Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zu Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich 14 (Chemie)

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Holger Lichau

Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität
Gießen, 1999

D26

Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Laqua
I. Berichterstatter:	Prof. Dr. Manfred Winnewisser
II. Berichterstatter:	Prof. Dr. Günther Maier

Tag der mündlichen Prüfung:

FÜR MEINE FAMILIE

A scientific person will never understand why he should believe in opinions for the single reason that they are contained in a certain book.

...

He will never believe that the results of his own attempts are final.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Qualitative Erläuterung der Quasilinearität . . . 2

1.1.1 Die Vibrationszustände eines quasilinearen Moleküls . . . 4

1.1.2 Die Rotationszustände eines quasilinearen Moleküls . . . 7

1.1.3 Disiloxan und Kohlenstoffsuboxid, zwei extrem quasilineare Moleküle . . . 7

1.2 Themenstellung und Motivation . . . 13

1.2.1 Die Heterokumulene OC_3S und OC_5S . . . 13

1.2.2 Die Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO . . . 15

1.3 Literaturverzeichnis . . . 21

2 Anmerkungen zur Theorie der chemischen Bindung **29**

2.1 Verfahren für *ab initio* -Berechnungen . . . 29

2.1.1 Das Hartree-Fock-Verfahren . . . 31

2.1.2 Die Dichtefunktionaltheorie . . . 33

2.1.3 Møller-Plesset-Störungsrechnungen . . . 34

2.1.4 Die Theorie der Konfigurationswechselwirkung . . . 36

2.1.5 Der *coupled cluster* -Ansatz . . . 38

2.2 Basissätze für *ab initio* -Berechnungen . . . 40

2.2.1 Die Basissätze von Pople und Mitarbeitern . . . 40

2.2.2 Die Basissätze von Dunning und Mitarbeitern . . . 41

2.3 Literaturverzeichnis . . . 42

3 Anmerkungen zur Theorie der Molekülspektren **45**

3.1 Quantenmechanische Beschreibung des starren Rotators . . . 45

3.1.1 Quantisierung des Drehimpulses . . . 45

3.1.2 Der symmetrische Rotator . . . 49

3.1.3 Der asymmetrische Rotator . . . 50

3.2 Gewinkelte Kettenmoleküle als rotierende Systeme . . . 54

3.2.1 Der Hamilton-Operator eines nichtlinearen Moleküls . . . 54

3.2.2 Entwicklung und Reduktion des Hamilton-Operators . . . 55

3.2.3 Eigenwerte der Rotation eines nichtlinearen Moleküls . . . 58

3.3 Lineare Kettenmoleküle als rotierende Systeme . . . 61

3.3.1 Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls . . . 61

3.3.2 Eigenwerte der Rotation eines linearen Moleküls . . . 63

3.4 Alternative Ansätze zur Beschreibung von Kettenmolekülen . . . 66

3.4.1 Das Versagen konventioneller Ansätze für quasilineare Kettenmoleküle . . . 66

3.4.2 Der Hamilton-Operator nach Hougen, Bunker und Johns . . . 67

3.4.3 Das Modell des starren Knickschwingers . . . 70

3.4.4 Das Modell des halbstarren Knickschwingers . . . 70
3.5 Notwendige Resonanzen im quasilinearen Kettenmolekül . . . 71
3.5.1 k_a-Typ-Verdopplung und -Resonanz beim fast prolaten Kettenmolekül . . 71
3.5.2 l-Typ-Verdopplung und -Resonanz beim linearen Kettenmolekül . . . 72
3.6 Die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung . . . 73
3.6.1 Allgemeine Betrachtungen zur Kernquadrupol-Wechselwirkung . . . 74
3.6.2 Kernquadrupol-Aufspaltung im linearen Rotator . . . 75
3.6.3 Kernquadrupol-Aufspaltung im asymmetrischen Rotator . . . 76
3.6.4 Intensitäten der Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs . . . 77
3.7 Literaturverzeichnis . . . 77

4 Millimeterwellen-Spektroskopie in der Frequenzdomäne 81
4.1 Grundlagen der Millimeterwellen-Spektroskopie . . . 82
4.1.1 Strahlungsquellen für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich . . . 83
4.1.2 Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich . . . 84
4.1.3 Linienbreiten und Linienprofile . . . 85
4.1.4 Phasenempfindliche Detektion . . . 86
4.2 Die Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP . . . 88
4.2.1 Technische Beschreibung der Spektrometer . . . 88
4.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen . . . 94
4.2.3 Aufarbeitung der Spektren . . . 104
4.3 Das Submillimeterwellen-Spektrometer in Köln . . . 109
4.3.1 Technische Beschreibung des Spektrometers . . . 109
4.3.2 Wahl der Aufnahmebedingungen . . . 111
4.3.3 Aufarbeitung der Spektren . . . 112
4.4 Der *FASSST*-Aufbau in Columbus . . . 116
4.4.1 Technische Beschreibung des Spektrometers . . . 116
4.4.2 Wahl der Aufnahmebedingungen . . . 120
4.4.3 Aufarbeitung der Spektren . . . 120
4.5 Literaturverzeichnis . . . 121

5 Infrarot-Spektroskopie in der Ortsdomäne 125
5.1 Grundlagen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie . . . 126
5.1.1 Das Michelson-Interferometer . . . 127
5.1.2 Vom Interferogramm zum Spektrum . . . 128
5.1.3 Praktische Beschränkungen . . . 130
5.2 Das Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 120 HR . . . 134
5.2.1 Technische Beschreibung des Spektrometers . . . 136
5.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen . . . 138
5.2.3 Aufarbeitung der Spektren . . . 139
5.3 Literaturverzeichnis . . . 142

6 Das a-Typ-Rotationsspektrum von Bromfulminat 145
6.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten . . . 146
6.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Bromfulminat . . . 146
6.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Bromfulminat . . . 147
6.2 Präparation des Pyrolysevorläufers . . . 147
6.2.1 Darstellung von Oximinoessigsäure . . . 148

6.2.2 Darstellung von Dibromformoxim . . . 148
6.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von BrCNO . . . 149
6.3.1 Konzeption des Experiments . . . 149
6.3.2 Durchführung der Messungen . . . 150
6.4 Qualitative Interpretation des Spektrums . . . 151
6.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge . . . 151
6.4.2 BrCNO als hochgradig quasilineares Molekül . . . 158
6.5 Quantitative Analyse des Spektrums . . . 162
6.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten . . . 163
6.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz . . . 169
6.6 Literaturverzeichnis . . . 171

7 Das a-Typ-Rotationsspektrum von Chlorfulminat 173
7.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten . . . 173
7.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Chlorfulminat . . . 173
7.2 Präparation des Pyrolysevorläufers . . . 174
7.2.1 Darstellung von Dichlorformoxim (Phosgenoxim) . . . 174
7.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von ClCNO . . . 175
7.3.1 Konzeption des Experiments . . . 175
7.3.2 Durchführung der Messungen . . . 176
7.4 Qualitative Interpretation des Spektrums . . . 176
7.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge . . . 176
7.4.2 ClCNO als weiteres hochgradig quasilineares Molekül . . . 178
7.4.3 Kombinationszustände von Knickschwingungen . . . 182
7.5 Quantitative Analyse des Spektrums . . . 189
7.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten . . . 189
7.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz . . . 196
7.6 Literaturverzeichnis . . . 196

8 Ableitung der Termschemata der quasilinearen Knickschwingungen 197
8.1 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von BrCNO . . . 198
8.1.1 Abschätzung des Bandenzentrums der Fundamentalbande . . . 198
8.1.2 Konzeption des Experiments . . . 200
8.1.3 Durchführung der Messungen . . . 200
8.2 Auswertung des erhaltenen Spektrums . . . 200
8.2.1 Rotations-Vibrationsübergänge von BrCNO . . . 201
8.2.2 Hohe a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO . . . 204
8.3 Die Halogenfulminate als halbstarre Knickschwinger . . . 205
8.3.1 Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO . . . 205
8.3.2 Das Termschema der BrCN-Knickschwingung . . . 209
8.3.3 Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von ClCNO . . . 211
8.3.4 Das Termschema der ClCN-Knickschwingung . . . 215
8.4 Literaturverzeichnis . . . 216

9 Spektroskopische Untersuchungen am Cyanofulminat 219
9.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten . . . 219
9.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat . . . 220
9.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat . . . 221

9.2 Präparation des Pyrolysevorläufers . . . 222
9.2.1 Darstellung von 3,4-Dicyanofuroxan . . . 222
9.3 Aufzeichnung des MMW-Spektrums von NCCNO . . . 223
9.3.1 Konzeption des Experiments . . . 223
9.3.2 Durchführung der Messungen . . . 223
9.4 Qualitative Interpretation des MMW-Spektrums . . . 224
9.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge . . . 224
9.4.2 NCCNO als leicht quasilineares Molekül . . . 224
9.4.3 Kombinationszustände von Streck- und Knickschwingungen . . . 229
9.5 Aufnahme des FIR-Spektrums von NCCNO um $90\,\mathrm{cm}^{-1}$ . . . 231
9.5.1 Konzeption des Experiments . . . 231
9.5.2 Durchführung der Messungen . . . 232
9.6 Qualitative Interpretation des FIR-Spektrums . . . 233
9.7 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von NCCNO . . . 234
9.7.1 Konzeption des Experiments . . . 235
9.7.2 Durchführung der Messungen . . . 235
9.8 Qualitative Interpretation des SubMMW-Spektrums . . . 235
9.9 Quantitative Analyse der Spektren . . . 235
9.9.1 Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls . . . 238
9.9.2 Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers . . . 243
9.10 Literaturverzeichnis . . . 247

10 Spektroskopische Untersuchungen am 3-Thioxopropadien-1-on 249
10.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten . . . 250
10.1.1 Das Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on . . . 251
10.1.2 Das Vibrationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on . . . 253
10.2 Präparation des Pyrolysevorläufers . . . 255
10.2.1 Darstellung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion . . . 255
10.2.2 Darst. von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien . . . 256
10.3 Aufnahme des MIR-Spektrums von OC_3S zwischen 400 und $700\,\mathrm{cm}^{-1}$ . . . 257
10.3.1 Konzeption des Experiments . . . 257
10.3.2 Durchführung der Messungen . . . 258
10.4 Qualitative Interpretation des Spektrums . . . 258
10.5 Quantitative Analyse des Spektrums . . . 262
10.6 Literaturverzeichnis . . . 268

11 Spektroskopische Untersuchungen am 5-Thioxopentatetraen-1-on 271
11.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten . . . 271
11.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am 5-Thioxopentatetraen-1-on . . . 271
11.2 Präparation des Pyrolysevorläufers . . . 272
11.2.1 Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure . . . 273
11.2.2 Darstellung des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure . . . 275
11.3 Versuche zur Aufzeichnung des MMW-Spektrums von OC_5S . . . 276
11.3.1 Konzeption des Experiments . . . 277
11.3.2 Durchführung der Messungen . . . 277
11.3.3 Resultate der Untersuchung . . . 284
11.4 Literaturverzeichnis . . . 285

12 Theoretische Untersuchungen zur Quasilinearität 287
12.1 Empirische Befunde 287
12.2 Das Stammsystem HCNO 291
12.3 Substituierte Systeme XCNO 296
12.4 Literaturverzeichnis 300

13 Zusammenfassung und Ausblick 303

Anhang 307

A Danksagung 309

B Lebenslauf 311

C Experimentelle Daten zu Kapitel 6 313

D Experimentelle Daten zu Kapitel 7 355

E Experimentelle Daten zu Kapitel 8 389

F Experimentelle Daten zu Kapitel 9 405

G Experimentelle Daten zu Kapitel 10 459

H Programme 501
H.1 quad32 501
H.2 est32 501
H.3 pat 502
H.4 qlinc97 502

I Veröffentlichungen 505
I.1 Fachzeitschriften 505
I.2 Tagungsbeiträge 505

Abbildungsverzeichnis

1.1 Korrelation der Energieniveaus dreiatomiger Moleküle . . . 3
1.2 Klassisches Bild des schwingungsinduzierten Drehimpulses . . . 5
1.3 Satellitenstrukturen von NCCNO und NCNCO . . . 8
1.4 Potentialfunktion der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan . . . 9
1.5 Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC_3O . . . 11
1.6 Verbesserte Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC_3O . . . 12
1.7 Effektive Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO . . . 17
1.8 Berechnete Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO . . . 19

3.1 Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels . . . 52
3.2 Fortrat-Diagramm des a-Typ-Rotationsspektrums von HN_3 . . . 60
3.3 Fortrat-Diagramm des Rotationsspektrums von OC_3S . . . 65
3.4 Referenzkonfiguration eines dreiatomigen Moleküls . . . 67
3.5 Referenzkonfiguration eines vieratomigen Moleküls . . . 69
3.6 Reduzierte Quadrupolenergien für eine Kernspinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$ . . . 75

4.1 Linienformen in nullter bis zweiter Ableitung . . . 87
4.2 Blockschaltbild der Millimeterwellen-Spektrometer . . . 89
4.3 Verlauf der Stromstärke in einer Diode . . . 92
4.4 Schematische Darstellung der planaren Schottky-Diode . . . 93
4.5 Schematische Darstellung des Frequenzvervielfachers . . . 94
4.6 Schwebungsbedingt asymmetrische Linienformen . . . 95
4.7 Schwebungen des Untergrunds um 55 GHz und um 120 GHz . . . 98
4.8 Modulationsbedingt asymmetrische Linienformen . . . 99
4.9 Schwebungen des Untergrunds im Vervielfacherbetrieb . . . 100
4.10 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.6 GHz . . . 102
4.11 Übersichtsspektrum von ClCNO um 72.0 GHz . . . 103
4.12 Anomales Rauschen bei großen Signalamplituden . . . 104
4.13 Glättung eines Übersichtsspektrums . . . 105
4.14 Versatz im Übersichtsspektrum . . . 107
4.15 Systematischer Fehler im Übersichtsspektrum . . . 107
4.16 Blockschaltbild des Submillimeterwellen-Spektrometers . . . 110
4.17 Spektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 573.2 GHz . . . 112
4.18 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH . . . 113
4.19 Darstellung eines Übergangs vor und nach *Postzerofilling* . . . 114
4.20 Erkannte Übergänge im Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH 115
4.21 Blockschaltbild des *FASSST*-Aufbaus . . . 117
4.22 *FASSST*-Spektrum von NCCNO . . . 118
4.23 *FASSST*-Spektrum von H_3CCNO . . . 119

4.24 Ausschnitt aus dem *FASSST*-Spektrum von NCCNO 121

5.1 Schematische Darstellung eines MICHELSON-Interferometers 127
5.2 Illustration wichtiger FOURIER-Paare 129
5.3 Die sinc-Funktion als instrumentelle Linienform 131
5.4 Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen 132
5.5 Illustration der Selbstapodisierung 133
5.6 Skizze des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle 135
5.7 Blockschaltbild des FTIR-Spektrometers 137
5.8 Transmissionsspektrum von OC_3S zwischen 400 und 800 cm^{-1} 139
5.9 Transmissionsspektrum von OC_3S um 560 cm^{-1} 140
5.10 Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 60 und 260 cm^{-1} 141
5.11 Transmissionsspektrum von NCCNO um 90 cm^{-1} 142

6.1 Skizze der verwendeten Apparatur 150
6.2 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 132 und 136 GHz 152
6.3 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 129 und 139 GHz 153
6.4 Satellitenstrukturen von ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO 154
6.5 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ^{79}BrCNO 155
6.6 Übersichtsspektrum von BrCNO um 52.35 GHz 156
6.7 Übersichtsspektrum von BrCNO um 125.25 GHz 157
6.8 FORTRAT-Diagramm von OC_3O in verschieden angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung 159
6.9 FORTRAT-Diagramm von ^{81}BrCNO in verschieden angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung 160
6.10 Kernquadrupol-Komponenten zweier Übergänge von ^{79}BrCNO 162
6.11 Anpassung von GAUSS-Profilen an einen Übergang von ^{79}BrCNO 163
6.12 FORTRAT-Diagramm der Subzustände $(10\nu_5^4)^{4e/f}$ von ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO . 168
6.13 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle I 169

7.1 Übersichtsspektren von BrCNO und ClCNO zwischen 112 und 116 GHz 177
7.2 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ^{35}ClCNO 179
7.3 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz I 180
7.4 FORTRAT-Diagramm von ^{35}ClCNO in verschieden angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung 181
7.5 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz II 183
7.6 Korrelation der Energieniveaus vieratomiger Moleküle I 184
7.7 Korrelation der Energieniveaus vieratomiger Moleküle II 185
7.8 FORTRAT-Diagramm von ^{35}ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen 187
7.9 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle II 195

8.1 Berechnete Rotations-Vibrationsübergänge der BrCN-Fundamentale von BrCNO 201
8.2 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 574 GHz 202
8.3 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 576 GHz 203
8.4 Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für BrCNO 209
8.5 Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für ClCNO 215

9.1 Übersichtsspektren von ClCNO und NCCNO zwischen 115 und 119 GHz 225

9.2 Übersichtsspektrum von NCCNO um 55.95 GHz . . . 226
9.3 FORTRAT-Diagramm von NCCNO in verschieden angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung . . . 227
9.4 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung I . . . 228
9.5 FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $n\nu_7$ und $\nu_4 + n\nu_7$ . . . 229
9.6 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung II . . . 230
9.7 FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$ . . . 231
9.8 Bandensystem der CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO . . . 232
9.9 LOOMIS-WOOD-Plot der ν_7-Fundamentalbande von NCCNO . . . 233
9.10 Übersichtsspektrum von NCCNO um 493 GHz . . . 236
9.11 Übersichtsspektrum von NCCNO um 495 GHz . . . 237
9.12 Reduzierte Termwerte von NCCNO . . . 240
9.13 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle III . . . 241
9.14 Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für NCCNO . . . 246

10.1 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$, $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$ von OC_3S . . . 250
10.2 FORTRAT-Diagramm und δ-Plot des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S . . . 251
10.3 Vibrationstermschema von OC_3S unterhalb von 1 000 cm^{-1} . . . 254
10.4 Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von OC_3S . . . 257
10.5 LOOMIS-WOOD-Plot der ν_5-Fundamentalbande von OC_3S . . . 258
10.6 Zuordnung der Q-Zweige unterhalb von 550 cm^{-1} . . . 260
10.7 Zuordnung der Q-Zweige oberhalb von 550 cm^{-1} . . . 261
10.8 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC_3S . . . 262
10.9 Ausschnitt aus dem Bereich der P-Zweige . . . 263
10.10 Vibrationstermschema der Zustände $\nu_5 + n\nu_7$ von OC_3S . . . 266

12.1 Zusammenhang zwischen den Quasilinearitätsparametern γ_0, f_0 und λ_0 . . . 289
12.2 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNNN . . . 294
12.3 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNCO . . . 294
12.4 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO (I) . . . 295
12.5 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCCF . . . 295
12.6 Besetzte π-Orbitale von HCNO und HCCF . . . 296
12.7 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO (II) . . . 297
12.8 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für FCNO . . . 297
12.9 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für NCCNO . . . 298
12.10 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_3CCNO . . . 298
12.11 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_2BCNO . . . 299

Tabellenverzeichnis

2.1 Orbitale für einige Basissätze der cc-pVXZ -Familie . . . 42

3.1 Identifikation der mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c . . . 49
3.2 Die Koeffizienten F, G und H des reduzierten Hamilton-Operator $\hat{H}_\kappa$ . . . 51

4.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung I . . . 81
4.2 Doppler-Breiten der untersuchten kovalenten Fulminate und Heterokumulene . 86
4.3 Parameter aller Meßkampagnen zu den Rotationsspektren kovalenter Fulminate . 97
4.4 Linienpositionen der gemessenen Rotationsübergänge von OCS . . . 106
4.5 Zusammenstellung aller Kalibrationsfunktionen . . . 108

5.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung II . . . 125
5.2 Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren . . . 138

6.1 Fundamentalübergänge der CNO-Streckschwingungen verschiedener kovalenter Fulminate XCNO . . . 146
6.2 Kopplungskonstanten eQq für BrCNO . . . 164
6.3 Spektroskopische Konstanten für ^{79}BrCNO . . . 166
6.4 Spektroskopische Konstanten für ^{81}BrCNO . . . 167
6.5 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung . . . 168

7.1 Harmonische Schwingungswellenzahlen von ClCNO . . . 182
7.2 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO I . . . 188
7.3 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO II . . . 189
7.4 Spektroskopische Konstanten für ^{35}ClCNO I . . . 191
7.5 Spektroskopische Konstanten für ^{35}ClCNO II . . . 192
7.6 Spektroskopische Konstanten für ^{37}ClCNO I . . . 193
7.7 Spektroskopische Konstanten für ^{37}ClCNO II . . . 194
7.8 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten von ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung . . . 194

8.1 Empirische Vorfaktoren für einige Kettenmoleküle . . . 199
8.2 Spektroskopische Konstanten für ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO . . . 205
8.3 Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau berechnete Geometrien von BrCNO . . . 206
8.4 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für BrCNO . . . 207
8.5 Resultierende Termwerte und Reihenententwicklungskonstanten für BrCNO . . . 208
8.6 Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau berechnete Geometrien von ClCNO . . . 211
8.7 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für ClCNO . . . 212

8.8 Vergleich der für BrCNO und ClCNO angepaßten Parameter 213
8.9 Resultierende Termwerte und Reihenententwicklungskonstanten für ClCNO . . . 214

9.1 Fundamentalübergänge der Normalschwingungen von NCCNO 220
9.2 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_4, $\nu_5 + \nu_6$, ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ von NCCNO 221
9.3 Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener Isotopomere . . . 221
9.4 Zentren der identifizierten Subbanden von NCCNO 234
9.5 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von NCCNO 239
9.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von substituierten Isotopomeren . . . 242
9.7 Effektive Konstanten für die Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ von NCCNO 242
9.8 Effektive Konstanten für die Zustände ν_5 und ν_6 von NCCNO 243
9.9 Auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau berechnete Geometrien von NCCNO 244
9.10 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für NCCNO 245
9.11 Resultierende Termwerte für das Hauptisotopomer 247

10.1 Spektroskopische Konstanten für die Zustände $\nu_6 + n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC_3S . 252
10.2 Effektive Konstanten für die Zustände ν_6, ν_7 und $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S 253
10.3 Bandenursprünge der Fundamentalbanden von OC_3S 255
10.4 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_7 und $2\nu_7$ von OC_3S 259
10.5 Identifikation der verschiedenen Subzustände der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC_3S 259
10.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC_3S 265

11.1 Bandenlagen der Fundamentalbanden von OC_5S 272

12.1 Quasilineritätsparameter für verschiedene Kettenmoleküle 288
12.2 Berechnete Barrieren zur Linearität für verschiedene Kettenmoleküle 293
12.3 Korrelation zwischen π-Elektronen-Dichte und -Bindungslänge 299
12.4 Population der $2p$-Orbitale des Fluor-Atoms im Fluorfulminat 300

C.1 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{79}BrCNO im Millimeterwellen-Bereich 314
C.2 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{81}BrCNO im Millimeterwellen-Bereich 334

D.1 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{35}ClCNO im Millimeterwellen-Bereich 356
D.2 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{37}ClCNO im Millimeterwellen-Bereich 375

E.1 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{79}BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich 390
E.2 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{81}BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich 391
E.3 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ^{79}BrCNO 392
E.4 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ^{81}BrCNO 394
E.5 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ^{35}ClCNO 397
E.6 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ^{37}ClCNO 400

F.1 Rotations-Vibrationsübergänge von NCCNO im fernen Infrarot 406
F.2 a-Typ-Rotationsübergänge von NCCNO im Millimeterwellen-Bereich 431
F.3 a-Typ-Rotationsübergänge von ^{15}NCCNO im Millimeterwellen-Bereich 444
F.4 a-Typ-Rotationsübergänge von N^{13}CCNO im Millimeterwellen-Bereich 446
F.5 a-Typ-Rotationsübergänge von NCC^{15}NO im Millimeterwellen-Bereich 448

F.6 a-Typ-Rotationsübergänge von $NCCN^{18}O$ im Millimeterwellen-Bereich 450
F.7 Extrapolierte Übergangswellenzahlen von NCCNO 450
F.8 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCCNO 454
F.9 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{15}NCCNO$ 456
F.10 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $N^{13}CCNO$ 456
F.11 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $NCC^{15}NO$ 457
F.12 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $NCCN^{18}O$ 458

G.1 Rotations-Vibrationsübergänge von OC_3S im mittleren Infrarot 460
G.2 Rotationsübergänge von OC_3S 491