Kapitel 6

Das a-Typ-Rotationsspektrum von Bromfulminat

Wie bereits in Kapitel 1 angesprochen, gehen die hier vorgestellten Untersuchungen des a-Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat BrCNO im Millimeterwellen-Bereich ursprünglich auf ein Projekt von Woody Gillies zurück, das dieser dem DAAD für seinen Gastaufenthalt am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität von Januar bis Juni 1997 vorgeschlagen hatte. Bei der Konzeption des Experiments, der Synthese des Pyrolysevorläufers und der Durchführung der ersten Messungen ergab sich eine sehr enge Kooperation zwischen Woody und Jennifer Gillies und dem Autor der vorliegenden Dissertation, welche sich dann auch auf erste Ansätze zur Interpretation und Analyse des Spektrums ausdehnte. Da die ersten Ergebnisse dieser Arbeit eine ganz außergewöhnliche innere Dynamik des Moleküls in Form einer hochgradig quasilinearen BrCN-Knickschwingung nahelegten [1], wurden auch nach der Abreise von Woody und Jennifer Gillies Ende Juni 1997 eine Reihe weiterer Untersuchungen durch den Autor vorgenommen, was sowohl zusätzliche Experimente als auch eine weitergehende Analyse der erhaltenen Daten einschloß.

Im folgenden sollen nun zuerst noch einmal detailliert die bisherigen spektroskopischen Arbeiten dargestellt werden. Anschließend werden die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dibromformoxims Br_2CNOH und die Aufzeichnung des Spektrums beschrieben, und schließlich soll auf die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums eingegangen werden.

Vorab erscheinen jedoch noch einige Bemerkungen zur verwendeten Nomenklatur angebracht: Insofern nicht ausdrücklich anders angegeben, wird bei der Interpretation und der Analyse des Spektrums im wesentlichen die Terminologie eines linearen Moleküls verwendet. Als einzige Abweichung soll jedoch nicht einfach von einem Rotationsübergang, sondern immer von einem a-Typ-Rotationsübergang gesprochen werden, um jegliche Verwechslung auszuschließen. Mit dem Begriff *Niveau* ist jeweils ein definierter Eigenzustand der Kernbewegung gemeint, der in allen Quantenzahlen und in der Parität der Wellenfunktion festgelegt ist. Stimmen die Paritäten der Wellenfunktionen und die Rotationsquantenzahlen zweier Niveaus überein, so können diese in notwendiger oder zufälliger *Resonanz* zueinander stehen. Der Begriff *Subzustand* bezeichnet eine Menge von Niveaus, die sich lediglich in der Rotationsquantenzahl unterscheiden; jedem Subzustand entspricht damit eine *Serie* von a-Typ-Rotationsübergängen. Eine Menge von Subzuständen gleicher Vibrationsquantenzahlen wird schließlich als *Vibrationszustand* oder kurz als *Zustand* angesprochen. Die Kennzeichnung der Subzustände etwa des Zustands $\nu_4 + 2\nu_5$ erfolgt mit $k = l_4 + l_5$ in der Form $(\nu_4^{|l_4|} + 2\nu_5^{|l_5|})^{|k|\,e/f}$, wobei e oder f die Parität nach Brown *et al.* [2]

angibt. Ferner werden Reihenentwicklungskonstanten, die sich nach Gleichung (1.11) für jeden individuellen Subzustand anpassen lassen, als *spektroskopische Konstanten* bezeichnet, wohingegen Konstanten aus effektiven Hamilton-Operatoren als *effektive Konstanten* angesprochen werden, mitunter auch einfach kurz als *Konstanten*.

6.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Um die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen etwas besser in den Kontext der vorangegangenen Arbeiten einordnen zu können, ist es sicher hilfreich, zunächst noch etwas genauer auf die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse einzugehen. Neben erfolgreichen Versuchen zur Aufnahme niedrigaufgelöster Spektren sollen in diesem Zusammenhang insbesondere auch erste, weniger erfolgreiche Versuche zur Aufnahme hochaufgelöster Spektren berücksichtigt werden.

6.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Bromfulminat

In den ersten niedrigaufgelösten Infrarot-Spektren von Bromfulminat BrCNO, Chlorfulminat ClCNO und Cyanofulminat NCCNO, die 1986 von MAIER und TELES in einer Argon-Matrix bei 10 K aufgenommen wurden, konnten im wesentlichen nur die beiden intensitätsstärksten Fundamentalübergänge, die Fundamentalübergänge der symmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{s}$ und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{as}$ beobachtet werden [3,4]. Die erhaltenen Übergangswellenzahlen sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt, wobei die antisym-

Tabelle 6.1 Fundamentalübergänge der CNO-Streckschwingungen einiger kovalenter Fulminate XCNO. Entnommen aus [3].

Zuordnung	ClCNO	BrCNO	NCCNO
$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{s}$	$1326.3\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1305.6\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1445\,\mathrm{cm}^{-1}$
$\nu(\mathrm{CNO})_\mathrm{as}$	$2261.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ *	$2252.5\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2356\,\mathrm{cm}^{-1}$
	$2281.4\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2271.3\,\mathrm{cm}^{-1}$	
$\nu(\mathrm{NC})$			$2192\,\mathrm{cm}^{-1}$

* Aufgespalten durch Matrixeffekte.

metrische CNO-Streckschwingung beider Halogenfulminate offenbar durch Matrixeffekte merklich aufgespalten ist.

In der Gasphase wurde das niedrigaufgelöste Infrarot-Spektrum von BrCNO erstmals 1994 von PASINSZKI und WESTWOOD untersucht, wobei jedoch wieder nur die bereits aus der Arbeit von MAIER und TELES bekannten Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung identifiziert werden konnten [5]. Bemerkenswert ist immerhin, daß sich die von PASINSZKI und WESTWOOD angegebenen Übergangswellenzahlen mit $2211\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die antisymmetrische CNO-Streckschwingung und $1321\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die symmetrische CNO-Streckschwingung doch recht deutlich von den in der Matrix beobachteten unterscheiden. Zeigte das Bandensystem der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung eine sehr komplexe Struktur, so konnte im Bandensystem der symmetrischen CNO-Streckschwingung deutlich ein P-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei $1316\,\mathrm{cm}^{-1}$ und ein R-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1326 cm^{-1} unterschieden werden. Letzteres wurde von den Autoren als ein Indiz für eine im wesentlichen lineare Struktur gewertet, und entsprechend wurde die komplexe Struktur des Bandensystems der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung einer Reihe von heißen Banden durch thermische Anregung der BrCN-Knickschwingung zugeschrieben, die hier anders als im Fall der symmetrischen CNO-Streckschwingung merklich gegeneinander verschoben sind. Auch das gleichzeitig aufgenommene Photoelektronen-Spektrum deutete auf eine im wesentlichen lineare Struktur hin, da keine Aufspaltung der im linearen Molekül zweifach entarteten π-Orbitale beobachtet werden konnte [5].

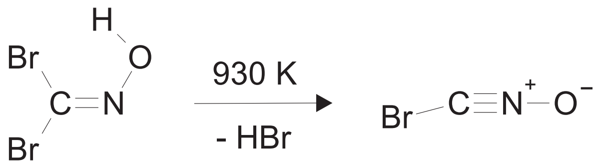
Weiterhin wurden von Pasinszki und Westwood auch eine Reihe von *ab initio* -Berechnungen zur Gleichgewichtsgeometrie von BrCNO mit dem Popleschen Basissatz 6-31G(d) durchgeführt [5]. Hierbei wurde auf HF-Niveau, auf MP3-Niveau und auf MP4SDQ-Niveau jeweils eine lineare Gleichgewichtsgeometrie erhalten, wohingegen auf MP4SDTQ-Niveau eine doch recht deutliche Barriere zur Linearität von 759 cm^{-1} berechnet wurde, was auf einen erheblich Einfluß der hier erstmals berücksichtigten Dreifach-Substitutionen hindeutet. Auf QCISD(T)-Niveau und auf CCSD(T)-Niveau erniedrigte sich die Barriere durch zusätzliche Kopplungsterme wieder auf 190 cm^{-1} bzw. auf 150 cm^{-1}. Für den BrCN-Winkel wurde auf beiden Niveaus ein Wert um 147° gefunden. Diese Ergebnisse sind jedoch insofern nur bedingt aussagekräftig, als nur ein vergleichsweise kleiner Basissatz verwendet wurde und die Rumpfelektronen in den post-HF-Berechnungen unberücksichtig bleiben mußten (*frozen core*).

6.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Bromfulminat

Um abschließend zu klären, ob es sich beim BrCNO um ein lineares oder um ein leicht gewinkeltes Molekül handelt, wurde von Pasinszki und Westwood in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Bernath zusätzlich ein hochaufgelöstes Infrarot-Spektrum der Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung aufgenommen. Neben einem relativ schlechten Verhältnis von Signal zu Rauschen war dieses Spektrum jedoch wegen einer sehr hohen Liniendichte nur teilweise aufgelöst und konnte bisher nicht schlüssig interpretiert werden [6]. Kurze Zeit später versuchte C. W. Gillies, ein Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von BrCNO im Molekularstrahl aufzunehmen, jedoch zersetzte sich das Molekül offenbar bereits in der Düse nahezu quantitativ, so daß keinerlei Absorptionen von BrCNO beobachtet werden konnten [7]. Dieser Mißerfolg motivierte schließlich den Versuch, ein Millimeterwellen-Spektrum von BrCNO in einer freistehenden Absorptionszelle (engl. *free space cell*) aufzunehmen.

6.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

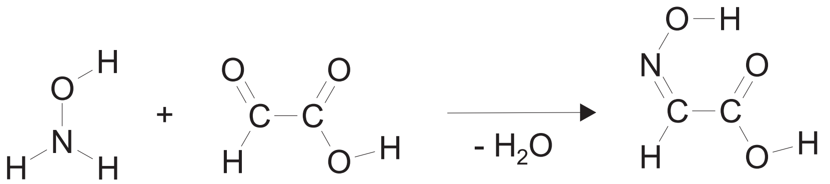
Wie bereits in der Arbeit von Maier und Teles [3, 4] und in der Arbeit von Pasinszki und Westwood [5] wurde Bromfulminat BrCNO durch Gasphasenpyrolyse von Dibromformoxim Br_2CNOH synthetisiert:



Bevor jedoch im nächsten Abschnitt näher auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird, soll in diesem Abschnitt zunächst die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Bromierung von Oximinoessigsäure beschrieben werden. Da die Präparation zu Beginn der hier vorgestellten Untersuchungen in einer Reihe von Ansätzen im wesentlichen durch Jennifer Gillies erfolgte, wird hierbei konkret auf eine Präparation eingegangen, die vom Autor im Herbst 1997 durchgeführt worden ist.

6.2.1 Darstellung von Oximinoessigsäure

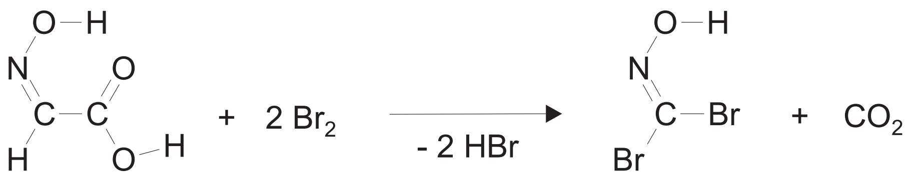
Oximinoessigsäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von JAHNGEN und ROSSOMANDO [8] aus Glyoxalsäure und Hydroxylamin dargestellt:



Im einzelnen wurden 66.2 g (720 mmol) Glyoxalsäure-Hydrat und 56.0 g (806 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid in einen Rundkolben eingewogen, in 200 ml Wasser gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wurde anschließend dreimal mit jeweils 200 ml Diethylether geschüttelt und die vereinigten Extrakte etwa 2 h mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50 °C abdestilliert worden war, wurde die zurückbleibende reinweiße Substanz noch einige Zeit an der Luft trocknen gelassen, wonach in 77.8 %iger Ausbeute 50.0 g (560 mmol) Oximinoessigsäure erhalten wurden. Später wurde in gleicher Ansatzgröße noch eine zweite Darstellung durchgeführt.

6.2.2 Darstellung von Dibromformoxim

In Anlehnung an die Vorschrift von WADE *et al.* [9] wurde die Bromierung von Oximinoessigsäure dergestalt durchgeführt, daß zunächst in vier Ansätzen jeweils 24.0 g (270 mmol) Oximinoessigsäure im Rundkolben in 600 ml Wasser gelöst und die Lösung im Eisbad abgekühlt wurde. Zu der gekühlten, gerührten Lösung wurden dann innerhalb von 2 h in kleinen Portionen 41.5 ml (810 mmol) Brom zugetropft, wobei die Lösung unter mäßiger Gasentwicklung eine gelbe bis bernsteinfarbene Tönung annahm:



Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung dreimal mit jeweils 200 ml Diethylether geschüttelt und die vereinigten Extrakte wiederum dreimal mit 50 ml einer etwa 5 molaren Lösung von Natriumhydrogensulfit gewaschen. Die aus allen vier Ansätzen erhaltenen etherischen Lösungen wurden separat über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abtrennen des Trockenmittels schließlich vereinigt.

Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50 °C weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer großen Kristallisationsschale einige Zeit im Abzug stehen gelassen, woraufhin allmählich eine beigefarbene Substanz auskristallisierte. Die noch feuchte Substanz wurde abschließend bei 0 °C im Hochvakuum getrocknet, wonach in 45.3 %iger Ausbeute 99.2 g (490 mmol) Dibromformoxim als beigefarbenes Pulver zurückblieben, das wegen seiner Zersetzlichkeit bei einer Temperatur von rund −35 °C aufbewahrt wurde.

6.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von BrCNO

Indem die mißglückten Versuche zur Charakterisierung von Bromfulminat BrCNO mittels hochauflösender Spektroskopie den Schluß nahelegten, daß dieses Molekül nur bei niedrigen Drücken und in Abwesenheit von Metalloberflächen hinreichend beständig ist [7], bot sich die Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums im Millimeterwellen-Bereich insofern an, als hier bei vergleichsweise niedrigen Drücken und mit freistehenden Absorptionszellen aus Glas gearbeitet werden konnte. Nachdem der „physikalische“ Aspekt des Experiments im wesentlichen bereits in Kapitel 4 im Zusammenhang mit der Beschreibung der Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP besprochen worden ist, soll in diesem Abschnitt vorrangig auf den „chemischen“ Aspekt des Experiments eingegangen werden.

6.3.1 Konzeption des Experiments

Da alle zuvor gemachten Erfahrungen darauf hindeuteten, daß die Lebensdauer von Bromfulminat BrCNO auch bei niedrigen Drücken und in Abwesenheit von Metalloberflächen immer noch sehr begrenzt ist [7], wurde ein weitgehend variables Flußsystem aufgebaut. Von einer möglichen Alternative zur Pyrolyse von Dibromformoxim Br_2CNOH, dem Überleiten der gasförmigen Substanz über festes Quecksilber(II)oxid bei Raumtemperatur [5], wurde jedoch wegen des zu erwartenden hohen Verbrauchs an Quecksilber(II)oxid und der deutlich schlechteren Ausbeute von vornherein abgesehen. Somit wurde vertikal über dem detektorseitigen Einlaß der bereits vorhandenen, 2.5 m langen Absorptionszelle mit einem Innendurchmesser von 10 cm ein etwa 40 cm langes Pyrolyserohr aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 11 mm angeordnet. Bedingt durch das notwendige Übergangsstück zwischen dem engen Schliffansatz des Pyrolyserohrs (Kern, NS19 oder KS29) und dem weiten Schliffansatz des Einlasses (Kern, KS76) betrug der Abstand zwischen dem Ausgang des Pyrolyserohrs und der Zentralachse der Absorptionszelle etwa 25 bis 30 cm. Geheizt wurde das Pyrolyserohr entweder mit einem aufklappbaren Röhrenofen der Länge 25 cm oder einem geschlossenen Röhrenofen der Länge 30 cm. Eine schematische, nicht maßstabsgetreue Skizze dieser Anordnung ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Mit dem horizontalen Ansatz am oberen Ende des Pyrolyserohrs wurde über einen Young-Hahn aus Teflon ein nach unten gerichteter Schliffansatz verbunden, an den ein Probengefäß mit dem als Pyrolysevorläufer verwendeten Dibromformoxim Br_2CNOH angeschlossen wurde. Der Abstand zwischen Probengefäß und Pyrolserohr betrug hierbei rund 30 cm.

Das Vakuum-System, das über ein Drehventil aus Teflon an den quellenseitigen Abgang der Absorptionszelle angeschlossen wurde, bestand aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle, einer Treibmittelpumpe und einer Rotationspumpe D 30 A der Firma Leybold. Der Druck am Ausgang der Absorptionszelle wurde an einem Pirani-Manometer abgelesen. Auf eine zusätzliche Druckmessung am Eingang der Absorptionszelle wurde verzichtet, um die Weg-

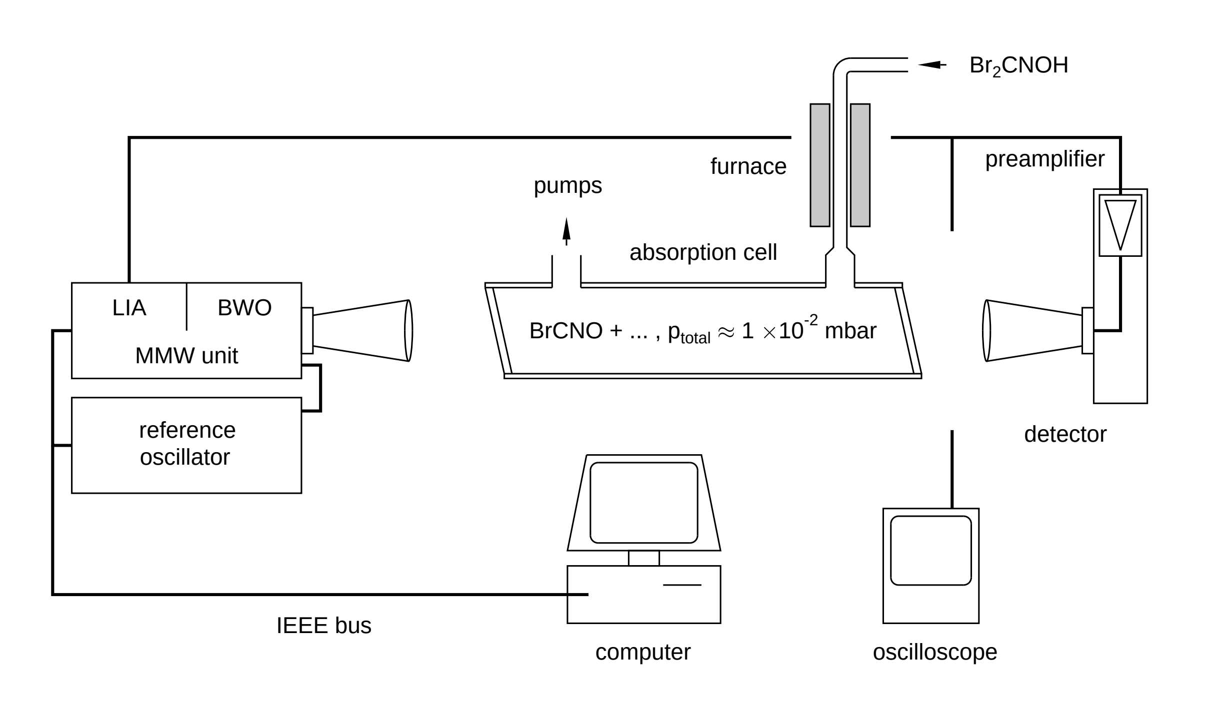


Abbildung 6.1 Skizze der zur Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums von BrCNO im Millimeterwellen-Bereich verwendeten Apparatur. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Komponenten nicht maßstabsgetreu abgebildet.

strecke zwischen Röhrenofen und Absorptionszelle möglichst kurz zu halten.

6.3.2 Durchführung der Messungen

Nachdem erste Testmessungen zu dem Ergebnis geführt hatten, daß BrCNO in der Absorptionszelle auch nach Konditionierung innerhalb weniger Sekunden praktisch vollständig zerfällt, wurde die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System durchgeführt. Der Dampfdruck des auf Raumtemperatur gehaltenen Vorläufers war hierbei gerade so hoch, daß bei ebenfalls vollständig geöffnetem YOUNG-Hahn während der laufenden Pyrolyse ein Druck von rund $0.8 \cdot 10^{-2}$ mbar am Zellenausgang aufrecht erhalten werden konnte.

Der Verbrauch an Vorläufer betrug unter den genannten Bedingungen etwa 0.6 g pro Stunde. Mit den in Kapitel 4 besprochenen Einstellungen liegt die theoretische Gesamtmeßdauer für den im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Frequenzbereich von 125 GHz entsprechend fünf Millionen Datenpunkten bei 264 Stunden. Typischerweise wurde das Übersichtsspektrum in Intervallen von einer oder zwei Stunden aufgezeichnet, im Verdopplerbetrieb in Intervallen von einer halben Stunde.

Die Messungen im Frühjar 1997 mit dem AM-MSP 3 zwischen 117 und 148 GHz und zwischen 160 und 179 GHz sowie mit dem AM-MSP 1 zwischen 52 und 79 GHz wurden mit dem kürzeren, aufklappbaren Röhrenofen bei einer Pyrolsetemperatur von 800 °C durchgeführt, die späteren Messungen mit dem AM-MSP 2 zwischen 79 und 117 GHz sowie im Verdopplerbetrieb zwischen 210 und 230 GHz hingegen mit dem längeren, geschlossenen Pyrolyseofen bei einer niedrigeren

Pyrolysetemperatur von 660 °C. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang noch, daß Abweichungen um bis zu 100 °C von diesen Werten nur eine geringfügige Verschlechterung der Signalintensität, der Ausbeute an Bromfulminat BrCNO mit sich brachten. Die im Millimeterwellen-Spektrum auffälligsten Nebenprodukte der Pyrolyse waren wie nach den Angaben von Pasinszki und Westwood [5] zu erwarten neben Bromcyanid BrCN vor allem Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO, letztere in ungefähr gleichen Anteilen.

Zu einer signifikanteren Verschlechterung der Ausbeute an BrCNO führte hingegen die sich im Pyrolyserohr abscheidende Rußschicht, die vermutlich den Zerfall von einmal gebildetem BrCNO noch im Pyrolyserohr katalysiert. Daher wurde die Signalintensität permanent anhand einer Referenzlinie überprüft und die Rußschicht in der Regel nach mehreren Meßtagen entfernt. Hierzu wurde so vorgegangen, daß das Pyrolyserohr auf etwa 750 bis 850 °C erwärmt wurde und danach die Apparatur bei abgeschalteter Treibmittelpumpe mehrmals mit Luft geflutet und nach einigen Minuten wieder evakuiert wurde.

6.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Da die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Bromfulminat BrCNO im Millimeterwellen-Bereich im Rahmen einer Reihe von mehrwöchigen Kampagnen erfolgte, welche sich wie bereits in Kapitel 4 dargelegt insgesamt über fast ein Jahr hinzogen, wurde mit den ersten Versuchen zur Interpretation bereits kurz nach Beginn der Messungen begonnen. Insgesamt zog sich damit auch die Interpretation des Spektrums über etliche Monate hin, und dieser Ablauf wird sich auch in den folgenden Abschnitten widerspiegeln.

6.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Mit der Aufzeichnung des Spektrums von BrCNO wurde im optimalen Arbeitsbereich des AM-MSP 3 um 130 GHz begonnen, und entgegen allen Befürchtungen wurden wie in Abbildung 6.2 gezeigt fast auf Anhieb recht intensive und vor allem sehr dichte Spektren erhalten. Einige wenige Rotationsübergänge konnten den bereits angesprochenen Nebenprodukten der Pyrolyse, namentlich Bromcyanid BrCN, Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO zugeordnet werden, die weitaus überwiegende Mehrzahl der Rotationsübergänge war hingegen offenbar dem gesuchten Bromfulminat BrCNO zuzuordnen. Tatsächlich ließen sich bei näherem Hinsehen wie in Abbildung 6.3 illustriert eine Vielzahl von Serien von a-Typ-Rotationsübergängen von BrCNO erkennen, und bereits zu diesem Zeitpunkt war es wahrscheinlich, daß die meisten dieser Serien thermisch angeregten Zuständen einer tiefliegenden BrCN-Knickschwingung zuzuordnen sind. Weiterhin ließ sich das von den Serien gebildete Muster in zwei praktisch identische, leicht gegeneinander verschobene Satellitenstrukturen untergliedern, die wie in Abbildung 6.4 gezeigt den in nahezu gleicher Häufigkeit auftretenden Isotopomeren ^{79}BrCNO (49.68 %) und ^{81}BrCNO (48.61 %) entsprechen. Abbildung 6.4 läßt sich jedoch auch entnehmen, daß sich das beobachtete Spektrum grundlegend sowohl vom a-Typ-Rotationsspektrum eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls als auch vom a-Typ-Rotationsspektrum eines linearen Moleküls unterscheidet. Zum Vergleich sei an dieser Stelle auf Abbildung 3.2 und 3.3 sowie Abbildung 1.3 verwiesen. Somit war es zunächst auch nicht möglich, die identifizierten Serien den entsprechenden Subzuständen des Moleküls zuzuordnen. Selbst die Zuordnung des Schwingungsgrundzustands war lange Zeit unsicher.

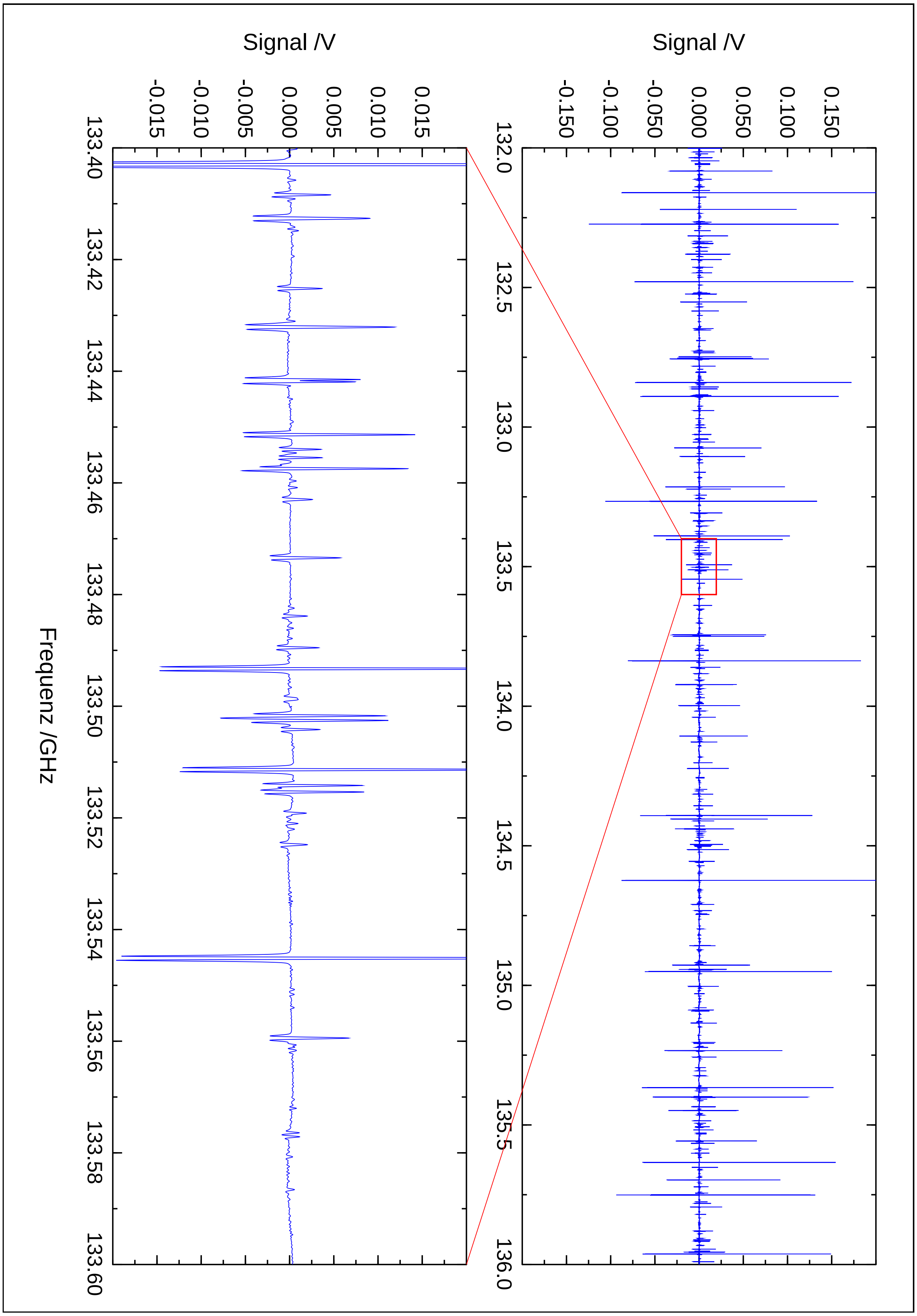


Abbildung 6.2 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 132 und 136 GHz. Die zur Aufzeichnung eines solchen Frequenzbereichs erforderliche reine Meßzeit lag bei etwas mehr als acht Stunden.

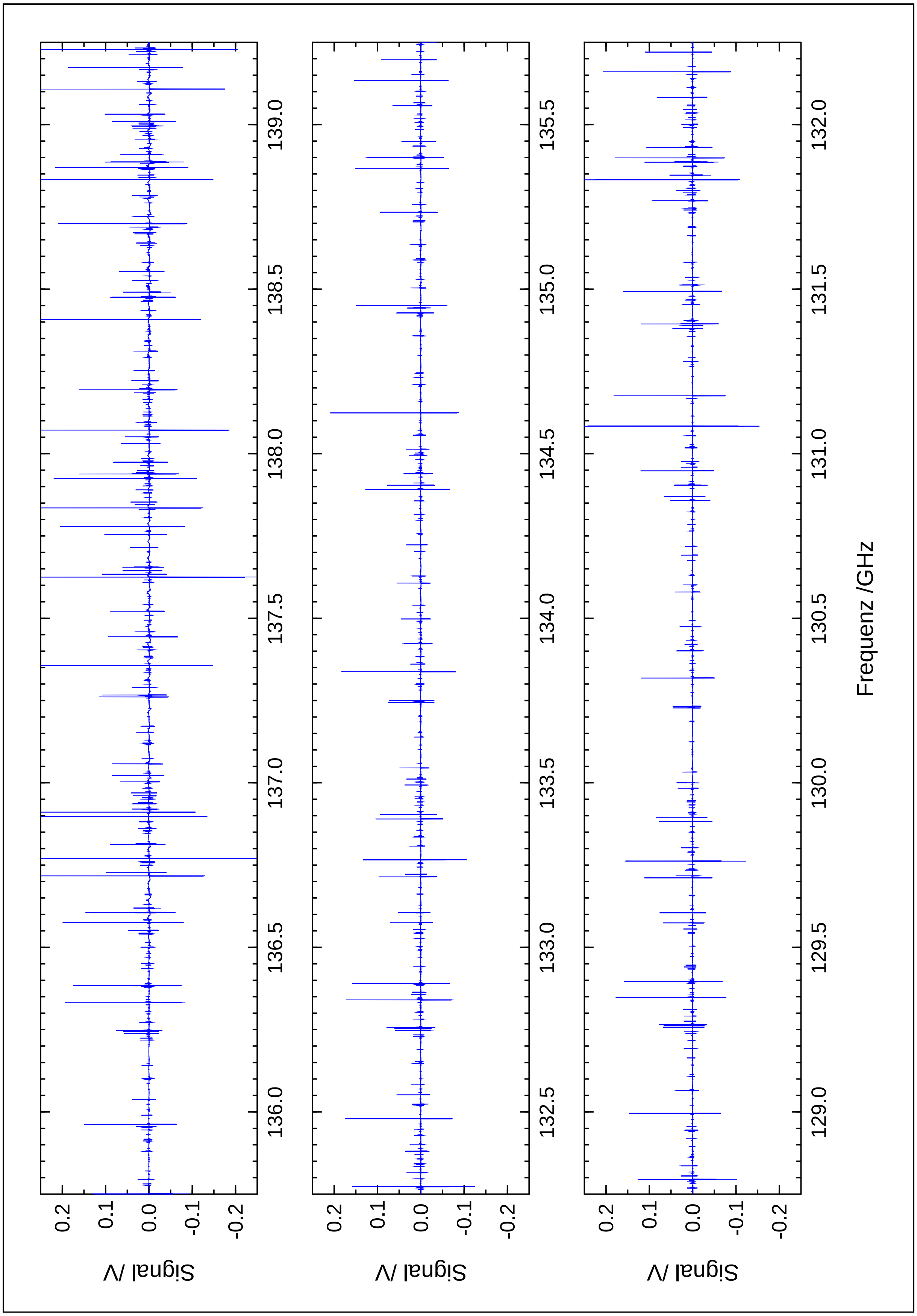


Abbildung 6.3 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 129 und 139 GHz. Der in einer Zeile gezeigte Frequenzbereich entspricht jeweils etwa der zweifachen Rotationskonstante des Moleküls, womit aufeinander folgende a-Typ-Rotationsübergänge eines Subzustands nahezu senkrecht übereinander stehen und unmittelbar zu einer Serie zusammengefaßt werden können.

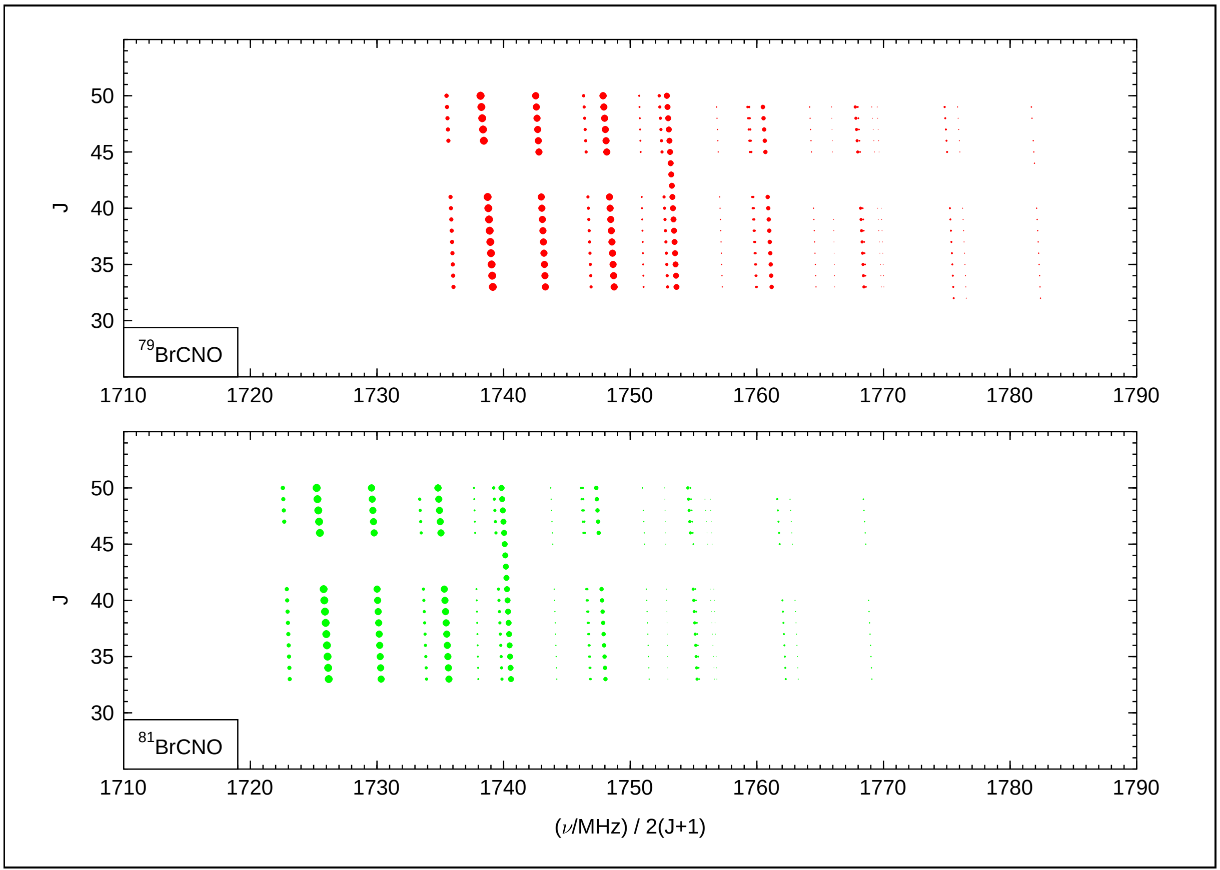


Abbildung 6.4 Satellitenstrukturen von ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO, dargestellt in Form von FORTRAT-Diagrammen nach Abschnitt 1.1.2. Die relativen Intensitäten der eingetragenen a-Typ-Rotationsübergänge sind durch die Durchmesser der Punkte angedeutet.

Als Schlüssel zur Zuordnung der Serien erwies sich schließlich die Aufspaltung der Übergänge durch die Kernquadrupol-Wechselwirkung, durch das Kernquadrupol-Moment des ^{79}Br-Kerns bzw. des ^{81}Br-Kerns, die beide eine Kernspinquantenzahl von $\frac{3}{2}$ besitzen. Wie in Abschnitt 3.6 gezeigt, nimmt diese Aufspaltung jedoch mit steigender Rotationsquantenzahl sehr schnell ab, ganz anders als etwa die Aufspaltung durch l-Typ-Resonanz, die mit steigender Rotationsquantenzahl rasch zunimmt. Folglich war die Kernquadrupol-Aufspaltung trotz vergleichsweise großer Kopplungskonstanten von rund 650 MHz für ^{79}Br und rund 550 MHz für ^{81}Br im zuerst untersuchten Frequenzbereich oberhalb von 117 GHz nur für Übergänge mit betraglich großen Quantenzahlen k ansatzweise aufgelöst, also für Übergänge mit einer großen Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülsachse. Demhingegen konnte die Kernquadrupol-Aufspaltung im später untersuchten Frequenzbereich oberhalb von 52 GHz für alle Übergänge zumindest teilweise aufgelöst werden. Zur Illustration mag hier Abbildung 6.5 dienen. Die sehr charakteristische Abhängigkeit der Kernquadrupol-Aufspaltung von der Quantenzahl k ermöglichte es schließlich, den Betrag der Quantenzahl k für jede individuelle Serie zuzuordnen. Diese Zuordnung konnte wo möglich auch anhand der l-Typ-Resonanz bestätigt werden, die für Übergänge mit $|k| = 2$ im mittleren, bereits für Übergänge mit $|k| = 3$ hingegen erst im oberen Frequenzbereich zu einer merklichen Aufspaltung führt. Schließlich wurden mittels der relativen Intensitäten auch die Vibrationsquantenzahlen v_5 der BrCN-Knickschwingung zugeordnet: Von den Serien mit $k = 0$ muß die intensivste zum Grundzustand gehören, die nächstintensivste zum Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ des zweiten angeregten Zustands, die nächstintensivste zum Subzustand $(4\nu_5^0)^{0e}$ des vierten angeregten

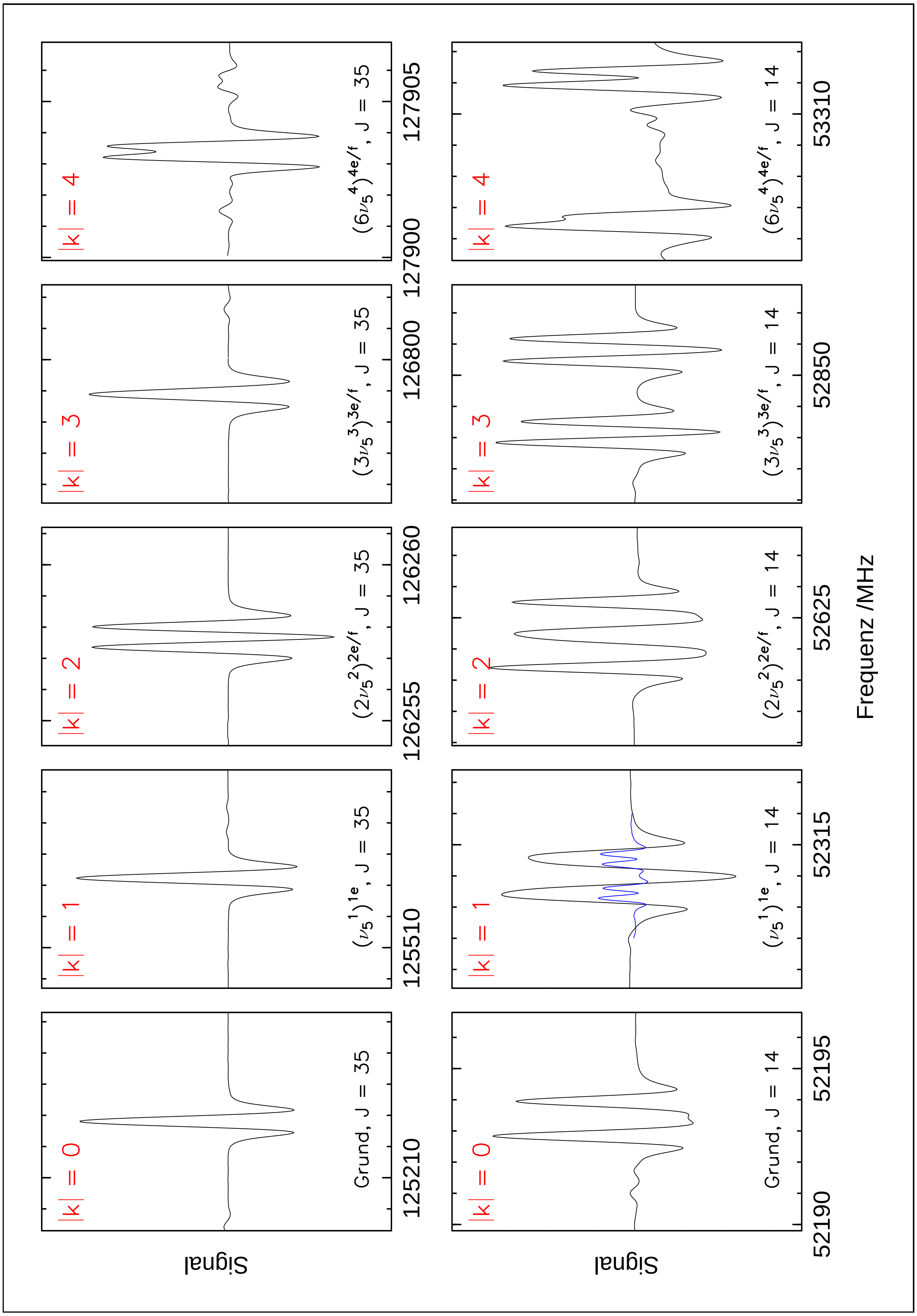


Abbildung 6.5 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ^{79}BrCNO; mit J ist jeweils die Rotationsquantenzahl des unteren Niveaus gemeint. Im oberen Frequenzbereich ist die Aufspaltung des $|k| = 4$ -Übergangs noch Kernquadrupol-Aufspaltung, diejenige des $|k| = 2$ -Übergangs hingegen l-Typ-Aufspaltung. Die blaue Spur wurde bei reduziertem Modulationshub und niedrigerem Druck gemessen.

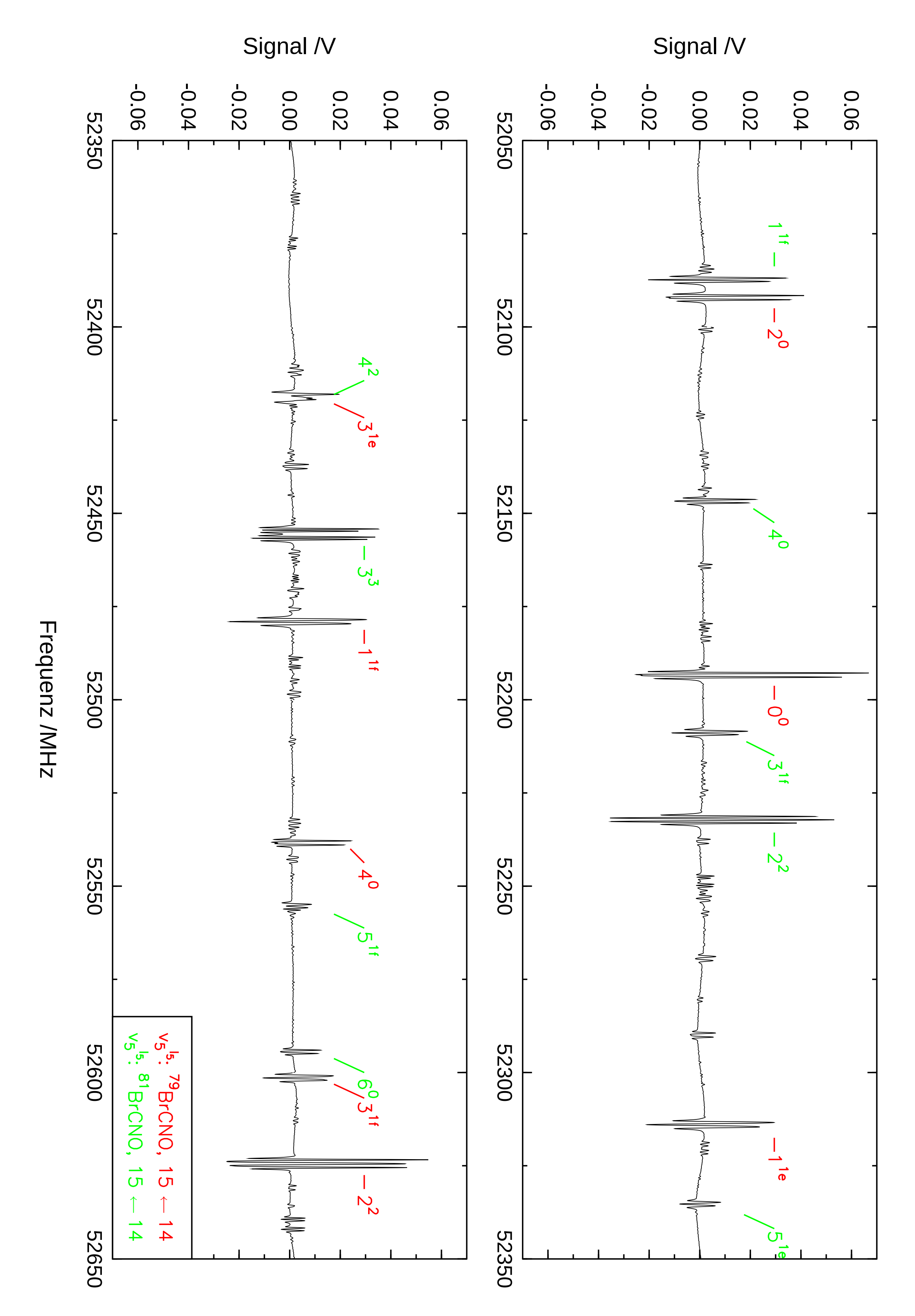


Abbildung 6.6 Übersichtsspektrum von BrCNO um 52.35 GHz. Zugeordnete a-Typ-Rotationsübergänge von ^{79}BrCNO sind rot, zugeordnete a-Typ-Rotationsübergänge von ^{81}BrCNO grün markiert. Die beiden Satellitenstrukturen sind in diesem Bereich um etwa 400 MHz gegeneinander verschoben.

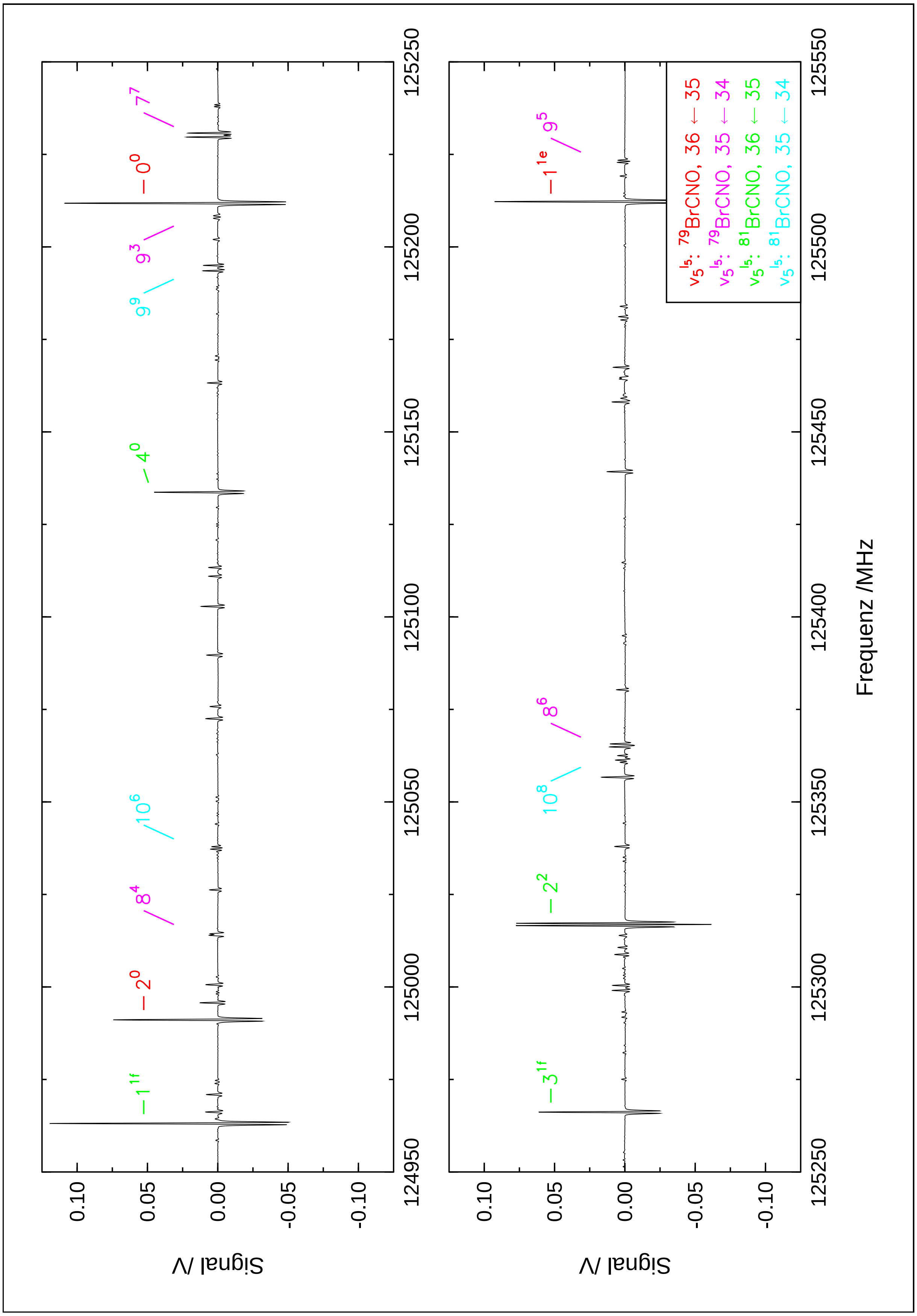


Abbildung 6.7 Übersichtsspektrum von BrCNO um 125.25 GHz. Zu beachten ist, daß benachbarte a-Typ-Rotationsübergänge hier mitunter zu verschiedenen Rotationsquantenzahlen gehören.

Zustands und so fort[1]. Entsprechendes gilt auch für alle anderen Serien, für die Serien mit $|k| = 1$, für die Serien mit $|k| = 2$ und so weiter. Anzumerken ist noch, daß im Interesse einer besseren Lesbarkeit die Formulierung $(v_5 \cdot \nu_5^{|l_5|})^{|k|\,e/f}$ in den nun folgenden Spektren und Diagrammen häufig zu $v_5^{|k|} \equiv v_5^{|l_5|}$ abgekürzt wird.

6.4.2 BrCNO als hochgradig quasilineares Molekül

Ein erster Überblick über die auf dem eben beschriebenen Weg erhaltene Zuordnung kann aus den Spektren in Abbildung 6.6 und 6.7 gewonnen werden. Auffallend ist hierbei vor allen Dingen, daß die a-Typ-Rotationsübergänge im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ des zweiten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung bei deutlich *tieferen* Frequenzen liegen als die entsprechenden a-Typ-Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand. Für eine eingehendere Diskussion des a-Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung ν_5 ist es jedoch zweckmäßiger, von einem reduzierten Spektrum, von dem in Abbildung 6.9 gezeigten FORTRAT-Diagramm auszugehen. Vorher soll aber noch kurz das entsprechende FORTRAT-Diagramm von Kohlenstoffsuboxid OC_3O in angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung ν_7 angesprochen werden, einer extrem anharmonischen Knickschwingung, die OC_3O zu einem hochgradig quasilinearen Molekül macht.

Das in Abbildung 6.8 dargestellte FORTRAT-Diagramm von OC_3O wurde unter Verwendung der bei VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKY [10] angegebenen, aus dem rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum bestimmten spektroskopischen Konstanten berechnet, da OC_3O als unpolares Molekül über kein reines Rotationsspektrum verfügt. Die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände entsprechen der bislang durchgängig verwendeten Terminologie eines linearen Moleküls, bei der die CCC-Knickschwingung als zweidimensionale Knickschwingung behandelt wird: Serien des gleichen Vibrationszustandes werden in der gleichen Farbe gezeigt, die zugehörigen Subzustände in der Form $v_7^{|l_7|}$ indiziert. Die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme entspricht hingegen der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls: Mit $k_a = |l_7|$ gehört das obere Diagramm zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCC-Knickschwingung. Aus einem Vergleich mit Abbildung 3.2 geht nun eindeutig hervor, daß die gezeigte Satellitenstruktur deutlich verschieden ist von der Satellitenstruktur eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls. Gleichzeitig geht aber aus einem Vergleich mit Abbildung 3.3 auch hervor, daß die gezeigte Satellitenstruktur ebenfalls merklich verschieden ist von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls, denn die spektroskopischen Rotationskonstanten für verschiedene Subzustände eines Vibrationszustands weichen um mindestens eine Größenordnung zu stark voneinander ab. So ist etwa die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_7^0)^{0e}$ mit 2 286.26 MHz erheblich kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ mit 2 306.59 MHz und liegt fast näher bei der spektroskopischen Rotationskonstante des Schwingungsgrundzustands von 2 265.36 MHz. Auffallend ist weiterhin, daß die spektroskopischen Rotationskonstanten in Subzuständen mit gleicher Summe $v_7 + |l_7|$ über aller Anregungsstufen hinweg „zufällig“ sehr ähnlich sind.

Wie bereits in Kapitel 1 angedeutet, führt also die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung im OC_3O zu einer ganz eigenen, vergleichsweise irregulären Satellitenstruktur. Dieses Phänomen

[1] Andere Normalschwingungen können hier zunächst vernachlässigt werden, da diese allesamt deutlich oberhalb von 400 cm^{-1} liegen [5] und die zugehörigen Serien mithin erheblich weniger intensiv sind.

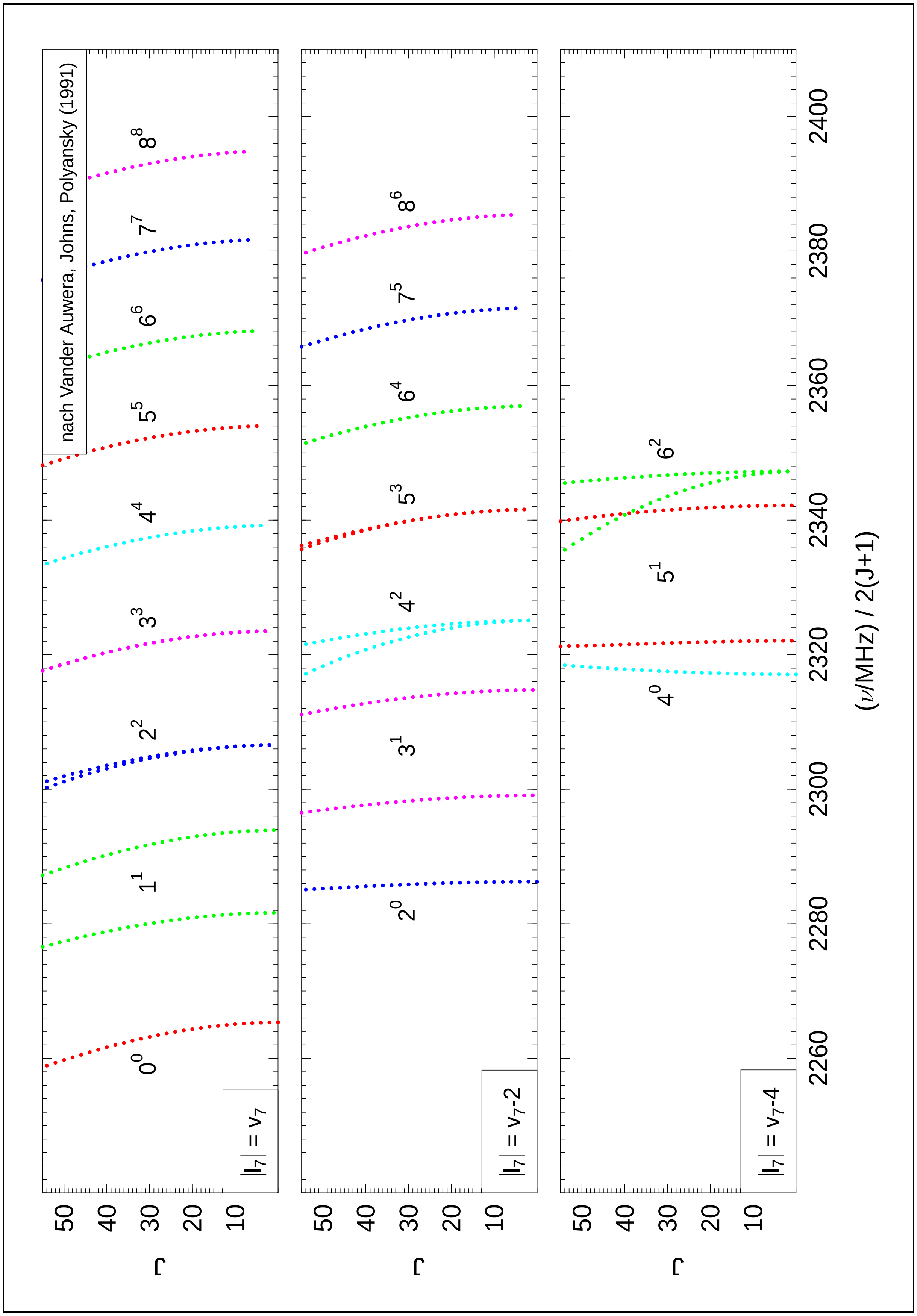


Abbildung 6.8 Fortrat-Diagramm von OC_3O in angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung. Die Basis bezeichnet die Quantenzahl v_7 einer zweidimensionalen CCC-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

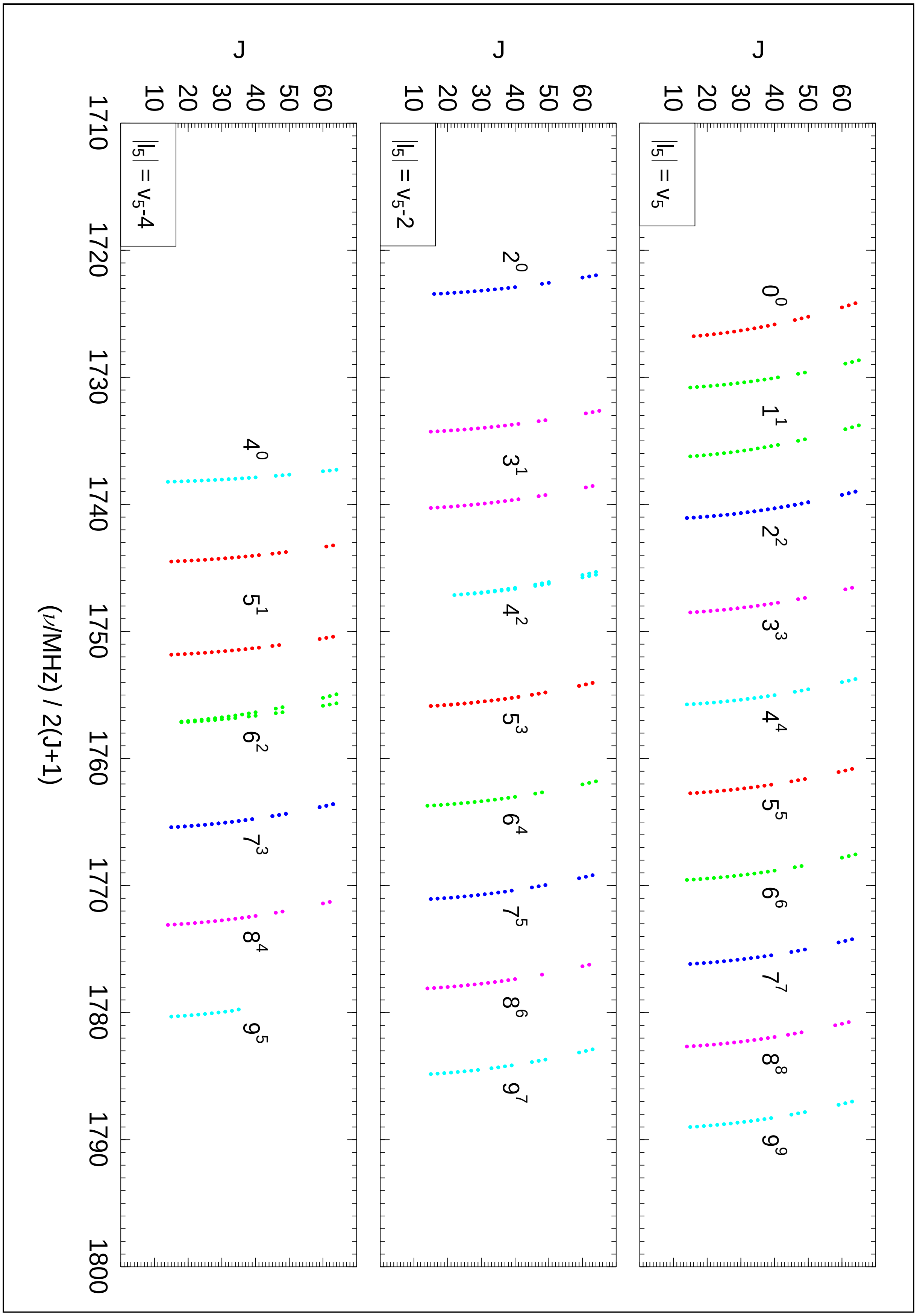


Abbildung 6.9 FORTRAT-Diagramm von ^{81}BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung. Auch hier bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_5 einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_5|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

spiegelt jedoch letztlich nur die ebenfalls sehr irreguläre Abfolge der Termwerte der einzelnen Subzustände wider, durch die der Begriff des Vibrationszustands in seiner herkömmlichen Definition wie in Abbildung 1.1 gezeigt jegliche physikalische Bedeutung verliert. Mit anderen Worten, die einzelnen Subzustände werden durch den stark anharmonischen Potentialverlauf gleichsam „in die Unabhängigkeit entlassen".

Von den beiden nahezu deckungsgleichen Fortrat-Diagrammen von ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO ist in Abbildung 6.9 exemplarisch das von ^{81}BrCNO herausgegriffen. Ganz analog dem soeben besprochenen Fortrat-Diagramm von OC_3O entsprechen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände weiterhin der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung: Serien des gleichen Vibrationszustands sind in der gleichen Farbe dargestellt, die Indizierung der zugehörigen Subzustände erfolgt in der Form $v_5^{|l_5|}$. Und wie bereits das Fortrat-Diagramm von OC_3O ist auch dieses Fortrat-Diagramm wieder in drei Diagramme untergliedert, die mit $k_a = |l_5|$ der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls entsprechen: Das obere Diagramm gehört zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung. Wie man leicht sieht, ist die erhaltene Satellitenstruktur nicht ganz unähnlich der für OC_3O gefundenen Satellitenstruktur. Insbesondere sind für hoch angeregte Zustände auch hier die spektroskopischen Rotationskonstanten in Subzuständen mit gleicher Summe $v_5 + |l_5|$ sehr ähnlich. Für niedrig angeregte Zustände sind die Abweichungen von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls hingegen noch etwas ausgeprägter als beim OC_3O. So sind jetzt die spektroskopische Rotationskonstanten in beiden Subzuständen $(3\nu_5^1)^{1e/f}$ kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e/f}$, vor allem ist aber wie bereits angesprochen die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ sogar *kleiner* als diejenige im Schwingungsgrundzustand.

Bleibt man in der Terminologie eines linearen Moleküls, so ist also das effektive Trägheitsmoment im $|l_5| = 0$ -Subzustand des zweiten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung größer als das effektive Trägheitsmoment im Schwingungsgrundzustand. Bedient man sich der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls, so ist entsprechend das effektive Trägheitsmoment im $k_a = 0$ -Subzustand des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung größer als das effektive Trägheitsmoment im $k_a = 0$ -Subzustand des Schwingungsgrundzustands. Mit anderen Worten, die Anregung der BrCN-Knickschwingung führt im Mittel zu einer Dehnung, zu einer Streckung des Moleküls! Diese Eigenheit war nach dem Kenntnisstand des Autors bislang nur von den anharmonischen Knickschwingungen deutlich „gewinkelterer" Moleküle bekannt, etwa der HNC-Knickschwingung in der Isothiocyansäure HNCS [11] oder der CNC-Knickschwingung im Cyanoisothiocyanat NCNCS [12]. Hierauf soll später in Kapitel 8 noch näher eingegangen werden.

Zusammengefaßt legen die oben beschriebenen Resultate nahe, daß die BrCN-Knickschwingung im BrCNO ähnlich wie die CCC-Knickschwingung im OC_3O eine extrem anharmonische Knickschwingung ist, daß es sich beim Bromfulminat BrCNO ähnlich wie beim Kohlenstoffsuboxid OC_3O um ein hochgradig quasilineares Molekül handelt. Insgesamt scheint BrCNO hierbei ein wenig näher am Grenzfall eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls zu liegen als OC_3O. In Abbildung 1.1 wäre BrCNO damit etwas rechts von OC_3O einzuordnen.

Neben diesem vergleichsweise qualitativen Ansatz zur Charakterisierung von BrCNO als hoch-

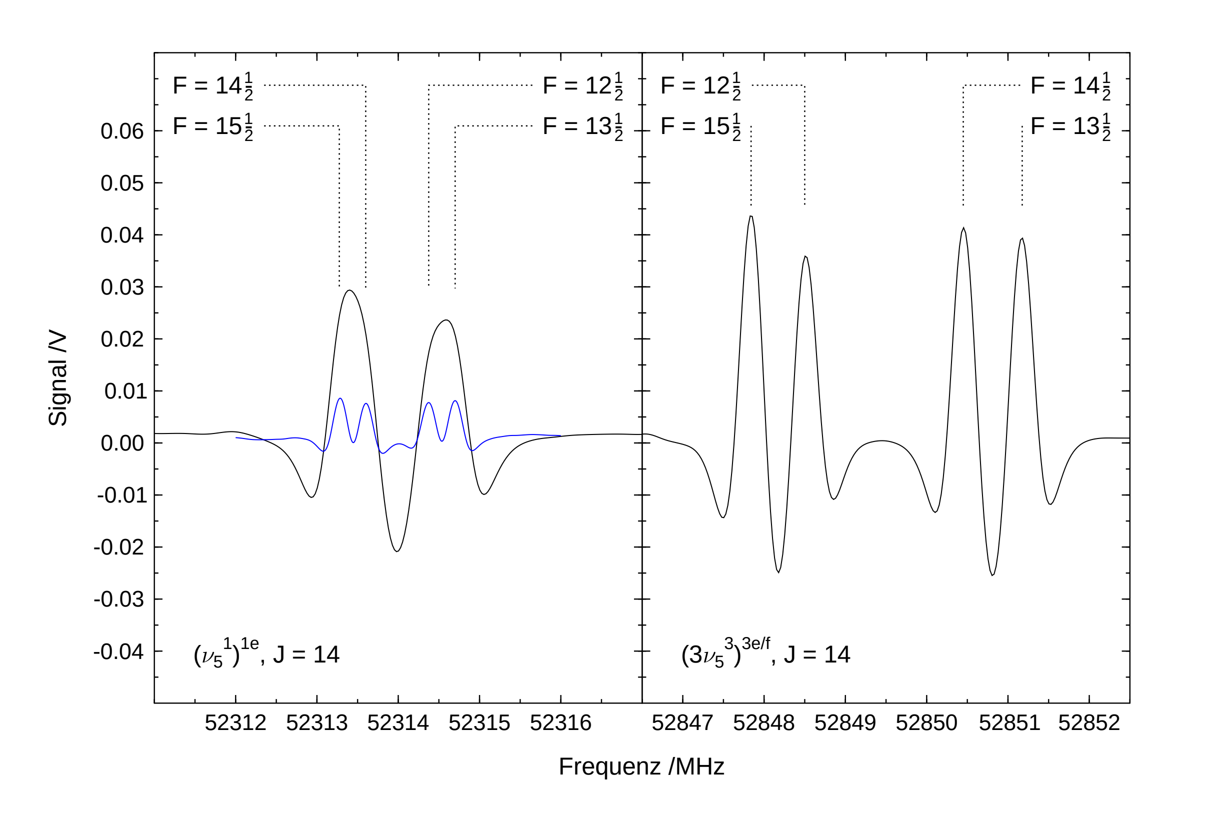


Abbildung 6.10 Kernquadrupol-Komponenten zweier a-Typ-Rotationsübergänge von ^{79}BrCNO, wobei nur die Komponenten mit $\Delta F = +1$ deutlich erkennbar und spezifiziert sind. Die Angaben für J und F beziehen sich jeweils auf die Quantenzahlen des unteren Niveaus. Die blaue Spur wurde bei einem kleineren Modulationshub von 100 kHz und einem geringeren Druck von $0.3 \cdot 10^{-2}$ mbar gemessen.

gradig quasilinearem Molekül mit einer extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung gibt es auch einen quantitativeren und damit wohlmöglich überzeugenderen Ansatz, der auf der Analyse der Vibrationsabhängigkeit der l-Typ-Verdopplungskonstante beruht. Hierzu mußten jedoch zuvor exakte spektroskopische Konstanten bestimmt werden.

6.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Da bislang keine a-Typ-Rotationsübergänge von Bromfulminat BrCNO in angeregten Zuständen der CNO-Knickschwingung ν_4 oder der BrC-Streckschwingung ν_3 identifiziert werden konnten, beschränkte sich die quantitative Analyse des Spektrums auf a-Typ-Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung ν_5. Neben den in Abbildung 6.9 gezeigten Subzuständen schloß das zusätzlich auch einige weitere Subzustände ein, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 6.9 nicht mehr berücksichtigt sind.

Durchgeführt wurde die quantitative Analyse des Spektrums schließlich in zwei Schritten: Im ersten Schritt wurde die Kernquadrupol-Aufspaltung analysiert und für jeden erkennbar aufgespaltenen Übergang die Mittelfrequenz, also die Übergangsfrequenz ohne Kernquadrupol-Wechselwirkung bestimmt. Im zweiten Schritt wurden dann an sämtliche Übergangsfrequenzen einer Serie spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) angepaßt.

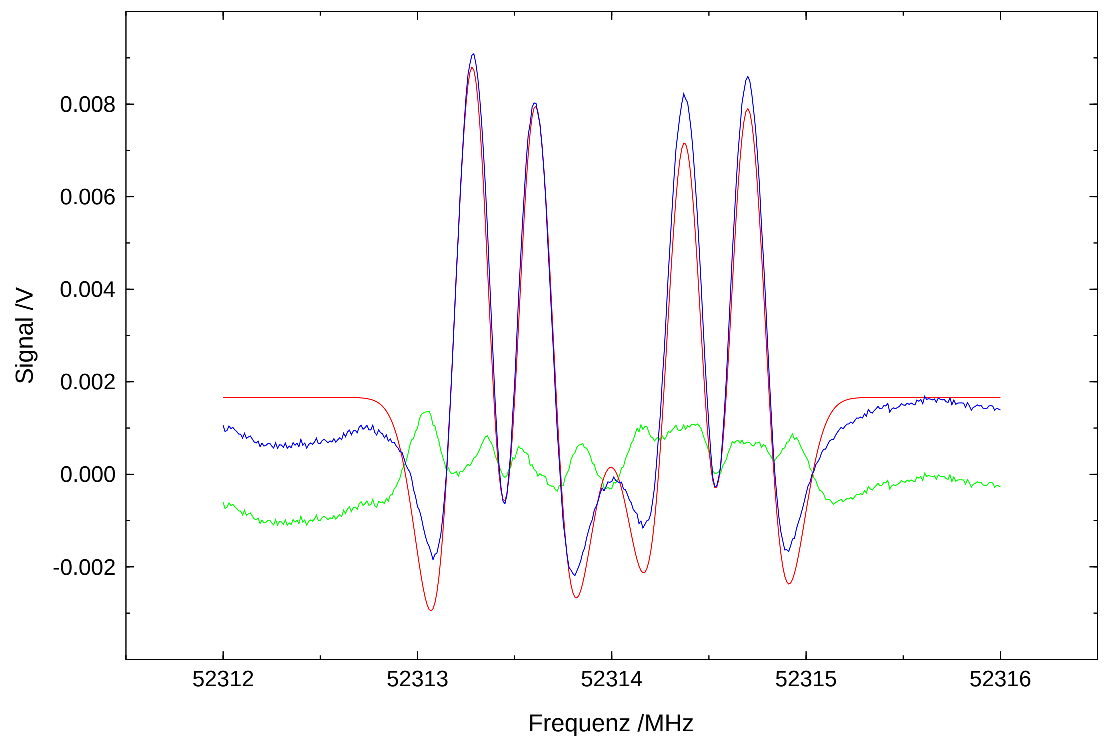


Abbildung 6.11 Anpassung von Gauss-Profilen an den bei reduziertem Modulationshub und niedrigerem Druck aufgezeichneten a-Typ-Rotationsübergang von ^{79}BrCNO aus Abbildung 6.10. Das beobachtete Spektrum ist wieder in blau gezeigt, das berechnete Spektrum in rot. Die grüne Spur markiert die Differenz zwischen beiden Spektren.

6.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten

Generell wurde für die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung nur das Kernquadrupol-Moment des ^{79}Br-Kerns bzw. des ^{81}Br-Kerns berücksichtigt. Zwar verfügt der ^{14}N-Kern mit einer Kernspinquantenzahl von 1 ebenfalls über ein Kernquadrupol-Moment, durch die um mehr als drei Größenordnungen kleinere Kopplungskonstante von unter 0.5 MHz leistet dieses in dem hier untersuchten Frequenzbereich jedoch keinen merklichen Beitrag zur Kernquadrupol-Aufspaltung mehr. Aus dem gleichen Grund wurde auch die kernmagnetische Wechselwirkung vernachlässigt.

Die grundsätzliche Vorgehensweise war nun diejenige, daß zunächst anhand des niedrigsten, am stärksten aufgespaltenen Übergangs jeder Serie eine Kopplungskonstante eQq, für Serien mit $|k| = 1$ zusätzlich auch eine Konstante $eQq\eta$ bestimmt wurde. In denjenigen Fällen, in denen der niedrigste Übergang einer Serie von einem anderen Übergang überlagert war, mußte stattdessen vom nächsthöheren Übergang ausgegangen werden. Erste Versuche zur Bestimmung von Kopplungskonstanten wurden mit dem Programm `fitquad` von Preusser unternommen [13]. Bei diesem Programm erfolgt die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung durch die Anpassung von Gauss-Profilen an das beobachtete Spektrum. Bedingt durch Druck- und Modulationsverbreiterung konnten jedoch die Linienprofile der einzelnen Komponenten eines Übergangs nur sehr schlecht durch Gauss-Profile beschrieben werden, und damit erwies sich dieser Ansatz vorerst als ungeeignet. Stattdessen wurde alternativ von den Frequenzen der einzelnen Komponenten

Tabelle 6.2 Kopplungskonstanten eQq für BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, bestimmt nach Gleichung (3.127).

	^{79}BrCNO			^{81}BrCNO		
Subzustand	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz
Grund	14	656.8 (88)		15	551 (10)	
$(\nu_5^1)^{1e}$	14	653.9 (28)	−39.1 (60)		555.6 *	−28 *
$(\nu_5^1)^{1f}$	14	654.3 (26)	−46.4 (55)	14	555.6 (26)	−49.8 (58)
$(2\nu_5^2)^{2e/f}$	14	655.0 (76)		14	551.7 (76)	
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	14	654.6 (47)		14	548.6 (47)	
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	14	644.9 (28)		14	546.9 (28)	
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	14	640.8 (19)		14	535.5 (19)	
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	14	634.4 (12)		14	530.3 (12)	
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	14	627.74 (91)		14	523.85 (91)	
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	14	621.08 (70)		14	518.61 (70)	
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	14	614.73 (55)		17	515.76 (95)	
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	14	608.67 (44)		14	508.60 (44)	
$(2\nu_5^0)^{0e}$	14	665.6 (88)		15	556 (10)	
$(3\nu_5^1)^{1e}$		649.5 *	−43 *	14	553.3 (25)	−26.5 (55)
$(3\nu_5^1)^{1f}$	14	649.5 (48)	−43 (10)	14	552.4 (32)	−47.6 (79)
$(4\nu_5^2)^{2e}$	15	660.5 (88)			546.7 *	
$(4\nu_5^2)^{2f}$	15	658.5 (88)			546.7 *	
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	15	648.3 (56)		14	542.1 (47)	
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	14	643.5 (28)		14	525.9 (32)	
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	14	634.6 (18)		14	530.2 (15)	
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	14	628.1 (12)		14	525.3 (12)	
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	14	621.24 (91)		14	519.15 (91)	
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	14	614.52 (70)		20	512.2 (19)	
$(4\nu_5^0)^{0e}$	14	650.1 (88)		14	546.5 (88)	
$(5\nu_5^1)^{1e}$	14	638.0 (41)	−56.4 (87)	14	547.7 (33)	−29.9 (75)
$(5\nu_5^1)^{1f}$	14	638.5 (34)	−52.3 (71)		547.7 *	−49 *
$(6\nu_5^2)^{2e}$	17	620 (12)		17	552 (12)	
$(6\nu_5^2)^{2f}$	17	657 (12)		17	552 (12)	
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	14	640.7 (47)		14	535.5 (47)	
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	14	635.8 (28)		15	531.8 (34)	
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	14	627.1 (18)		14	524.2 (18)	
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	14	621.5 (12)		14	520.2 (12)	
$(6\nu_5^0)^{0e}$	14	636.6 (88)		14	534.4 (88)	
$(8\nu_5^2)^{2e}$	15	638.8 (88)		14	534.3 (76)	
$(8\nu_5^2)^{2f}$	15	630.2 (88)		14	528.7 (76)	
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	18	637.3 (88)		14	531.7 (47)	
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	16	628.7 (40)		18	513.8 (55)	

* Abgeschätzt. Siehe Text.

ausgegangen, die den in Abschnitt 4.2.3 besprochenen Linienlisten entnommen wurden, und die Kopplungskonstante mittels des eigens zu diesem Zweck geschriebenen, kleinen interaktiven Programms `quad32` angepaßt[2]. Berücksichtigt wurden hierbei immer nur die vier Komponenten mit $\Delta F = +1$, da diese in dem untersuchten Frequenzbereich weit mehr als 99 % der Intensität eines Übergangs auf sich vereinen. Wie in Abbildung 6.10 gezeigt, war diese Vorgehensweise jedoch für Übergänge mit $|k| = 1$ insofern problematisch, als die Aufspaltung der beiden Komponenten

[2]Die Quelltexte sämtlicher im Rahmen der vorliegenden Dissertation neu geschriebenen oder modifizierten Programme sind auf der beigefügten *Compact Disc* zu finden.

mit $F = J + \frac{3}{2}$ und $F = J + \frac{1}{2}$ sowie der beiden Komponenten mit $F = J - \frac{1}{2}$ und $F = J - \frac{3}{2}$ im Übersichtsspektrum jeweils gerade nicht mehr aufgelöst war. Daher wurde das Spektrum in der Umgebung der betreffenden Übergänge bei einem reduziertem Modulationshub von 100 kHz und einem niedrigerem Druck von rund $0.3 \cdot 10^{-2}$ mbar erneut aufgezeichnet, wobei mit einer Schrittweite von 10 kHz jeweils vier Einzelmessungen gemittelt wurden. Unter diesen Bedingungen kamen die Linienprofile der einzelnen Komponenten eines Übergangs einem GAUSS-Profil schon recht nahe, und damit konnte jetzt zur Bestimmung von Kopplungskonstanten das Programm fitquad eingesetzt werden. Exemplarisch ist das Resultat einer solchen Analyse in Abbildung 6.11 dargestellt. Eine Zusammenfassung aller für die Serien, für die Subzustände der beiden Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO bestimmten Kopplungskonstanten ist in Tabelle 6.2 aufgeführt, wo gleichzeitig auch die untere Rotationsquantenzahl des zur Bestimmung verwendeten Übergangs angegeben ist. Für diejenigen Subzustände, für die keine Kopplungskonstante bestimmt werden konnte, ist stattdessen ein abgeschätzter Wert aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß die Kopplungskonstante eines Subzustands eindeutig mit der spektroskopischen Rotationskonstante korreliert ist: Je größer die Rotationskonstante ist, sprich je stärker abgewinkelt die effektive Geometrie wird, desto kleiner wird die Kopplungskonstante. Hierauf wird in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein.

Den Linienlisten wurden nun anschließend die Frequenzen der Komponenten jedes erkennbar aufgespaltenen Übergangs einer Serie entnommen und mit der zugehörigen, in Tabelle 6.2 aufgeführten Kopplungskonstante die Mittelfrequenzen berechnet. Zum diesen Zweck wurde für jede Serie ein Arbeitsblatt mit dem Tabellen-Kalkulationsprogramm Excel[3] angelegt, die alle auf der beigefügten *Compact Disc* im Verzeichnis Frequency abgespeichert sind. Gegen diese Vorgehensweise kann man einwenden, daß die Kopplungskonstante auch von der Rotationsquantenzahl abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist jedoch gering genug, um für die Berechnung der Mittelfrequenzen vernachlässigt werden zu können. Ein tatsächliches Probleme stellten hingegen diejenigen Übergänge dar, bei denen eine Aufspaltung gerade nicht mehr aufgelöst war. Diese Übergänge wurden daher bei der späteren Anpassung spektroskopischer Konstanten nicht berücksichtigt.

Die für jede Serie erhaltenen Mittelfrequenzen wurden nun noch aus den Linienlisten um die Übergangsfrequenzen sämtlicher nicht mehr erkennbar aufgespaltener Übergänge ergänzt und die Frequenzen mit den jeweiligen Kalibrationsfunktionen, die in Tabelle 4.3 zusammengefaßt sind, korrigiert. Abschließend wurden unter Verwendung des Programms linc96 für jede Serie spektroskopische Konstanten bestimmt. Außer den bereits angesprochenen Übergängen, bei denen eine Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung gerade nicht mehr aufgelöst war, wurden hierbei auch diejenigen Übergänge nicht berücksichtigt, bei denen eine Aufspaltung durch l-Typ-Resonanz gerade noch nicht aufgelöst war. Die letztlich erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgeführt. Eine Zusammenstellung aller experimentellen Übergangsfrequenzen mit deren Abweichung von der jeweils berechneten Übergangsfrequenz kann Anhang C entnommen werden.

Die in Tabelle 6.3 und 6.4 angegebenen Standardabweichungen σ decken sich weitgehend mit der in Kapitel 4 zu 10 kHz abgeschätzten Unsicherheit einer experimentellen Übergangsfrequenz. Ein Asterix hinter einer Standardabweichung deutet an, daß die betreffende Serie stark gestört ist, was als sicheres Indiz für zufällige Resonanzen gewertet werden kann. Bei der Anpassung spek-

[3]Microsoft Excel, Version 5.0

Tabelle 6.3 Spektroskopische Konstanten für ^{79}BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
Grund	1 739.930 056 (77)	339.870 (38)	757.4 (54)		9.4
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 743.917 684 (72)	267.950 (35)	485.9 (49)		8.8
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 749.437 299 (84)	306.612 (43)	640.9 (62)		10.2
$(2\nu_5^2)^{2e}$	1 754.267 79 (27)	269.12 (24)	952 (83)	−46.4 (93)	17.7
$(2\nu_5^2)^{2f}$	1 754.263 53 (27)	262.26 (23)	−155 (81)	34.3 (91)	17.3
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	1 761.764 27 (11)	258.536 (59)	334.8 (85)		13.8
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	1 769.042 618 (75)	255.321 (37)	299.0 (53)		8.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	1 776.098 245 (77)	254.760 (41)	287.3 (62)		9.0
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	1 782.953 487 (62)	255.782 (33)	264.0 (50)		7.2
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	1 789.634 376 (65)	258.176 (35)	262.0 (53)		7.6
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	1 796.164 107 (81)	261.560 (43)	249.5 (64)		9.5
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	1 802.562 859 (96)	265.941 (52)	237.6 (81)		10.9
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	1 808.847 980 (98)	271.526 (54)	219.0 (84)		10.5
$(2\nu_5^0)^{0e}$	1 736.490 309 (94)	195.945 (47)	1 056.7 (65)		11.4
$(3\nu_5^1)^{1e}$	1 747.381 71 (11)	205.701 (52)	448.2 (68)		8.1
$(3\nu_5^1)^{1f}$	1 753.484 03 (10)	231.939 (53)	603.0 (77)		12.8
$(4\nu_5^2)^{2e}$	1 760.516 60 (15)	250.684 (77)	69 (10)		15.3
$(4\nu_5^2)^{2f}$	1 760.516 66 (13)	226.515 (66)	410.6 (92)		13.2
$(5\nu_5^3)^{3e}$	1 769.173 93 (15)	241.633 (89)	179 (12)		14.4
$(5\nu_5^3)^{3f}$	1 769.174 38 (13)	242.231 (80)	392 (11)		12.9
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	1 777.070 972 (84)	245.488 (43)	246.4 (63)		8.9
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	1 784.483 43 (10)	249.527 (56)	243.6 (84)		12.7
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	1 791.553 44 (10)	253.841 (58)	233.4 (85)		12.1
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	1 798.365 419 (64)	258.619 (35)	243.9 (51)		7.1
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	1 804.974 455 (65)	263.661 (35)	227.6 (53)		7.1
$(4\nu_5^0)^{0e}$	1 751.331 95 (10)	120.370 (54)	133.2 (78)		12.9
$(5\nu_5^1)^{1e}$	1 757.657 812 (97)	168.516 (49)	296.9 (71)		11.4
$(5\nu_5^1)^{1f}$	1 765.107 396 (96)	188.814 (50)	247.6 (72)		11.1
$(6\nu_5^2)^{2e}$	1 770.487 980 (82)	282.120 (42)	−75.2 (59)		9.1
$(6\nu_5^2)^{2f}$	1 770.487 22 (11)	198.091 (60)	315.7 (86)		13.3
$(7\nu_5^3)^{3e}$	1 778.789 36 (13)	240.702 (64)	−137.0 (91)		13.2
$(7\nu_5^3)^{3f}$	1 778.788 80 (13)	240.625 (60)	436.1 (82)		12.8
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	1 786.518 60 (14)	246.064 (73)	175 (10)		14.4
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	1 793.809 57 (26)	251.39 (40)	−1 250 (180)		8.4 *
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	1 800.341 59 (20)	301.39 (23)	−5 419 (77)		9.9 *
$(6\nu_5^0)^{0e}$	1 766.356 18 (10)	92.403 (56)	382.2 (82)		12.9
$(8\nu_5^2)^{2e}$	1 781.682 43 (16)	378.35 (12)	−879 (27)		12.3 *
$(8\nu_5^2)^{2f}$	1 781.681 03 (28)	184.61 (30)	−418 (97)		13.8 *
$(9\nu_5^3)^{3e}$	1 789.320 63 (17)	258.97 (16)	−783 (59)	−48.0 (68)	10.8
$(9\nu_5^3)^{3f}$	1 789.319 43 (10)	258.057 (49)	963.5 (68)		9.3
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	1 796.562 77 (55)	257.34 (32)	−773 (62)		13.6 *

* Gestört. Siehe Text.

troskopischer Konstanten wurde in diesen Fällen versucht, nur weitgehend ungestörte Übergänge zu berücksichtigen. Zur Illustration sei auf Abbildung 6.12 verwiesen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß es trotz intensiven Bemühens für keines der beiden Isotopomere gelang, Serien zu identifizieren, die den Subzuständen $(7\nu_5^1)^{1e}$ und $(7\nu_5^1)^{1f}$ hätten zugeordnet werden können, so daß davon auszugehen ist, daß gerade diese Serien ganz massiv gestört sind.

Tabelle 6.4 Spektroskopische Konstanten für ^{81}BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /nHz	σ /Hz
Grund	1 726.961 767 (79)	335.045 (39)	736.2 (55)		9.4
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 730.936 803 (78)	264.342 (38)	475.8 (54)		9.3
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 736.378 936 (73)	302.226 (36)	629.8 (50)		8.7
$(2\nu_5^2)^{2e}$	1 741.191 32 (22)	265.09 (19)	847 (65)	−36.0 (71)	14.6
$(2\nu_5^2)^{2f}$	1 741.187 16 (26)	258.43 (22)	−200 (75)	37.0 (82)	16.7
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	1 748.632 565 (95)	254.808 (49)	311.4 (71)		11.4
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	1 755.857 123 (75)	251.615 (37)	279.8 (54)		8.4
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	1 762.861 050 (64)	251.149 (33)	278.6 (48)		7.7
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	1 769.665 937 (90)	252.192 (46)	262.7 (67)		10.8
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	1 776.297 618 (72)	254.523 (39)	256.6 (60)		8.3
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	1 782.779 269 (71)	257.855 (37)	248.3 (56)		8.3
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	1 789.131 052 (75)	262.246 (39)	242.7 (59)		8.9
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	1 795.369 63 (11)	267.613 (63)	207.0 (97)		11.8
$(2\nu_5^0)^{0e}$	1 723.550 74 (12)	193.412 (63)	1 040.5 (87)		14.6
$(3\nu_5^1)^{1e}$	1 734.381 356 (74)	203.116 (37)	453.4 (52)		8.8
$(3\nu_5^1)^{1f}$	1 740.397 830 (85)	228.687 (43)	586.0 (62)		9.8
$(4\nu_5^2)^{2e}$	1 747.397 609 (79)	247.010 (38)	78.1 (53)		7.4
$(4\nu_5^2)^{2f}$	1 747.397 10 (13)	223.245 (61)	380.0 (81)		9.8
$(5\nu_5^3)^{3e}$	1 755.989 41 (15)	238.079 (87)	159 (12)		15.1
$(5\nu_5^3)^{3f}$	1 755.989 93 (12)	238.722 (70)	374.3 (97)		12.0
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	1 763.826 87 (10)	241.934 (52)	236.1 (74)		11.3
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	1 771.183 827 (64)	246.010 (33)	240.6 (48)		7.7
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	1 778.200 662 (91)	250.353 (50)	248.3 (74)		10.2
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	1 784.961 146 (68)	254.886 (35)	234.7 (53)		8.1
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	1 791.520 40 (11)	259.797 (63)	211.1 (93)		13.3
$(4\nu_5^0)^{0e}$	1 738.275 812 (82)	118.991 (41)	122.7 (57)		9.9
$(5\nu_5^1)^{1e}$	1 744.582 257 (60)	166.388 (30)	284.9 (44)		7.2
$(5\nu_5^1)^{1f}$	1 751.926 55 (12)	186.289 (61)	240.9 (87)		13.9
$(6\nu_5^2)^{2e}$	1 757.292 220 (99)	277.390 (50)	−67.0 (71)		11.0
$(6\nu_5^2)^{2f}$	1 757.291 402 (99)	195.542 (50)	312.6 (71)		11.1
$(7\nu_5^3)^{3e}$	1 765.530 810 (99)	237.114 (49)	−134.7 (68)		10.4
$(7\nu_5^3)^{3f}$	1 765.530 28 (11)	237.067 (56)	421.7 (75)		12.4
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	1 773.201 38 (10)	242.439 (51)	166.8 (74)		10.0
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	1 780.437 94 (42)	247.25 (80)	−2 070(470)		7.7*
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	1 786.979 35 (27)	290.29 (30)	−3 860(100)		12.7*
$(6\nu_5^0)^{0e}$	1 753.187 27 (14)	92.100 (70)	366 (10)		16.1
$(8\nu_5^2)^{2e}$	1 768.385 94 (11)	372.453 (60)	−1 053.7 (94)		12.4*
$(8\nu_5^2)^{2f}$	1 768.384 71 (23)	183.57 (24)	−709 (79)		11.7*
$(9\nu_5^3)^{3e}$	1 775.978 02 (22)	254.86 (21)	−786 (80)	−40.3 (93)	13.4
$(9\nu_5^3)^{3f}$	1 775.976 75 (11)	254.056 (55)	952.7 (81)		10.0
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	1 783.174 30 (39)	255.79 (26)	−402 (52)		14.5*

* Gestört. Siehe Text.

Als Resonanzpartner der höher angeregten Zustände der BrCN-Knickschwingung ν_5 kommen hier nur die ersten angeregten Zustände der CNO-Knickschwingung ν_4 um 450 cm^{-1} und der BrC-Streckschwingung ν_3 um 500 cm^{-1} sowie die zugehörigen Kombinationszustände $\nu_4 + n\nu_5$ und $\nu_3 + n\nu_5$ in Betracht, und so läßt sich auch erklären, weswegen die zugehörigen Serien wie eingangs angesprochen bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

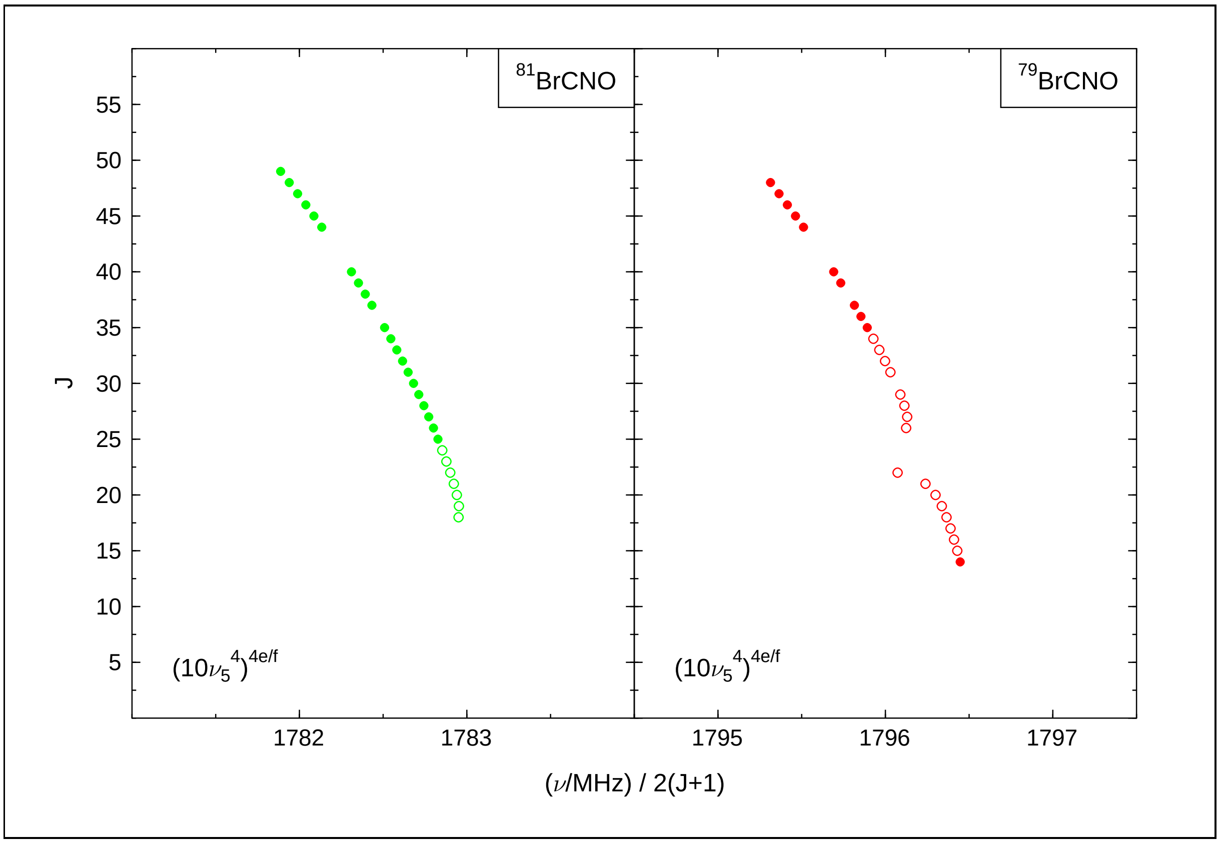


Abbildung 6.12 FORTRAT-Diagramm der Subzustände $(10\nu_5^4)^{4e/f}$ von ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO. Beide Serien sind stark gestört, weswegen für die Anpassung spektrokopischer Konstanten nur die mit vollen Kreisen symbolisierten a-Typ-Rotationsübergänge verwendet wurden.

An dieser Stelle kann nun auch auf die Vibrationsabhängigkeit der l-Typ-Verdopplungskonstante zurückgekommen werden: In Tabelle 6.5 sind die l-Typ-Verdopplungskonstanten q_5 im ersten, dritten und fünften angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung ν_5 zusammengestellt, wie sie sich nach Gleichung 3.109 aus den spektrokopischen Rotationskonstanten berechnen lassen.

Tabelle 6.5 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung.

v_5	q_5 (^{79}BrCNO)	$q_{5(\mathrm{rel})}$	q_5 (^{81}BrCNO)	$q_{5(\mathrm{rel})}$
1	5.519 62 (11) MHz	1.000	5.442 13 (11) MHz	1.000
3	3.051 16 (07) MHz	0.553	3.008 237 (56) MHz	0.553
5	2.483 195 (45) MHz	0.450	2.448 10 (04) MHz	0.450

Wie in Abschnitt 3.5.2 dargelegt, sollte die l-Typ-Verdopplungskonstante q_t einer zweidimensionalen Knickschwingung ν_t in einem linearen Molekül eine echte, also vibrationsunabhängige Konstante sein. Beschreibt man demhingegen ein gewinkeltes, ein fast prolates Molekül rein formal als lineares Molekül mit einer zweidimensionalen Knickschwingung ν_t, so wird die l-Typ-Verdopplungskonstante q_t näherungsweise antiproportional zu $v_t + 1$. Wie in Abbildung 6.13 illustriert, liegt nun das für die l-Typ-Verdopplungskonstante q_5 der BrCN-Knickschwingung ν_5 im BrCNO gefundene Verhalten offenbar zwischen beiden Extremen, jedoch deutlich näher am Grenzfall eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls.

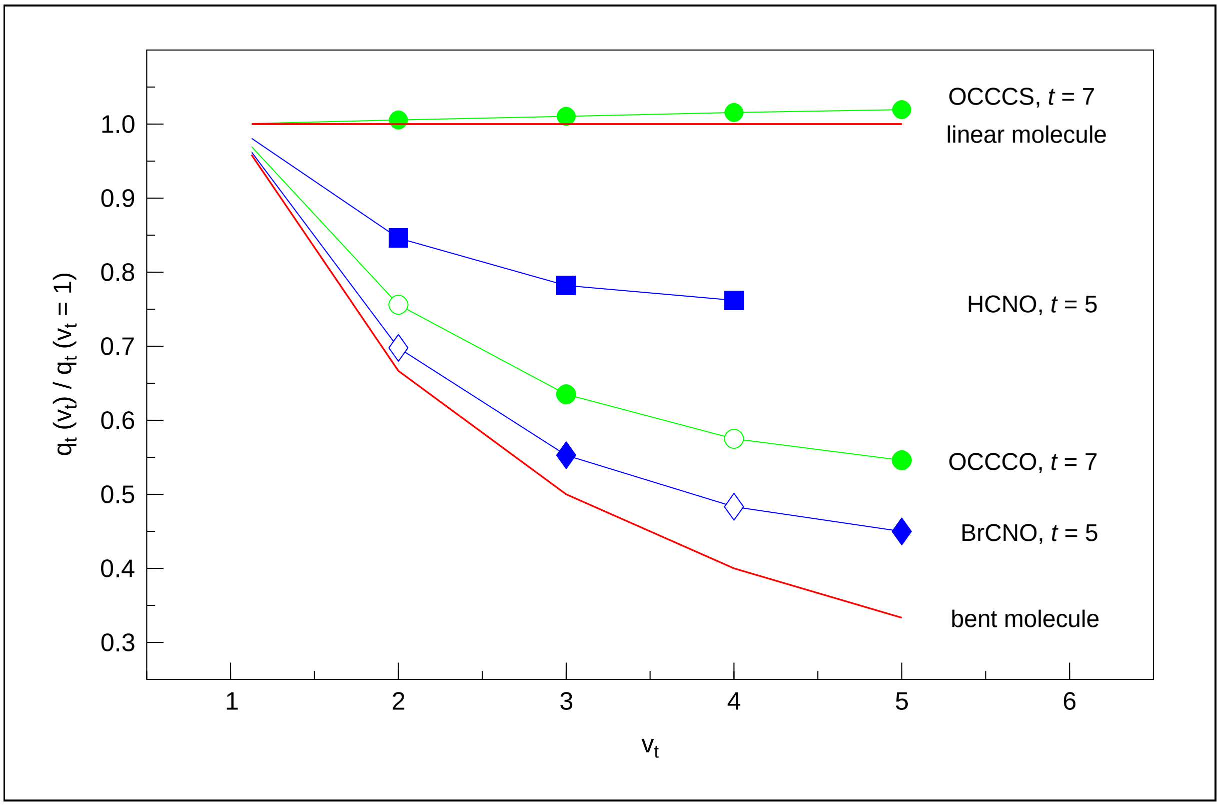


Abbildung 6.13 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung I. Eingetragen sind jeweils l-Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l-Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand. Die offenen Symbole kennzeichnen abgeschätzte Werte.

Zusätzlich in Abbildung 6.13 aufgenommen sind auch die l-Typ-Verdopplungskonstanten q_t der CCC-Knickschwingung ν_7 von OC_3O nach Vander Auwera, Johns und Polyanski [10], der CCC-Knickschwingung ν_7 von OC_3S nach Wagener, M. Winnewisser und Bellini [14] und der HCN-Knickschwingung ν_5 von HCNO nach B. P. Winnewisser *et al.* [15]. Hieraus geht eindeutig hervor, daß Bromfulminat BrCNO nicht nur deutlich „gewinkelter" ist als die Knallsäure HCNO, sondern auch noch etwas „gewinkelter" als Kohlenstoffsuboxid OC_3O.

6.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz

Ungeachtet des letztgenannten Befundes ist es aber ganz offensichtlich aussichtslos, die beobachteten a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung mit dem konventionellen Modell eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls analysieren zu wollen. So beinhaltet der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte S-reduzierte Hamilton-Operator für einen gegebenen Vibrationszustand einen Term $D_{Jk} J\,(J+1)\,k^2$, der eine quadratische Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen vom Betrag der Quantenzahl k impliziert. Tatsächlich findet man aber wie in Abbildung 6.9 gezeigt eine im wesentlichen lineare Abhängigkeit.

Entsprechendes gilt auch für eine Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO mit dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls. In dem in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten effektiven Hamilton-Operator ist die Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen vom Betrag der Quantenzahl k für einen gegebenen Vibrationszustand in dem Ausdruck $[B_v + d_{Jk}k^2 + h_{Jk}k^4]$ erfaßt[4], der wiederum eine im wesentlichen quadratische Abhängigkeit impliziert. In der Tat findet man jetzt aber eine relativ irreguläre Abhängigkeit, in der jedoch wieder lineare Beiträge zu dominieren scheinen.

Vor diesem Hintergrund wurde nun der effektive Hamilton-Operator eines linearen Moleküls dergestalt „aufgeweicht", daß eine beliebige Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen eines gegebenen Vibrationszustands vom Betrag der Quantenzahl k zugelassen wird. Zu diesem Zweck wurde nunmehr für Subzustände mit gleichem Betrag der Quantenzahl k jeweils ein eigener Satz von Konstanten definiert. Die Diagonalelemente bekommen damit die Form:

$$\langle k| \hat{H} |k\rangle = G_{v,|k|} + B_{v,|k|} f(k,k) - D_{v,|k|} f(k,k)^2 + H_{v,|k|} f(k,k)^3 \;, \tag{6.1}$$

und entsprechend lauten die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l-Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned} \langle k-2| \hat{H} |k\rangle = {} & \tfrac{1}{4}[q_{v,|k|} + q^J_{v,|k|} J\,(J+1) + q^{JJ}_{v,|k|} J^2\,(J+1)^2] \\ & \cdot \sqrt{(v_t-k+2)\,(v_t+k)}\, f(k-2,k) \;. \end{aligned} \tag{6.2}$$

Für die Funktionen $f(k,k)$ und $f(k-2,k)$ gelten weiterhin die Definitionen aus Gleichung (3.83). Der so erhaltene effektive Hamilton-Operator stellt somit gleichsam einen Mittelweg zwischen dem ursprünglichen Hamilton-Operator und einfachen Reihenentwicklungen dar.

Zur Anpassung der Konstanten dieses effektiven Hamilton-Operators an beobachtete Übergangsfrequenzen wurde in der Programmiersprache C ein komplett neues Programm geschrieben, das Programm qlinc97x5, das bis zu fünf Vibrationszustände gleichzeitig behandeln kann. Dieses Programm wurde zunächst anhand von a-Typ-Rotationsübergängen des linearen Moleküls OC_3S getestet, die bereits zuvor mit dem ursprünglichen Hamilton-Operator analysiert worden waren, wie er in den Programmen der linc-Familie umgesetzt ist. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse waren in der Tat weitestgehend vergleichbar.

Der Versuch, Konstanten auch an die beobachteten Übergangsfrequenzen der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO anzupassen, schlug allerdings fehl. Zwar traten jetzt erwartungsgemäß keine Probleme durch die stark ausgeprägte Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen vom Betrag der Quantenzahl k, also von der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse mehr auf, jedoch gelang es in keinem Fall, die Aufspaltung der a-Typ-Rotationsübergänge in Subzuständen mit $|k| \geq 2$ durch l-Typ-Resonanz zufriedenstellend zu beschreiben. Rückblickend ist diese Unzulänglichkeit jedoch auch nicht weiter überraschend, denn wie bereits in Abschnitt 3.5 eingehend dargelegt, geht die l-Typ-Resonanz in einem linearen Molekül keineswegs unmittelbar in die k_a-Typ-Resonanz in einem gewinkelten, in einem fast prolaten Molekül über: Bleibt man in der Terminologie eines linearen Moleküls, so erfolgt die Aufspaltung der Niveaus der Subzustände $(2\nu_t^2)^{2e/f}$ bei l-Typ-Resonanz durch Resonanz mit den Niveaus des Subzustands $(2\nu_t^0)^{0e}$, bei k_a-Typ-Resonanz hingegen durch Resonanz mit den Niveaus des Schwingungsgrundzustands. Die Aufspaltung der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung wird nun weder durch den einen noch durch den anderen Grenzfall adäquat beschrieben, vielmehr liegen vergleichsweise schwache, hybridartige Resonanzen vor. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgeführten spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e}$ und $(2\nu_5^2)^{2f}$

[4] Terme wie $2D_v J\,(J+1)\,k^2$ können hier in guter Näherung vernachlässigt werden.

sehr ähnlich sind, obwohl sowohl l-Typ-Resonanz als auch k_a-Typ-Resonanz insbesondere diese Konstanten beeinflussen sollten.

6.6 Literaturverzeichnis

[1] C. W. GILLIES, J. Z. GILLIES, H. LICHAU, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Gas Phase Detection of the Unstable Halofulminate BrCNO by Millimeter Wave Spectroscopy**, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 391–397 (1998).

[2] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K.-P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS, AND R. N. ZARE, **The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500-503 (1975).

[3] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).

[4] J. H. TELES, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).

[5] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-Phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).

[6] P. F. BERNATH, *persönliche Mitteilung* (1997).

[7] C. W. GILLIES, *persönliche Mitteilung* (1997).

[8] E. G. E. JAHNGEN, JR. AND E. F. ROSSOMANDO, **The Synthesis of Hadacidin: Sodium Cyanoborohyride Reduction of α-Oximinoic Acids**, *Synth. Commun.* **12**, 601–606 (1982).

[9] P. A. WADE, J. F. BEREZNAK, B. A. PALFEY, P. J. CARROLL, W. P. DAILEY, AND S. SIVASUBRAMANIAN, **Diastereofacial Selectivity Studies on 3-Alkenyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydroisoxazoles**, *J. Org. Chem.* **55**, 3045–3051 (1990).

[10] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C_3O_2**, *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).

[11] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **The a-Type Rotational Spectrum of HNCS in the Excited Bending States**, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 484–501 (1978).

[12] M. A. KING, H. W. KROTO, AND B. M. LANDSBERG, **Microwave Spectrum of the Quasilinear Molecule Cyanogen Isothiocyanate (NCNCS)**, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 1–20 (1985).

[13] J. PREUSSER, **Computerunterstützte Millimeterwellenspektroskopie an kleinen linearen Molekülen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1994).

[14] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).

[15] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, C. W. MATHEWS, AND K. M. T. YAMADA, **The Rotational Spectrum of HCNO in Excited Bending Combination States**, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 460–479 (1987).