

DOI: 10.1002/ange.200501658

Kern-Kern-Potential, Elektronenstruktur und chemische Bindung von Tellurselenid***Deike Banser, Melanie Schnell, Jens-Uwe Grabow,*
Emilio J. Cocinero, Alberto Lesarri und José L. Alonso*

Mit den aktuellen Fortschritten in der Mikro- und Nanoelektronik^[1] werden auch die elektronischen und strukturellen Eigenschaften kleiner Metall- und Halbmetallteilchen zunehmend interessanter, da die Konzentration an freien Valenzen und großenabhängige Quanteneffekte an Bedeutung gewinnen, sobald die Zahl der Atome auf wenige zehntausend und darunter fällt. Die Herstellung und Untersuchung dieser Aggregate gilt wegen ihrer Instabilität als Herausforderung.^[2] Die kollisionsfreie Umgebung eines Überschallstrahls fungiert als eine „Matrix“ ohne Wechselwirkungseffekte durch das stabilisierende Material und bietet sich für die Isolierung und Untersuchung reiner und gemischter Metall- und Halbmetallspezies an. Ein intensiver Laserstrahl kann nahezu jeden Festkörper verdampfen,^[3] und insbesondere gepulste Laserverdampfungsquellen lassen sich gut mit gepulsten Überschallexpansionen kombinieren. Präzise Informationen über die geometrische Struktur wie auch über die elektronischen und kernmagnetischen Eigenschaften kleiner Teilchen und anorganischer Cluster, die in einem lasergenerierten Plasma erzeugt werden, können mittels hochauflösender Mikrowellenspektroskopie erhalten werden, wobei sich Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie (FTMW-Spektroskopie) ideal mit Pulsstrahltechniken verbinden lässt.^[4]

Obwohl die Laserablation von Metallen und Halbmetallen bereits breite Anwendung in massenspektrometrischen

[*] Dr. D. Banser, Dr. M. Schnell, Priv.-Doz. Dr. J.-U. Grabow
Institut für Physikalische Chemie, Lehrgebiet A
Universität Hannover
Callinstraße 3–3A, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-4009
E-mail: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de

E. J. Cocinero, Prof. Dr. A. Lesarri, Prof. Dr. J. L. Alonso
Grupo Espectroscopía Molecular (GEM)
Departamento de Química Física y Química Inorgánica
Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid
Prado de la Magdalena, s/n, 47005 Valladolid (Spanien)

[**] Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (PPP D/0246239) und dem spanischen Ministerium für Bildung (Acciones Integradas HA-2002-0014) für die Förderung eines bilateralen Austauschprogramms. M.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung und J.-U.G. der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Land Niedersachsen; A.L. und J.L.A. danken dem spanischen Ministerium für Wissenschaft und Technik (BQU2003-03275). R. LeRoy (Waterloo) und S. Cooke (Vancouver) danken wir für fruchtbare Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Untersuchungen findet, wurde ihre Kombination mit der Rotationsspektroskopie erst selten verwirklicht. Die ersten Versuche in der Molekularstrahl-FTMW-Spektroskopie beschränkten sich bei Verwendung einer Einproben-Laserverdampfungsquelle auf kleine anorganische Spezies wie Metalloxide,^[5] Halogenide^[6] und Sulfide.^[7] Etwas später folgten feste organische Verbindungen wie Aminosäuren^[8] und Harnstoff.^[9] Die mikrowellenspektroskopische Untersuchung intermetallischer Verbindungen ist jedoch gänzlich neu; bisher wurde lediglich ein gemischter Metallcluster, PtSi^[10] in seinem geschlossenschaligen $^1\Sigma$ -Grundzustand, durch kombinierte Anwendung dieser Techniken untersucht. Selenide und Telluride der Gruppe 14^[11] sind bisher nur in heißen Dämpfen rotationsspektroskopisch untersucht worden.

Um Aggregate wie gemischte Metallcluster aus zwei festen Vorstufen herzustellen, entwickelten wir eine neue Zwillingslaser-Verdampfungsquelle, die wir, wie in Abbildung 1 dargestellt, mit einem Ultrabreitband-FTMW-Spektrometer (2–26.5 GHz) kombinierten, das auch Messungen bei tiefen Frequenzen ermöglicht, um somit die Rotationspektren schwererer Cluster zu erfassen. Das Spektrometer verwendet eine koaxial ausgerichtete Strahl-Resonator-Anordnung (coaxially oriented beam resonator arrangement, COBRA),^[13] die eine Sub-Doppler-Auflösung und höchste derzeit erreichbare Empfindlichkeiten erzielt. Fast jeder stabile Feststoff, sogar sehr duktile und reaktive Alkalimetalle,^[14] können durch Laserablation eines gepressten Probenstabs verdampft und in einem Überschallstrahl expandiert werden.^[15] In der Folge ermöglicht die koaxiale Zwillingslaser-Verdampfungsquelle (coaxial ablation twin source, CATS) die Herstellung einer großen Vielfalt an Clustern

über Sekundärreaktionen im Plasma vor Eintritt in das stoßfreie Regime der Überschallexpansion.

Tellurselenid ist ein photoleitendes, halbmetallisches Material, das in optoelektronischen Komponenten wie Flüssigkristall-Lichtventilen (liquid crystal light valves, LCLVs)^[16] häufig genutzt wird. Die Herstellung, Untersuchung und Anwendung von Nanodrähten, -röhren und Heterostruktur-Halbleiternanostäben aus diesem Material sind von aktuellem Forschungsinteresse.^[17] Der zweiatomige Cluster TeSe ist ein Bausteinprototyp solcher Strukturen und ein schweres Heterohomologes des Sauerstoffmoleküls – im Unterschied zum O₂ ist über das TeSe allerdings nur sehr wenig bekannt. Thermodynamische Eigenschaften von TeSe konnten aus massenspektrometrischen Knudsen-Zellexperimenten ermittelt werden.^[18] Fink et al. beobachteten das rotationsaufgelöste IR-Chemiluminesenzspektrum im Gaszustand,^[19] und Ahmed et al. beschrieben laserinduzierte Fluoreszenzexperimente an TeSe sowohl in der Gasphase als auch in inerten Gasmatrices.^[20] Dennoch sind präzise Daten zum Kern-Kern-Potential und quantitative Details der chemische Bindung, wie sie durch hochauflösende Spektroskopie zugänglich sind, bis heute nicht verfügbar.

Die Untersuchungen des TeSe wurden in Valladolid mit einer koaxialen Einproben-Laserverdampfungsquelle^[6] an einem bereits beschriebenen^[21] FTMW-Spektrometer begonnen und mit dem CATS-Spektrometer in Hannover, das hier vorgestellt wird, fortgeführt. Dank der außergewöhnlichen Empfindlichkeit dieser Technik gelang es, 43 von 48 existierenden Isotopologen des TeSe in ihrer natürlichen Häufigkeit zu charakterisieren. 350 $J+1, v \leftarrow J, v$ -Rotationsübergänge mit $J=0-6$ in den Schwingungszuständen $v=0-6$ wurden aufge-

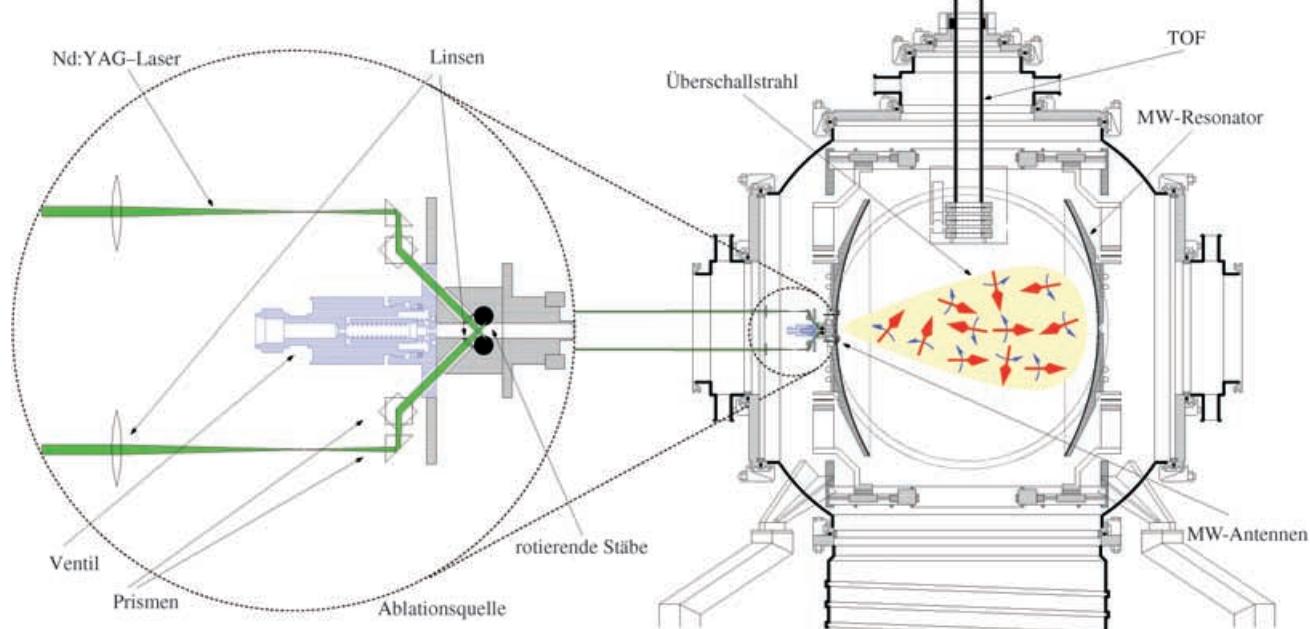


Abbildung 1. FTMW-Impulsexperiment: Die Spezies werden in einer koaxialen Zwillingslaser-Verdampfungsquelle (CATS) erzeugt und anschließend in einen Überschallstrahl expandiert. Unter Verwendung einer koaxial ausgerichteten Strahl-Resonator-Anordnung (COBRA) werden die Molekylsysteme durch einen Mikrowellenpuls kohärent angeregt, und ihre Impulsantwort wird in der Zeitdomäne aufgenommen. Eine anschließende diskrete Fourier-Transformation (DFT) überträgt das Signal in die Frequenzdomäne. Ein Flugzeit-Massenspektrometer (in Anlehnung an die Wiley-McLaren-Anordnung)^[12] kann für eine effiziente Echtzeitquellenoptimierung bezüglich der gewünschten Clusterspezies auf die Strahlachse abgesenkt werden.

nommen und analysiert (siehe Hintergrundinformationen). Die gründliche Analyse des großen Datensatzes mit den Ansätzen von Dunham^[22] und Watson^[23] für einen zweiatomigen schwingenden Rotor in der von LeRoy^[24] implementierten Form wird in einer späteren Publikation ausgeführt. Aus der Multiisotopologenanalyse lassen sich die Rotationskonstante B_e , die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskoeffizienten $-\alpha_e$, γ_e und ε_e sowie die Zentrifugalverzerrungskonstante vierter Ordnung $-D_e$ für alle Isotopologen bestimmen. Deren individuelle Spektren werden durch die genannten Parameter auf der Grundlage der Bohr-Theorie^[25] gemäß Gleichung (1) beschrieben:

$$\nu_{J+1,v-J,v} = 2 \left[B_e - \frac{2P^2}{W_{x1} - W_{x0}} - a_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \varepsilon_e(v + \frac{1}{2})^3 - D_e(J+1)^2 \right] (J+1) \quad (1)$$

Der zusätzliche Ausdruck $P = \langle v, J_a, \Omega = 1 | B(J_a)_{+} | v', J_a, \Omega = 0 \rangle$ berücksichtigt die Wechselwirkung,^[26] die bei einem Energieunterschied $W_{x1} - W_{x0}$ zwischen den beiden Niveaus mit positiver Parität, $\Omega = 0^+, 1^+$, in einem $^3\Sigma$ -Zustand auftritt, der für schwere zweiatomige Spezies wie TeSe gut durch Hunds Fall (c)^[27] repräsentiert ist. Da Effekte durch das endliche Kernvolumen, wie sie für Pb und Tl^[28] bekannt sind, hier vernachlässigbar sein sollten, sind entsprechende Terme nicht berücksichtigt. Aus den spektroskopischen Konstanten können die Gleichgewichtsbindungsängen r_e berechnet und die harmonische Schwingungsfrequenz ω_e sowie die erste Anharmonizitätskonstante $-\omega_{xe}$ mit den Gleichungen (2)–(4), mit der reduzierten Masse μ , abgeschätzt werden:^[29]

$$r_c = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B_c \mu}} \quad (2)$$

$$\omega_c \cong 2\sqrt{-\frac{B_c^3}{D_c}} \quad (3)$$

$$-\omega_c x_c \cong - \left(\frac{-a_c}{3\sqrt{-D_c}} + \sqrt{B_c} \right)^2 \quad (4)$$

Die letzten beiden Konstanten ermöglichen die Bestimmung des Morse-Potentialparameters a und der Morse-Dissoziationsenergie D [Gl. (5) und Gl. (6)]:^[30]

$$D \cong \frac{\hbar \omega_c^2}{4(-\omega_c x_c)} \quad (5)$$

$$a = \sqrt{\frac{-\omega_e x_e}{B_e}} \quad (6)$$

Die Ergebnisse für das häufigste Isotopolog sind denen von Fink et al.^[19] in Tabelle 1 gegenübergestellt. Wie gezeigt, ist die Genauigkeit der mikrowellenspektroskopisch bestimmten Rotationskonstanten zwei bis vier Größenordnungen besser. Sogar die Unsicherheit der indirekt bestimmten Schwingungsparameter ist verbessert, was generell für die Charakterisierung schwererer zweiatomiger Spezies durch Mikrowellenspektroskopie im Vergleich zu Infrarotuntersuchungen gilt.

Tabelle 1: Gleichgewichtsparameter und Konstanten des Schwingungsgrundzustandes für das Hauptisotopolog ^{130}Te - ^{80}Se .

	diese Arbeit	Lit. [19]
B_e [MHz] ^[a]	1834.980709(54) ^[c]	
$-\alpha_e$ [MHz]	-5.352710(80)	
γ_e [kHz]	-4.762(39)	
ε_e [Hz]	-47.0(46)	
$-D_e$ [kHz]	-0.28060(41)	
ω_e [GHz]	9385.0(69)	
$-\omega_e x_e$ [MHz]	-22.306(35)	
$B_{\nu=0}$ [MHz]	1832.303158(178)	1832.21(75)
$-D_{\nu=0}$ [kHz]	-0.28060(41)	-0.300(63)
$r_{\nu=0}$ [pm]	236.10380(15)	236.11(5)
ω_e [GHz]	9385.0(69)	9384(24)
$-\omega_e x_e$ [MHz]	-22.306(35)	-21.6

[a] Die Rotationskonstante B , die Vibrations-Rotations-Wechselwirkungskoeffizienten $-\alpha_e$, γ_e , ε_e , die Zentrifugalverzerrungskonstante vierter Ordnung $-D$, die Bindungslänge r , die harmonische Frequenz ω_e und die erste Anharmonizitätskonstante $-\omega_{ex_e}$. [b] Die Morse-Dissoziationsenergie D , der Morse-Parameter a und die Gleichgewichtsbindungslänge r_e . [c] Die Standardabweichungen in Klammern sind in den Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Übereinstimmend mit Untersuchungen an anderen Systemen^[31] ist die mittels Knudsen-Zellen massenspektrometrisch bestimmte Dissoziationsenergie von $293.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ungefähr 25 % niedriger als die Morse-Dissoziationsenergie D . Unter Berücksichtigung von Anharmonizitätsbeiträgen höherer Ordnung, die mit den spektroskopischen Daten aus Tabelle 1 verfügbar sind, kann die Potentialfunktion, wie in Abbildung 2 gezeigt, weiter entwickelt werden, wobei der erste Term das Morse-Potential beschreibt.^[22] Da dieser Term bereits eine gute Beschreibung ist und die D_n -Koeffizienten vergleichsweise klein sind, konvergiert das Potential sehr schnell um r_e . Allerdings ist die korrigierte Dissoziations-

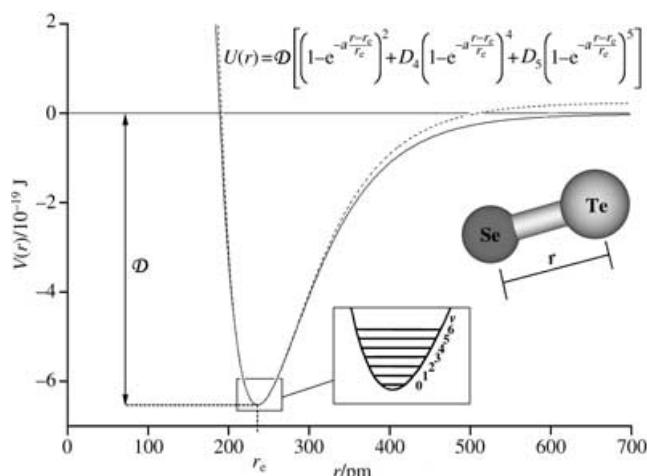


Abbildung 2. Morse-Potentialfunktion (durchgezogene Linie) und erweiterte Morse-Potentialfunktion (gestrichelte Linie) von Tellurselenid für das Hauptisotopolog $^{130}\text{Te}^{80}\text{Se}$.

energie $D(1+D_4+D_5) = 409.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ immer noch nicht sehr verlässlich, da die spektroskopischen Daten nur die tieferen Regionen des Potentials erfassen, zu denen Anharmonizitäten höherer Ordnung nicht beitragen. Fehlen Experimente an nahedissoziativen Zuständen, so ist die Morse-Dissoziationsenergie D jedoch für eine Abschätzung der oberen Dissoziationsgrenze wertvoll.

Eine Vernachlässigung der Beiträge des zweiten Terms in Gleichung (1) in der Multiisotopologenanalyse erwies sich im Hinblick auf die spektroskopische Genauigkeit als nicht zufriedenstellend, d.h., Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Näherung sind hier bedeutend. Dieses weist stark auf die diradikalische Natur des elektronischen Grundzustands dieses Clusters hin, wie es auch für die vergleichsweise großen Korrekturen für PtS diskutiert wurde.^[7] Die Terme in Gleichung (1) können mit den von Watson diskutierten Ausdrücken verglichen werden.^[23] Diese Gleichungen entsprechen sich in ihrer Form und ergeben die Beziehung (7) mit der Elektronenmasse m_e , den Atommassen M_i ($i = \text{Se, Te}$) und den isotopologenunabhängigen, massenskalierten Korrekturkonstanten für die Born-Oppenheimer-Abweichung (Born-Oppenheimer breakdown, BOB) $\Delta_{0,1}^i$ ($i = \text{Se, Te}$).^[23]

$$-\frac{2P^2}{B_e(W_{X1}-W_{X0})} = \frac{m_e}{M_A} \Delta_{0,1}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{0,1}^B \quad (7)$$

Beide Parameter, $\Delta_{0,1}^{\text{Te}}$ und $\Delta_{0,1}^{\text{Se}}$, nehmen relativ große Werte an, wie Tabelle 2 zeigt. In Bezug auf die Gleichungen (2)–(4) und bei Näherung durch Annahme reiner Prä-

Tabelle 2: BOB-Korrekturkonstanten für TeSe und verwandte Verbindungen.

AB	$\Delta_{0,1}^A$ [a]	$\Delta_{0,1}^B$	Lit.
TeSe	-20.9787(71) ^[b]	-20.9541(32)	diese Arbeit
GeSe	-1.612(46)	-2.014(69)	[11]
SnSe	-1.555(84)	-2.124(50)	[11]
SnTe	-1.749(97)	-2.120(76)	[11]
PbSe	-11.86(92)	-1.653(97)	[11]
PbTe	-11.98(81)	-1.794(110)	[11]

[a] BOB-Korrekturparameter $\Delta_{0,1}^i$ für die Atome $i = A, B$. [b] Die Standardabweichungen in Klammern sind in den Einheiten der letzten Stelle angegeben.

zession $P \cong B_e \sqrt{J_a(J_a + 1)}$ mit $J_a = S + L = 1$ ermöglicht die BOB-Analyse reiner Rotationsspektren eine Abschätzung der energetischen Abstände des $^3\Sigma$ -Zustandes, der in ein $X0$ - und ein $X1$ -Unterniveau aufgespalten ist, oder, unter Verwendung von Verseths Ausdruck $P \cong B_e \sqrt{2} - \gamma/\sqrt{2}$, der Elektronenspin-Rotationskopplungskonstanten γ , falls die Energieaufspaltung des $^3\Sigma$ -Grundzustandes bekannt ist [Gl. (8) und Gl. (9)].^[25]

$$W_{X1} - W_{X0} \cong -\frac{4B_e}{\frac{m_e}{M_{\text{Se}}} \Delta_{0,1}^{\text{Se}} + \frac{m_e}{M_{\text{Te}}} \Delta_{0,1}^{\text{Te}}} \quad (8)$$

$$\gamma \cong 2B_e - \sqrt{-B_e(W_{X1}-W_{X0}) \left(\frac{m_e}{M_{\text{Se}}} \Delta_{0,1}^{\text{Se}} + \frac{m_e}{M_{\text{Te}}} \Delta_{0,1}^{\text{Te}} \right)} \quad (9)$$

Damit ergibt sich $W_{X1} - W_{X0} = 1059 \text{ cm}^{-1}$, was in akzeptabler Übereinstimmung mit der aus den IR-Chemilumineszenzuntersuchungen abgeleiteten Energieaufspaltung von 1233.49 cm^{-1} ist,^[19] sowie $\gamma = -0.01008 \text{ cm}^{-1}$.

Mit der sehr hohen Auflösung der COBRA-FTMW-Technik ist es möglich, die sehr enge Hyperfeinstruktur der Isotopologe mit einem oder zwei Kernspins $I = 1/2$ zu analysieren und dadurch einen quantitativen Einblick in die chemische Bindung zu gewinnen. Für die $\Omega = 0^+$ -Komponente des $^3\Sigma$ -Zustandes in Hunds Fall (c) ist die Wechselwirkungsenergie^[32] für einen Kern in einem zweiatomigen Molekül ($F = J + I$, $|J - I|$) [Gl. (10) und Gl. (11)]:

$$W_{\text{hfs}} = \frac{1}{2} C_I \{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)\} \quad (10)$$

$$C_I = f + (b-f) \frac{4B_e}{W_{X1} - W_{X0}} \quad (11)$$

in der reinen Präzessionsnäherung. Hier wird die ungestörte Kernspin-Rotations-Wechselwirkungskonstante f durch den tiefliegenden $\Omega = 1^+$ -Zustand beeinflusst. Die Konstante b ergibt sich als Mittelwert über alle ungepaarten Elektronen nach Gleichung (12) und Gleichung (13):

$$f = 2g_I g_N \mu_B \left(\frac{1}{r^3} \right)_{\text{av}} \quad (12)$$

$$b = g_N \mu_N \mu_B \left[\frac{16\pi}{3} |\psi^2(0)| - \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right]_{\text{av}} \quad (13)$$

Der molekulare g_I -Faktor ist ungefähr 1, und $g_N = \mu/I\mu_N$ ist proportional zum magnetischen Moment μ des koppelnden Kerns; $|\psi^2(0)|$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron am Kernort aufzufinden. Der Winkel θ ist zwischen der Kernverbindungsachse und dem Radius r vom Kern zum Elektron aufgespannt. Unsere CAS-SCF-Rechnungen zeigen, dass die ungepaarten Elektronen im π^* -Orbital Beiträge von $-0.842p$ und $-0.059d$ für Te und $+0.699p$ und $0d$ für Se aufweisen. Der fehlende s-Charakter für beide Kerne lässt $|\psi^2(0)|$ praktisch null werden, da diese Wahrscheinlichkeit für p- und d-Orbitale vernachlässigbar klein ist. Der Parameter b ist folglich durch den zweiten Term dominiert, der positiv oder negativ sein kann oder, bei einer sphärischen Verteilung, verschwinden kann. Somit kann b ein zu f entgegengesetztes Vorzeichen annehmen, wobei letzteres das Vorzeichen von μ annimmt. Werte in der Größenordnung von $|b| = 1000 \text{ MHz}$ sind nicht unwahrscheinlich.^[32] Dennoch sind die gemessenen Spinrotationskonstanten, beispielsweise $C_I(^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}) = 45.80(19) \text{ kHz}$ aus Tabelle 3, relativ groß und weisen für alle Isotopologe das gleiche Vorzeichen wie μ auf. Als Abschätzung für $f(^{77}\text{Se})$ mag die erst kürzlich bestimmte Konstante $C_I(^{208}\text{Pb}^{77}\text{Se}) = 9.61(30) \text{ kHz}$ in einem $^1\Sigma$ -Zustand dienen.^[33] Damit kann $b(^{77}\text{Se})$, mit $4B_e/(W_{X1} - W_{X0}) \approx 2 \times 10^{-4}$, zu Größenordnungsmäßig 180 MHz abgeschätzt werden, was auf große Mittelwerte θ für die ungepaarten Elektronen in den antibindenden π^* -Orbitalen hindeutet.

Diese Untersuchung zu TeSe belegt die Leistungsfähigkeit der Überschallstrahl-FTMW-Spektroskopie in Kombination mit Laserablation für die Forschung an Intermetallver-

Tabelle 3: Hyperfeinkonstanten häufiger TeSe-Isotopologe und ähnlicher Verbindungen.

	$C_J(^{125}\text{Te})$ [MHz] ^[a]	$C_J(^{77}\text{Se})$ [MHz]	Lit.
$^{125}\text{Te}^{80}\text{Se}$	-0.06958(25) ^[b]		
$^{130}\text{Te}^{77}\text{Se}$		0.04580(19)	diese Arbeit
$^{208}\text{Pb}^{125}\text{Te}$	-0.01177(29)		[33]
$^{208}\text{Pb}^{77}\text{Se}$		0.00961(30)	[33]

[a] Kernmagnetische Spin-Rotationskopplungskonstante C_J . [b] Die Standardabweichungen in Klammern sind in den Einheiten der letzten Stelle angegeben.

bindungen. Damit sind nicht nur spektroskopische Parameter und Strukturinformationen zugänglich, es können auch Informationen zum Kern-Kern-Potential, zur elektronischen Struktur und zu Details der chemischen Bindung einer Verbindung aus hochauflösenden Multiisotopolog-Rotationspektren, die mit hoher Empfindlichkeit aufgenommen sind, gewonnen werden. Sogar eine Abschätzung der Energieaufspaltung wechselwirkender Triplettzustände aus reinen Rotationspektren anstelle durch Elektronenspektroskopie ist möglich. Derartige Untersuchungen sind generell auf eine Vielzahl von Metall- und Halbmetallsystemen anwendbar. Die Möglichkeit, Überschallstrahlen solcher Spezies zur Aufnahme hochauflösender Rotationsspektren herzustellen, bietet Perspektiven für Untersuchungen an Bausteinen kleiner Teilchen und anorganischer Cluster zur Herstellung neuer Materialien.

Experimentelles

Eine stöchiometrische Mischung aus Tellur- und Selenpulvern (Alfa Aesar, 99.96 %) wurde unter reduziertem Druck in verschlossenen Quarzampullen 24 h auf 800 °C erhitzt. Einige Gramm der gemahlenen Legierung wurden mit wenigen Tropfen eines auf Acrylsäure basierenden Klebstoffs vermischt, zu einem Stab gepresst und getrocknet. Das Material wurde mit einer Wiederholfrequenz von 5–20 Hz durch die Strahlung gepulster Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm, 500 mJ bzw. $\lambda = 532$ nm, 90 mJ), die auf die Staboberfläche fokussiert wurden, von der Probe in Gegenwart von Neon (Linde, 3.5) bei einem Stagnationsdruck von 5–8 bar ablatiert. Die Genauigkeit der Übergangsfrequenzen variiert von besser als 1 kHz (Hannover) zu 5 kHz (Valladolid). Für die molekulare Anregung wurden Mikrowellenleistungen von -8 dBm bei 0.4 μ s Pulsdauer benötigt, um das maximale Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Eingegangen am 13. Mai 2005
Online veröffentlicht am 16. September 2005

Stichwörter: Born-Oppenheimer-Abweichung · Chalkogene · Laserablation · Rotationsspektroskopie · Überschallstrahlen

- [1] a) M. Forshaw, R. Stadler, D. Crawley, K. Nikolić, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S220–S224; b) P. J. Burke, *Sol. State Electr.* **2004**, *48*, 1981–1986.
- [2] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611–676.
- [3] M. Smits, C. A. de Lange, S. Ullrich, T. Schultz, M. Schmitt, J. G. Underwood, J. P. Shaffer, D. M. Rayner, A. Stolow, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 4812–4817.
- [4] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072–4084.
- [5] R. D. Suenram, F. J. Lovas, G. Fraser, K. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4724–4733.
- [6] K. D. Hensel, C. Styger, W. Jäger, A. J. Merer, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3320–3328.
- [7] K. A. Walker, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *182*, 178–183.
- [8] F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser, E. Hirota, *Astrophys. J. Lett.* **1995**, *455*, L201–L204.
- [9] U. Kretschmer, D. Consalvo, A. Knaack, W. Schade, W. Stahl, H. Dreizler, *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1159–1168.
- [10] S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, D. J. Brugh, R. D. Suenram, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *223*, 185–194.
- [11] E. Tiemann, H. Arnst, W. U. Stieda, T. Törring, J. Hoeft, *Chem. Phys.* **1982**, *67*, 133–138.
- [12] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150–1157.
- [13] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A* **1990**, *45*, 1043–1044.
- [14] C. Herwig, D. Banser, M. Schnell, J. A. Becker, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6151–6155.
- [15] A. Lesarri, S. Mata, E. J. Cenicero, S. Blanco, J. C. López, J. L. Alonso, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4867–4870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4673–4676.
- [16] S. Yohikawa, M. Horie, H. Takahashi, *Fujitsu Sci. Tech. J.* **1976**, *12*, 57–72.
- [17] X. Jian, L. Yadong, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 515–519, zit. Lit.
- [18] J. Drowart, S. Smoes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 1755–1767.
- [19] E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, M. Vervolet, G. Z. Xu, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *136*, 218–221.
- [20] a) F. Ahmed, E. R. Nixon, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *87*, 101–109; b) F. Ahmed, R. F. Barrow, K. K. Yee, *J. Phys. B* **1975**, *8*, 649–658.
- [21] A. Lesarri, S. Mata, J. C. Lopez, J. L. Alonso, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 4799–4804.
- [22] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 721–731.
- [23] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *80*, 411–421.
- [24] R. J. LeRoy, *DParFit 3.1* **2003** (<http://scienide.uwaterloo.ca/~leroy/>).
- [25] a) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. 1: Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Aufl., Van Nostrand, New Jersey, **1950**; b) L. Veseth, *J. Phys. B* **1973**, *6*, 1473.
- [26] P. Kuipers, T. Törring, A. Dymanus, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 309.
- [27] C. H. Townes, A. L. Shawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York, **1975**.
- [28] J. Schlembach, E. Tiemann, *Chem. Phys.* **1982**, *68*, 21–28.
- [29] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 98–103.
- [30] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57–64.
- [31] R. T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 259–283.
- [32] R. Tischer, K. Möller, T. Törring, *Chem. Phys.* **1981**, *62*, 115–121.
- [33] L. Bizzocchi, B. M. Giuliano, D. Banser, J. Fritzsche, M. Hess, J.-U. Grabow, *19th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, H8, Salamanca, **2005**.

- [1] a) M. Forshaw, R. Stadler, D. Crawley, K. Nikolić, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S220–S224; b) P. J. Burke, *Sol. State Electr.* **2004**, *48*, 1981–1986.
- [2] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611–676.
- [3] M. Smits, C. A. de Lange, S. Ullrich, T. Schultz, M. Schmitt, J. G. Underwood, J. P. Shaffer, D. M. Rayner, A. Stolow, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 4812–4817.
- [4] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072–4084.