374-380 (1976)
90. R. Honerjäger, R. Tischer, *Z. Naturforsch.* **32a** 1-5 (1977)
91. S. H. Ashworth, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **86** 1995-2004 (1990)
92. H. E. Radford, *J. Chem. Phys.* **40** 2732-2733 (1964)
93. J. M. Brown, H. Uehara, *J. Chem. Phys.* **87** 880-884 (1987)
94. K. Hakura, H. Uehara, *J. Mol. Spectrosc.* **85** 97-108 (1981)

-
95. E. Tiemann, H. Knöckel, J. Schlembach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** 821-824 (1982)
 96. J. Schlembach, E. Tiemann, *Chem. Phys.* **68** 21-28 (1982)
 97. J. Hoefl, *Z. Naturforsch.* **20a** 1122-1124 (1965)
 98. P. Kuijpers, A. Dynamus, *Chem. Phys.* **24** 97-103 (1977)
 99. P. Kuijpers, T. Törring, A. Dynamus, *Chem. Phys.* **18** 401-416 (1976)
 100. C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem. A* **105** 9659-9663 (2001)
 101. J. Raymond, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **55** 232-233 (1971)
 102. B. Fabricant, J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **66(12)** 5274-5277 (1977)
 103. H. S. P. Müller, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **103(2)** 577-583 (1995)
 104. F. C. Wyse, E. L. Manson, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **57(3)** 1106-1108 (1972)
 105. A. G. Maki, F. J. Lovas, *J. Mol. Spectrosc.* **85** 368-374 (1981)
 106. J. Hoefl, E. Tiemann, T. Törring, *Z. Naturforsch.* **27a** 703-704 (1972)
 107. R. A. Frosch, H. M. Foley, *Phys. Rev.* **88** 1337-1349 (1952)
 108. R. Tischer, K. Möller, T. Törring, *Chem. Phys.* **62** 115-121 (1981)
 109. C. D. Cornwell, *J. Chem. Phys.* **44(3)** 874-880 (1966)
 110. R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. T. Fraser, K. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **92(8)** 4724-4733 (1990)
 111. J. Drowart, S. Smoes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **73(12)** 1755-1767 (1977)
 112. L. Lessinger, *J. Chem. Edu.* **71(5)** 388-391 (1994)
 113. R. T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.* **28** 259-283 (1926)
 114. A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin u.a. (1995)
 115. C. Brühl, P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **16** 703-706 (1989)
 116. J. G. Anderson, D. W. Toohy, W. H. Brune, *Science* **251** 39-46 (1991)
 117. M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **47(1)** 148-162 (1973)
 118. R. D. Johnson III., J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem* **100** 19874-19890 (1996)
 119. H. E. Radford, D. K. Russell, *J. Chem. Phys.* **66(5)** 2222-2224 (1977)
 120. J. V. Michael, D. F. Nava, W. A. Pane, L. J. Stief, *J. Chem. Phys.* **70(8)** 3652-3656 (1979)
 121. D. K. Russel, H. E. Radford, *J. Chem. Phys.* **72(4)** 2750-2759 (1980)
 122. H. E. Radford, K. M. Evenson, D. A. Jennings, *Chem. Phys. Lett.* **78(3)** 589-591 (1981)
 123. D. Solgadi, J.-P. Flament, *Chem. Phys.* **98** 387-396 (1985)
 124. J. T. Carter, D. B. Cook, *J. Mol. Struct.* **251** 111-122 (1991)

125. G. S. Tyndall, J. J. Orlando, C. S. Kegley-Owen, T. J. Wallington, M. D. Hurley, *Int. J. Chem. Kinet.* **31(11)** 776-784 (1999)
126. E. Drougas, A. M. Kosmas, M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* **100(16)** 2653-2658 (2002)
127. T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19(1)** 857-861 (1886)
128. R. N. Schindler, M. Liesner, S. Schmidt, U. Kirchner, Th. Benter, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **107** 9-19 (1997)
129. T. P. W. Jungkamp, U. Kirchner, M. Schmidt, R. N. Schindler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **91** 1-6 (1995)
130. J. N. Crowley, F. Helleis, R. Müller, G. K. Moortgat, P. J. Crutzen, J. J. Orlando, *J. Geophys. Res. – Atmos.* **99(D10)** 20683-20688 (1994)
131. J. Espinosa-Garcia, *Chem. Phys. Lett.* **316** 563-568 (2000)
132. J. S. Francisco, *Int. J. Quant. Chem.* **73** 29-35 (1999)
133. M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **344** 519-526 (2001)
134. J. N. Crowley, P. Campuzano-Jost, G. K. Moortgat, *J. Phys. Chem.* **100** 3601-3606 (1996)
135. J. W. Bozzelli, D. Jung, *J. Phys. Chem. A* **105(16)** 3941-3946 (2001)
136. M. Schnell, M. Mühlhäuser, S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. Chem. A* **108** 1298-1304 (2004)
137. T. J. Wallington, W. F. Schneider, I. Barnes, K. H. Becker, J. Sehested, O. J. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **322** 97-102 (2000)
138. H. Kunttu, M. Dahlquist, J. Murto, M. Räsänen, *J. Phys. Chem.* **92** 1495-1502 (1988)
138. M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* **100(4)** 509-515 (2002)
140. M. Schnell, M. Mühlhäuser, A. Lesar, S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. Chem. A* **107** 6489-6494 (2003)
141. M. Mühlhäuser, M. Schnell, S. D. Peyerimhoff, *Czech. Chem. Commun.* **68** 2297-2308 (2003)
142. J. S. Rigden, S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.* **40(8)** 2109-2114 (1964)
143. J. T. Edward, *Chem. Ind.* **36** 1102-1104 (1955)
144. K. Omoto, K. Marusaki, H. Hirao, M. Imade, H. Fujimoto, *J. Phys. Chem. A* **104(27)** 6499-6504 (2000)
145. E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **26** 335-350 (1968)
146. R. D. Suenram, F. J. Lovas, D. R. Johnson, *J. Mol. Spectrosc.* **69** 458-472 (1978)
147. A. C. Legon, C. A. Rego, A. L. Wallwork, *J. Chem. Phys.* **97** 3050-3059 (1992)
148. M. Hayashi, H. Kato, *J. Mol. Spectrosc.* **76** 412-429 (1979)

149. R. G. Azrak, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **52** 5299-5316 (1970)
150. M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, H. Bürger, O. Polanz, *J. Mol. Spectrosc.* **158** 357-362 (1993)
151. D. F. Plusquellic, „JetBeam 95“, spektrales Anpassungsprogramm, v2.01.13, NIST, Gaithersburgh (2004)
152. R. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **76(1-3)** 266-300 (1979)

Herrn Privatdozenten Dr. Jens-Uwe Grabow bin ich sehr dankbar für die Betreuung und Unterstützung meiner Doktorarbeit auf allen Gebieten. Die Freiheit in der Projektwahl, die mir dabei gewährt wurde, habe ich sehr genossen, so dass ich ein breites Spektrum an interessanten Tätigkeiten und Techniken erproben und erlernen konnte. Unschätzbar wird mir auch das auf den Konferenzen und Auslandsaustauschen, an denen ich teilnehmen durfte, Gelernte bleiben.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und die lehrreichen Übungen, die ich zu seinen Vorlesungen halten konnte.

Ein Teil der Messungen zum Tellurselenid wurden an der *Universidad de Valladolid* (Spanien) durchgeführt. Für diese Möglichkeit und die interessante Zusammenarbeit möchte ich daher den Mitgliedern der *Grupo de Espectroscopía molecular* danken.

Für die freundliche und zuvorkommende Hilfe inklusive wertvoller Tipps rund um das Programm DParFit 3.1 und die multiisotopomere Dunham-Anpassung bedanke ich mich herzlich bei Dr. Robert J. Le Roy (*University of Waterloo, Canada*) beziehungsweise bei Dr. Steven A. Cooke (*University of British Columbia, Canada*).

Die enge Zusammenarbeit mit Frau Dr. Melanie Schnell war stets eine Bereicherung. Ich danke ihr sehr für den ergiebigen fachlichen Austausch, vor allem die theoretischen Rechnungen, die sie für mich angestellt hat, und die unzähligen freundschaftlichen Stunden.

Bei Dr. Christian Herwig möchte ich mich ganz herzlich bedanken für die praktische Betreuung und Anleitung im Labor während meiner Diplomarbeit und Promotion sowie seine stete Bereitschaft, selbst nach Verlassen der Universität Hannover, für Fragen rund um Clusterstrahlapparaturen oder die Promotion im Allgemeinen zur Verfügung zu stehen.

Viel gelernt habe ich zudem von den Herren Wolfgang Rogge, Hartwin Bieder, Wilfried Becker und Werner Egly, den Mitarbeitern unserer Werkstätten, die maßgeblich an der Realisierung des apparativen Aufbaus beteiligt waren und die Arbeit stets hilfsbereit begleiteten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Werner Umland für die leihweise Bereitstellung der Einrichtungen seines Arbeitskreises und seinen Mitarbeitern Dr. Stephan T. Hatscher und Herrn Dipl.-Chem. Alexander Rohde für die Unterstützung der Präparation der benötigten Halbmetallstäbe.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises bin ich dankbar für ihre Hilfsbereitschaft und die kurzweiligen Grill- und Feuerzangenbowlenabende.

Meinen herzlichen Dank möchte ich Frau Heiderose Eggers und Frau Yvonne Gabbey wie allen anderen Institutsangehörigen für die Hilfe auch bei nichtwissenschaftlichen Problemen, die eine Promotion mit sich bringt, aussprechen.

Bei Frau Juliane Fritzsche bedanke ich mich herzlich für die produktive und fröhliche Zusammenarbeit sowie bei Mirko Arnold für seine Unterstützung bei der Literaturbeschaffung.

Außerdem möchte ich stellvertretend Silja Banser für ihre Kollegen der TIB/UB Hannover für die Beratung und das Engagement bei vielen meiner Literaturrecherchen danken.

Ohne Euren Halt, Eure Unterstützung und Zuneigung wäre diese Promotionszeit nur halb so schön und diese Arbeit nur halb so produktiv geworden! Ich bin unendlich glücklich Euch zu haben: Gerda, Lollo, Silli, Stephan, Summi, Kerrin, Jörg, Andreas

Person

Name	Deike Banser
Geburtsdatum	17.03.1977
Geburtsort	Bremervörde (Nds.)
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Ausbildung

08.1983 - 06.1996	schulische Ausbildung, Bremervörde, Abschluss Abitur
10.1996 - 05.2001	Studium der Chemie, Universität Hannover, Abschluss Diplom
10.1999 - 04.2000	SOCRATES – Stipendiatin, <i>Imperial College</i> , London
12.2000 - 05.2001	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover
seit 07.2001	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst, die benutzten Quellen, Hilfsmittel und zu Hilfeleistung herangezogenen Institutionen gewissenhaft und vollständig angegeben sowie diese Arbeit noch nicht anderweitig als Diplomschrift oder verwandte Prüfungsleistung verwendet habe.