Kapitel 8

Ableitung der Termschemata der quasilinearen Knickschwingungen

In den beiden vorangegangenen Kapiteln konnte jeweils anhand der im a-Typ-Rotationsspektrum beobachteten Vibrationssatelliten nachgewiesen werden, daß sowohl die BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO als auch die ClCN-Knickschwingung im Chlorfulminat ClCNO ein ausgeprägt quasilineares Verhalten zeigen, nicht ganz unähnlich der CCC-Knickschwingung im Kohlenstoffsuboxid OC_3O. Um dieses Ergebnis näher quantifizieren zu können, ist jedoch für beide Knickschwingungen die genaue Kenntnis des jeweiligen Termschemas, der relativen Vibrationsenergien der einzelnen Subzustände unerläßlich.

Der einfachste Zugang zu den Termschemata hätte nun darin bestanden, im a-Typ-Rotationsspektrum für eine Reihe von Rotationsquantenzahlen die relativen Intensitäten der einzelnen Vibrationssatelliten zu bestimmen, so die relativen Populationen abzuschätzen und dann unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung auf die Vibrationsenergien der Subzustände zurückzurechnen. Dieses Verfahren wurde im vorangegangenen Kapitel erfolgreich für die Zuordnung einiger Kombinationszustände von ClCNO angewendet, erweist sich bei näherer Betrachtung aber als wenig geeignet für eine quantitativ zuverlässige Charakterisierung der Termschemata: Wie dort ausgeführt, unterliegen die relativen Intensitäten der einzelnen Vibrationssatelliten von Rotationsquantenzahl zu Rotationsquantenzahl sehr starken Schwankungen, offenbar verursacht durch die nicht vollkommen konstanten Fluß- und Pyrolysebedingungen sowie vor allem durch die stark frequenzabhängige Ausgangsleistung des Oszillators. Mithin konnten die relativen Vibrationsenergien der Subzustände nur mit einem statistischen Fehler von rund $\pm 20\,\mathrm{cm}^{-1}$ angegeben werden, was für die beiden Subzustände des ersten angeregten Vibrationszustands bei beiden Molekülen einem relativen Fehler von etwa 100 % gleichkäme. Zusätzlich zu diesem statistischen Fehler müßte auch noch ein systematischer Fehler in Betracht gezogen werden, hervorgerufen einerseits durch die Änderung des „a-Typ-Dipolmoments“, der Komponente μ_a des Dipolmoments in Richtung der a-Achse mit zunehmender Anregung der quasilinearen Knickschwingungen und andererseits durch die nicht ganz lineare Abhängigkeit der Intensitäten von der tatsächlichen Absorption, so daß diese Strategie nicht mehr weiter verfolgt wurde.

Stattdessen wurden parallel zwei andere Ansätze verfolgt: Zum einen wurde versucht, ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum zunächst der Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung von BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen, zum anderen sollte eine Analyse der beobachteten a-Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers (engl. *semirigid bender*) durchgeführt und die Vibrationsenergien der einzelnen Subzustände parallel zur Bestimmung einer effektiven Potentialfunktion berechnet werden.

Bevor hierauf jedoch im Detail eingegangen werden kann, sind zusätzlich zu den in Kapitel 6 eingeführten Definitionen einige weitere Anmerkungen zur verwendeten Nomenklatur notwendig: Eine *Bande* umfaßt alle Rotations-Vibrationsübergänge zwischen zwei definierten Vibrationszuständen. Hierbei wird unterschieden zwischen *Fundamentalbanden*, die vom Schwingungsgrundzustand ausgehen, und *heißen Banden*, die von thermisch angeregten Zuständen ausgehen. Banden, die in der Änderung der Vibrationsquantenzahlen übereinstimmen, werden zu einem *Bandensystem* zusammengefaßt. Analog zur Definition einer Bande soll eine *Subbande* alle Rotations-Vibrationsübergänge zwischen zwei definierten Subzuständen umfassen; abweichend von der herkömmlichen Definition besteht eine Subbande damit entweder aus einem P-Zweig mit $\Delta J = -1$ und einem R-Zweig mit $\Delta J = +1$ oder nur aus einem Q-Zweig mit $\Delta J = \pm 0$. Insbesondere im Zusammenhang mit der Behandlung einiger Kombinationszustände von Knickschwingungen in Kapitel 10 wird sich diese Definition jedoch als recht zweckmäßig erweisen. Wieder in Einklang mit der üblichen Definition wird die Rotationsquantenzahl im unteren Subzustand mit J'' bezeichnet, diejenige im oberen Subzustands hingegen mit J'. Unter dem *Termwert* eines Subzustands sollen die Termwerte seiner Niveaus abzüglich aller von der Rotationsquantenzahl abhängigen Beiträge wie $B_v[J(J+1)-k^2]$ verstanden werden.[1] Damit entspricht der *Ursprung* einer Subbande der Differenz der Termwerte der zugehörigen Subzustände, das augenscheinliche *Zentrum* einer Subbande weicht hiervon im wesentlichen um $B_v''k''^2 - B_v'k'^2$ ab. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll jedoch bei einem Q-Zweig nicht der Begriff Zentrum, sondern der Begriff *Anfang* verwendet werden.

8.1 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von BrCNO

Aus den relativen Intensitäten in den jeweiligen a-Typ-Rotationsspektren ließ sich zumindest ableiten, daß das Bandenzentrum der Fundamentalbande sowohl der BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO als auch der ClCN-Knickschwingung im Chlorfulminat ClCNO vermutlich unterhalb von $30\,\mathrm{cm}^{-1}$ entsprechend 900 GHz liegen sollte, wohingegen die ersten heißen Banden in beiden Fällen erheblich darüber liegen dürften. Die hinsichtlich Empfindlichkeit und apparativem Aufwand günstigste Möglichkeit zur Charakterisierung der Termschemata dieser extrem anharmonischen Knickschwingungen wurde daher darin gesehen, mit Hilfe des Kölner Submillimeterwellen-Spektrometers zunächst rotationsaufgelöste Vibrationsspektren der Fundamentalbanden aufzuzeichnen, wobei mit BrCNO als dem etwas stabileren Halogenfulminat begonnen werden sollte. Zuvor war es jedoch unbedingt erforderlich, zu einer erheblich zuverlässigeren Abschätzung der Bandenzentren zu gelangen.

8.1.1 Abschätzung des Bandenzentrums der Fundamentalbande

Wie in Abschnitt 3.5.2 gezeigt, ist die l-Typ-Verdopplungskonstante q_t einer Knickschwingung in einem linearen Molekül auf der Basis einer Störungsrechnung 2. Ordnung gegeben durch:

$$q_t = 2\,\frac{B_e^2}{\omega_t}\left(1 + 4\sum_s \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2}\zeta_{ts}^2\right) , \tag{8.1}$$

wobei abweichend von Gleichung (3.113) das Symbol ω_t für die harmonische Frequenz der betreffenden Knickschwingung verwendet wird, um Verwechslungen vorzubeugen. Für tiefliegende

[1] Wenn nicht anders vermerkt, werden Termwerte immer relativ zum Termwert des Grundzustands angegeben.

Knickschwingungen insbesondere kann der Coriolis-Term in guter Näherung vernachlässigt werden, und ersetzt man ferner die Rotationskonstante B_e in der Gleichgewichtskonfiguration durch die Rotationskonstante B_0 im Schwingungsgrundzustand, so erhält man schließlich für die harmonische Frequenz ω_t:

$$\omega_t \approx 2\,\frac{B_0^2}{q_t}\,. \tag{8.2}$$

Für den Ursprung ω_t^* der Fundamentalbande einer zweidimensionalen Knickschwingung läßt sich nunmehr ganz allgemein formulieren:

$$\omega_t^* = f\,\frac{B_0^2}{q_t}\,, \tag{8.3}$$

wobei der Vorfaktor f für eine tiefliegende Knickschwingung in einem linearen Molekül näherungsweise zwei betragen sollte. Behandelt man hingegen den ersten b-Typ-Rotationsübergang eines gewinkelten Moleküls vom Typ des fast prolaten Kreisels rein formal als Fundamentalübergang eines linearen Moleküls[2], so erhält man für den Vorfaktor f:

$$f \approx 2\,\frac{A_0\,(B_0 - C_0)}{(B_0 + C_0)^2}\,, \tag{8.4}$$

und mit $B_0 \approx C_0$ läßt sich diese Gleichung vereinfachen zu:

$$f \approx \frac{1}{2}\,\frac{A_0\,(B_0 - C_0)}{B_0^2}\,. \tag{8.5}$$

Berücksichtigt man ferner die für planare Kreisel und damit annähernd auch für planare gewinkelte Moleküle gültige Beziehung:

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{B_0} + \frac{1}{A_0}\,, \tag{8.6}$$

so gelangt man letzten Endes zu der einfachen Gleichung:

$$f \approx \frac{1}{2}\,\frac{A_0}{A_0 + B_0}\,. \tag{8.7}$$

Demnach sollte der Vorfaktor f für ein gewinkeltes Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels mit $A_0 \gg B_0$ also um einhalb liegen.

Empirisch findet man nun für die jeweils tiefstliegende Knickschwingung in einigen Kettenmolekülen die in Tabelle 8.1 angegebenen Vorfaktoren. Erwartungsgemäß liegt der Vorfaktor

Tabelle 8.1 Empirische Vorfaktoren für einige Kettenmoleküle.

	Vorfaktor	Quelle
O**CCC**S	2.038	[1]
HCNO	1.772	[2]
O**CCC**O	1.307	[3]

für die weitgehend harmonische CCC-Knickschwingung im 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S nahe zwei, für die anharmonische HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO bereits nur noch

[2]Zur Illustration mag hier nochmals Abbildung 1.1 dienen.

bei 1.8 und für die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung im Kohlenstoffsuboxid OC_3O lediglich bei 1.3. Schätzt man auf dieser Grundlage für die BrCN-Knickschwingung im BrCNO einen Vorfaktor von (1.15 ± 0.20) und für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO einen Vorfaktor von (1.10 ± 0.20) ab, so sollten die Bandenzentren der Fundamentalbanden bei (630 ± 110) GHz entsprechend (21 ± 4) cm^{-1} für die BrCN-Knickschwingung und bei (690 ± 130) GHz entsprechend (23 ± 4) cm^{-1} für die ClCN-Knickschwingung liegen. Auf dieser Grundlage wurde zur Aufzeichnung des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums zunächst der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung ein Oszillator gewählt, mit dem der Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz abgedeckt werden konnte. Da auch hier der „physikalische" Aspekt des Experiments bereits in Kapitel 4 abgehandelt worden ist, bleibt im folgenden wiederum nur noch der „chemische" Aspekt zu diskutieren.

8.1.2 Konzeption des Experiments

Der Aufbau des Experiments wurde soweit wie möglich dem in Gießen verwendeten Aufbau angepaßt, wobei das Pyrolyserohr und der geschlossene Röhrenofen diesmal aber oberhalb des quellenseitigen Einlasses der Absorptionszelle aufgebaut werden mußten. Ferner mußte bedingt durch die baulichen Gegebenheiten eine wesentlich längere Wegstrecke zwischen Pyrolysezone und Absorptionszelle in Kauf genommen werden. Andererseits konnte der Druck diesmal direkt am Einlaß der Zelle gemessen werden, wozu wieder ein PIRANI-Manometer eingesetzt wurde. Die Länge der Absorptionszelle betrug rund 3.9 m, da das Vakuum-System aber an einem Abgang in der Mitte der Zelle angeschlossen wurde und wieder in einem Flußsystem gemessen wurde, dürfte die effektive Weglänge jedoch deutlich geringer gewesen sein. Das Vakuum-System selbst bestand hier aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle und einer einfachen Rotationspumpe.

8.1.3 Durchführung der Messungen

Wieder bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit wurde in der Absorptionszelle bei laufender Pyrolyse ein Druck von etwa $0.6 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt; hierzu mußte der Vorläufer gelegentlich etwas erwärmt werden. Die eingestellte Pyrolysetemperatur schwankte leicht zwischen 600 und 650 °C. Dieser Wert mußte von den Messungen im Millimeterwellen-Bereich übernommen werden, da auf Anhieb keine Übergänge von Bromfulminat BrCNO identifiziert werden konnten. Die wichtigsten Nebenprodukte bei der Pyrolyse waren jedoch wie schon in Gießen vor allem wieder Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO.

8.2 Auswertung des erhaltenen Spektrums

Das schließlich erhaltene Spektrum der Pyrolyseprodukte von Dibromformoxim Br_2CNOH im Submillimeterwellen-Bereich wurde entsprechend der im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Aufgabenstellung zunächst allein in Hinblick auf die Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung von BrCNO untersucht. Nachdem jedoch alle Bemühungen zum Identifizieren von Rotations-Vibrationsübergängen erfolglos geblieben waren, verlagerte sich die Untersuchung auf a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO mit sehr hohen Rotationsquantenzahlen.

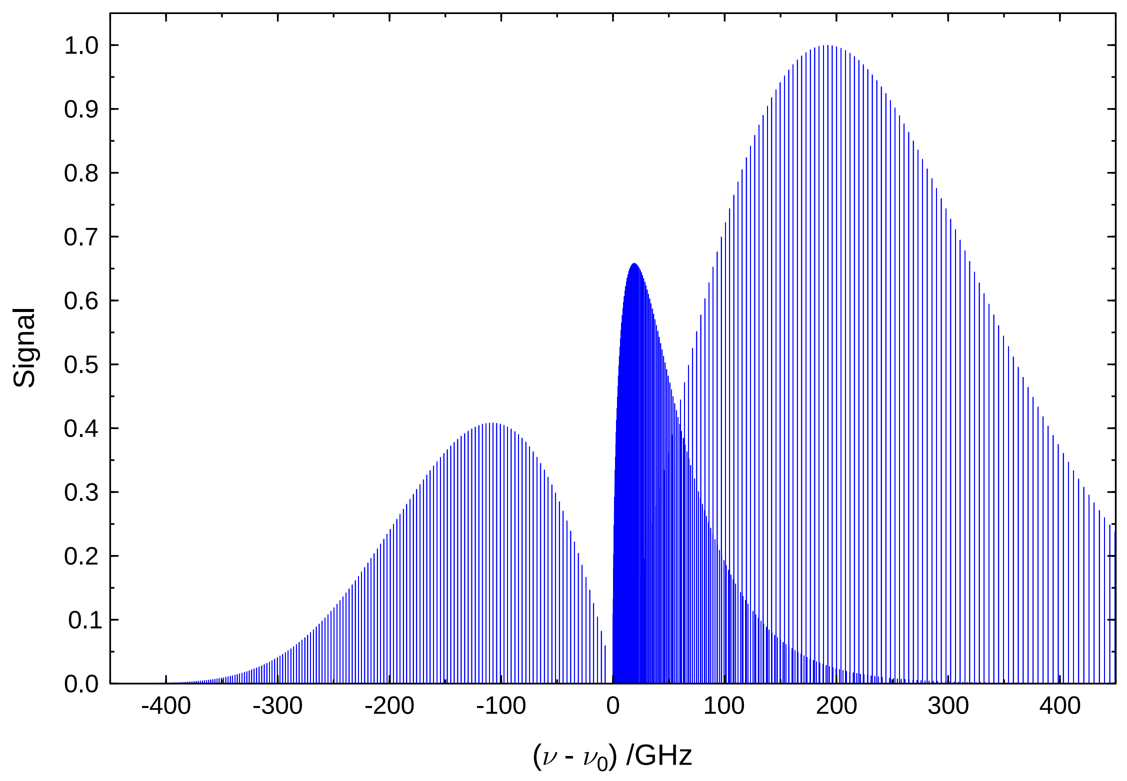

Abbildung 8.1 Berechnete Rotations-Vibrationsübergänge der BrCN-Fundamentale von BrCNO. Die starke Asymmetrie der relativen Intensitäten kommt durch den im fraglichen Frequenzbereich um 630 GHz noch nahezu quadratischen Frequenzfaktor zustande.

8.2.1 Rotations-Vibrationsübergänge von BrCNO

Da sowohl für den Grundzustand als auch für den Subzustand $(\nu_5^1)^{1e}$ des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung bereits sehr genau spektroskopische Konstanten bekannt waren, wurde ein erster Versuch zur Identifikation der Fundamentalbande mit dem interaktiven Loomis-Wood-Programm LW51 von Stroh [4] unternommen. Hierzu wurde das Bandenzentrum bei gegebenen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten in kleinen Schritten zwischen 450 und 750 GHz entsprechend 15 und 25 cm^{-1} variiert. Bei korrektem Bandenzentrum hätte sich ein charakteristisches Muster von nahezu senkrecht untereinanderstehenden P-Zweig- und R-Zweig-Übergängen ergeben müssen, das jedoch in keinem Fall auch nur ansatzweise beobachtet werden konnte.

Nachdem dieser interaktive Ansatz für beide Isotopomere gescheitert war, wurde noch eine zweite, automatisierte Strategie verfolgt: Zunächst wurden ausgehend von den Übergangsfrequenzen der bekannten a-Typ-Rotationsübergänge im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung die Übergangsfrequenzen der Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande relativ zum Bandenursprung berechnet. Zur Illustration sei an dieser Stelle auf Abbildung 8.1 verwiesen. Anschließend wurde in der Programmiersprache C ein einfaches Programm mit dem Namen pat geschrieben, in welchem folgende Arbeitsgänge zusammengefaßt wurden: Zuerst wurden die aus dem Submillimeterwellen-Spektrum erzeugte Linienliste sowie eine Liste der soeben berechneten relativen Übergangsfrequenzen der intensivsten Rotations-Vibrationsübergänge eingelesen. Der Bandenursprung wurde nun in definierten Schritten von

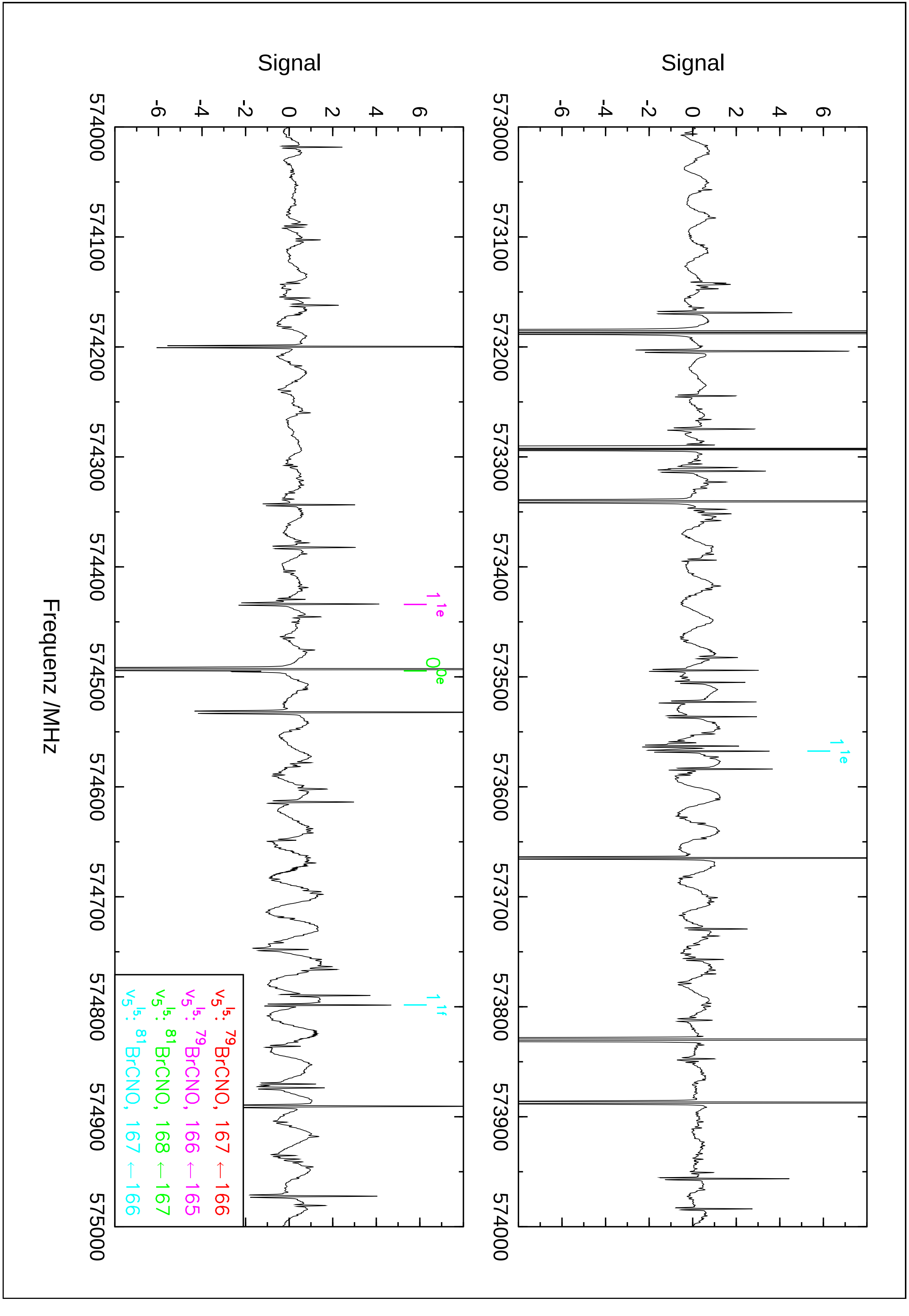

Abbildung 8.2 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 574 GHz. Die zugeordneten a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO sind farbig markiert; bei den intensivsten Übergängen handelt es sich um a-Typ-Rotationsübergänge von HNCO und HCNO.

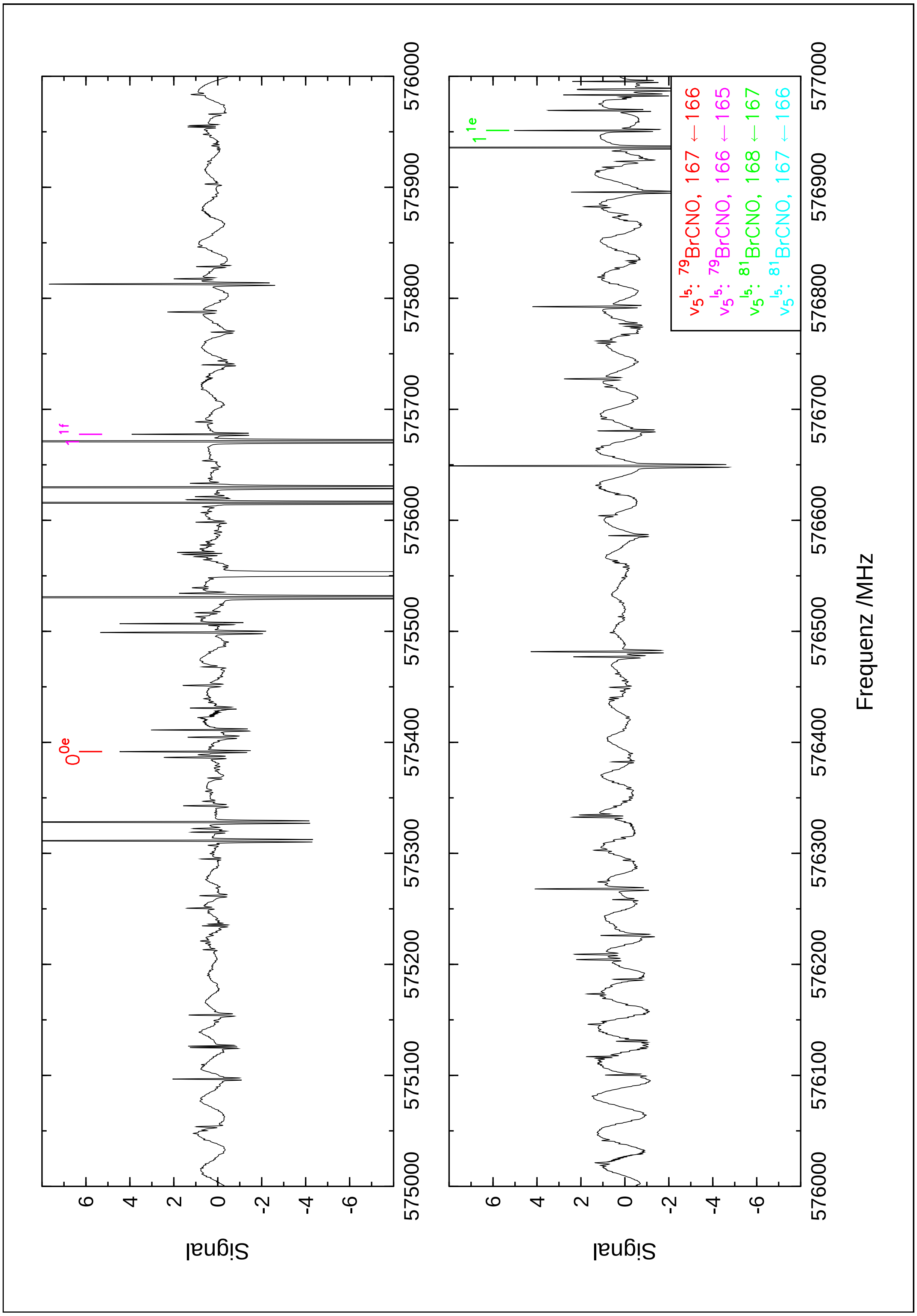

Abbildung 8.3 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 576 GHz. Die zugeordneten a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO sind wie in Abbildung 8.1 markiert; die intensivsten Übergänge sind auch hier allesamt a-Typ-Rotationsübergängen von HNCO und HCNO zuzuordnen.

10 kHz wieder zwischen 450 GHz und 750 GHz entsprechend 15 und 25 cm^{-1} variiert und jedesmal die absoluten Übergangsfrequenzen der intensivsten Rotations-Vibrationsübergänge berechnet. Danach wurde bestimmt, wieviele dieser Rotations-Vibrationsübergänge in den untersuchten Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz fallen müßten und schließlich ermittelt, für wieviele der Rotations-Vibrationsübergänge tatsächlich eine Absorption im Spektrum beobachtet werden konnte. Da hierbei sowohl die berechneten als auch die beobachteten Übergangsfrequenzen mit einer Unsicherheit von bis zu 100 kHz behaftet waren, wurde der Schwellenwert für eine Übereinstimmung etwas großzügig mit 250 kHz angesetzt. Trotzdem konnte für keines der beiden Isotopomere bei irgendeinem Bandenursprung eine signifikante Anzahl von Übereinstimmungen gefunden werden.

Für diesen Mißerfolg sind nun mehrere Ursachen in Betracht zu ziehen: Zunächst wäre denkbar, daß der tatsächliche Bandenursprung unterhalb von 450 oder oberhalb von 750 GHz liegt. Allerdings würde es wenig Sinn machen, das Suchintervall noch weiter auszudehnen, da dann die in den untersuchten Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz fallenden Übergänge entweder zu schwach oder nur noch mit großen Unsicherheiten zu prognostizieren wären. Als weitere Ursache könnte in Frage kommen, daß der Partialdruck an BrCNO in der Absorptionszelle diesmal nur sehr gering war, und schließlich ist es auch denkbar, daß die gesuchten Übergänge nur eine sehr geringe Intensität haben.

8.2.2 Hohe a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO

Im Verlauf der Suche nach Rotations-Vibrationsübergängen wurden die ersten a-Typ-Rotationsübergänge mit Rotationsquantenzahlen um 170 eher zufällig gefunden. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde dann im Submillimeterwellen-Spektrum auch gezielt nach einzelnen Serien von a-Typ-Rotationsübergängen gesucht. Die meisten dieser Serien waren jedoch sehr lückenhaft und konnten auf der Grundlage der aus dem Millimeterwellen-Spektrum verfügbaren Informationen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Mit Sicherheit konnten durch Extrapolation für die beiden Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO lediglich die Serien des Schwingungsgrundzustands und der beiden Subzustände des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung zugeordnet werden. In Abbildung 8.2 und 8.3 ist in diesem Zusammenhang illustriert, wie weit die Vibrationssatelliten in diesem Frequenzbereich bereits auseinandergezogen sind.

Die Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich wurden schließlich gemeinsam mit den Übergangsfrequenzen aus dem Millimeterwellen-Bereich analysiert und erneut spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) angepaßt. Hierbei mußte jedoch für die Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich eine zehnfach höhere experimentelle Unsicherheit von 100 kHz zugrundegelegt werden. Die erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 8.2 aufgeführt; eine Zusammenstellung aller Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich findet sich in Anhang E. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß ungeachtet der sehr hohen Rotationsquantenzahlen von bis zu etwa 190 in keinem Fall mehr als vier spektroskopische Konstanten angepaßt werden mußten.

Immerhin stand nunmehr fest, daß offenbar doch ein hinreichender Partialdruck an BrCNO in der Absorptionszelle vorhanden war, und damit fiel ein zu niedriger Partialdruck als mögliche Ursache für den Mißerfolg bei der Suche nach Rotations-Vibrationsübergängen der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung aus. Damit verblieben als denkbare Ursachen noch ein

Tabelle 8.2 Spektroskopische Konstanten für ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung.

Subzustand	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /μHz	L_{ps} /pHz	σ /Hz
^{79}BrCNO					
Grund	1 739.930 140 (41)	339.921 (11)	766.37 (48)	-330.9 (64)	10.5
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 743.917 799 (45)	268.027 (12)	501.49 (53)	-785.0 (73)	11.1
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 749.437 526 (49)	306.761 (14)	669.00 (59)	-1 038.0 (79)	12.1
^{81}BrCNO					
Grund	1 726.961 882 (44)	335.115 (12)	747.72 (51)	-298.3 (69)	10.8
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 730.936 915 (42)	264.418 (12)	491.11 (40)	-759.7 (68)	10.6
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 736.379 138 (41)	302.356 (11)	654.30 (48)	-1 009.3 (65)	10.1

zu großer Fehler bei der Abschätzung des Bandenzentrums sowie eine zu geringe Intensität der gesuchten Übergänge.

8.3 Die Halogenfulminate als halbstarre Knickschwinger

Nachdem im Submillimeterwellen-Spektrum von Bromfulminat BrCNO vorerst keine Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung identifiziert werden konnten, wurde wegen der noch ungünstigeren Ausgangslage bis auf weiteres von der Aufzeichnung des Submillimeterwellen-Spektrums von Chlorfulminat ClCNO abgesehen. Auch die Suche nach heißen Banden in höheren Frequenzbereichen erschien vor diesem Hintergrund nur wenig erfolgversprechend.

Stattdessen konzentrierte sich die Untersuchung der Termschemata der quasilinearen Knickschwingungen nunmehr auf die Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge beider Moleküle mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers, die in Zusammenarbeit mit Stephen Ross[3] unter Verwendung von dessen Programm GSRB durchgeführt wurde und im Februar 1999 ihren vorläufigen Abschluß fand. Wie schon in Abschnitt 3.4.4 erwähnt, läßt sich dieses Programm auf jedes planare Molekül mit einer Knickschwingung großer Amplitude anwenden [5], wobei neben den Bindungslängen auch die anderen Bindungswinkel mit der Knickschwingung großer Amplitude variieren können.

8.3.1 Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO

Bedingt durch den erheblichen numerischen Aufwand konnten zur Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung nur Übergänge bis einschließlich $J = 9 \leftarrow 8$ berücksichtigt werden. Da experimentelle Übergangsfrequenzen für die beiden Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO erst ab $J = 15 \leftarrow 14$ zur Verfügung standen, mußten die zugehörigen Übergangsfrequenzen unter Verwendung der spektroskopischen Konstanten in Tabelle 6.3 und 6.4 extrapoliert werden. Eine Zusammenstellung aller extrapolierten Übergangsfrequenzen kann Anhang E entnommen werden.

Die anzupassende effektive Potentialfunktion $V_{\mathrm{eff}}(\rho)$ wurde in Erwartung einer mäßigen Barriere zur Linearität nach Barrow, Dixon und Duxbury als leicht modifizierte quadratische Senke

[3]Stephen C. Ross, Department of Physics, University of New Brunswick, Fredericton NB E3B 5A3, Canada

mit LORENTZ-Buckel parametrisiert [6]:

$$V_{\mathrm{eff}}(\rho) \;=\; \frac{H\left(1+c\rho^2\right) f_{\alpha\alpha}\left(\rho^2-\rho_{\mathrm{m}}^2\right)^2}{f_{\alpha\alpha}\rho_{\mathrm{m}}^4+\left[8H\left(1+c\rho^2\right)-f_{\alpha\alpha}\rho_{\mathrm{m}}^2\right]\rho^2}\,. \tag{8.8}$$

Die Knickschwingungs-Koordinate ρ ist wie in Abbildung 3.4 und 3.5 illustriert als Komplement des Winkels γ der Knickschwingung großer Amplitude definiert, und ρ_{m} bezeichnet den Ort des Potentialminimums. Entsprechend steht $f_{\alpha\alpha}$ für die harmonische Kraftkonstante, und der Parameter c erfaßt zusätzlich eine leichte Anharmonizität im Bereich des Potentialminimums. Schließlich entspricht H der Höhe der Barriere zur Linearität.

Für die Kernabstände und den CNO-Winkel im Potentialminimum wurden die bisher besten *ab initio* -Werte zugrunde gelegt, die von KOPUT auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) bestimmt wurden [7] und in Tabelle 8.3 zusammengefaßt sind. Diese Werte erscheinen insofern

Tabelle 8.3 Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) berechnete Geometrien von BrCNO als Funktion des BrCN-Winkels [7].

a(BrCN) /deg	180.00 *	170.00 *	160.00 *	154.80	150.00 *	140.00 *
ρ /rad	0.000 00	0.174 53	0.349 07	0.439 82	0.523 60	0.698 13
r(BrC) /pm	179.25	179.45	180.04	180.50	181.03	182.45
r(CN) /pm	116.32	116.48	116.96	117.32	117.70	118.64
r(NO) /pm	120.83	120.75	120.53	120.37	120.20	119.84
a(CNO) /deg	180.00	177.14	174.38	173.04	171.83	169.66
E/hc /cm^{-1}	95.0	67.8	13.8	0.0	15.1	207.8

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

plausibel, als hier tatsächlich eine mäßige Barriere zur Linearität von 95 cm^{-1} vorausgesagt wird. Für die Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wurde aus den in Tabelle 8.3 angegebenen Werten abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta r(\mathrm{BrC})\,/\mathrm{pm} &= 6.557\cdot(\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{CN})\;\,/\mathrm{pm} &= 4.768\cdot(\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{NO})\;\,/\mathrm{pm} &= -2.038\cdot(\rho/\mathrm{rad})^2\;. \end{aligned} \tag{8.9}$$

Obige Gleichungen beziehen sich jeweils auf eine im Bogenmaß angegebene Knickschwingungs-Koordinate, da das Programm GSRB intern im Bogenmaß rechnet. Auffallend ist, daß sowohl der BrC-Abstand als auch der CN-Abstand mit der Auslenkung des BrCN-Winkels deutlich größer werden, wohingegen der NO-Abstand um etwa ein Drittel dieses Betrages kleiner wird. Die Variation des CNO-Winkels mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ ergibt sich unmittelbar aus dem CNO-Winkel im Potentialminimum.

Nach einer Reihe von Testläufen wurde abschließend so vorgegangen, daß neben den Parametern der Potentialfunktion $V_{\mathrm{eff}}(\rho)$ auch der BrC-Abstand im Potentialminimum angepaßt wurde, wohingegen der CN-Abstand und der NO-Abstand wie auch der CNO-Winkel auf ihren jeweiligen *ab initio* -Werten festgehalten wurden. Zusätzlich wurde für die aus den *ab initio* -Werten abgeleiteten Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ, wie sie in Gleichung (8.9) angegeben sind, ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ angepaßt. In einem ergänzenden Durchlauf wurde auch noch der CN-Abstand im Potentialminimum angepaßt. Hingegen war es mit den vorhandenen Daten von nur zwei Isotopomeren nicht möglich, alle drei

Kernabstände gleichzeitig anzupassen.

Die aus beiden Durchläufen erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 8.4 zusammengefaßt, wobei

Tabelle 8.4 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO.

		Durchlauf I	Durchlauf II
ρ_m	/rad	0.478 74 (73)	0.478 77 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad^{-2}	0.081 16 (53)	0.081 15 (53)
c	/rad^{-2}	−0.043 8 (19)	−0.043 8 (19)
H	/cm^{-1}	130.82 (56)	130.81 (56)
r_m(BrC)	/pm	180.548 (25)	180.28 (50)
r_m(CN)	/pm	117.32 *	117.63 (57)
r_m(NO)	/pm	120.37 *	120.37 *
a_m(BrCN)	/deg	152.570 (42)	152.568 (42)
a_m(CNO)	/deg	173.04 *	173.04 *
ϕ		1.153 0 (81)	1.155 2 (91)
σ	/MHz	1.332	1.334

* Festgehalten. Siehe Text.

zum leichteren Vergleich neben dem Ort ρ_m des Potentialminimums auch der komplementäre BrCN-Winkel aufgeführt ist. Bei beiden Durchläufen resultierte eine nahezu identische Standardabweichung, die erwartungsgemäß rund 1 MHz beträgt. Die Konstanten der Potentialfunktion unterscheiden sich praktisch nicht, und gleiches gilt auch für den Skalierungs-Faktor ϕ. Die zusätzliche Anpassung des CN-Abstands im Potentialminimum wirkt sich damit im wesentlichen nur auf den BrC-Abstand im Potentialminimum aus, was jedoch nicht weiter überraschend ist, da für beide Parameter *a priori* eine starke Korrelation erwartet werden mußte. Wegen der entsprechend großen Unsicherheit der simultan angepaßten Kernabstände soll für die folgenden Betrachtungen grundsätzlich von den in Durchlauf I mit festgehaltenem CN-Abstand erhaltenen Konstanten ausgegangen werden.

Vergleicht man diese Konstanten mit den *ab initio* -Werten, so findet man für den BrC-Abstand im Potentialminimum eine sehr gute Übereinstimmung, und auch der BrCN-Winkel ist nur um 2.2° kleiner. Demhingegen ist die mittlere Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ, mit dem BrCN-Winkel um etwa 15 % größer als berechnet, und vor allem ist die angepaßte Barriere zur Linearität mit 131 cm^{-1} um mehr als ein Drittel höher als die berechnete Barriere von 95 cm^{-1}. Hierzu ist jedoch folgendes anzumerken: Wie in Gleichung (3.105) ausgeführt, gehen in die effektive Potentialfunktion eines halbstarren Knickschwingers immer auch Beiträge durch die Normalschwingungen kleiner Amplitude ein, hier namentlich Beiträge durch die drei Streckschwingungen und die CNO-Knickschwingung in ihren jeweiligen Grundzuständen. Somit kann eine Übereinstimmung beider Barrieren grundsätzlich nicht erwartet werden. Hinzu kommt, daß auf der einen Seite auch das Modell des halbstarren Knickschwingers letztlich nur eine Näherung darstellt, und daß auf der anderen Seite eine *ab initio* -Berechnung auch auf CCSD(T)/cc-pVTZ -Niveau immer nur eine unvollständige Annäherung an die exakte Energiehyperfläche sein kann. Kritisch ist hier insbesondere anzumerken, daß die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen nicht berücksichtigt wurde, und ein weiteres Problem sind die im Umfeld eines Brom-Kerns nicht mehr zu vernachlässigenden relativistischen Effekte. Eine annähernde Berücksichtigung relativistischer Effekte durch Koput führte bei festgehaltenen Geometrien

Tabelle 8.5 Resultierende Termwerte und Reihenentwicklungskonstanten für die Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung.

	^{79}BrCNO			^{81}BrCNO		
	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\mathrm{srb}}$ /cm^{-1}	$B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /MHz	$D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /Hz	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\mathrm{srb}}$ /cm^{-1}	$B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /MHz	$D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /Hz
Grund	51.2*	1 740.133	238	51.1*	1 727.169	235
$(\nu_5^1)^{1e}$	67.2	1 743.842	166	67.1	1 730.862	164
$(\nu_5^1)^{1f}$	67.2	1 749.521	205	67.1	1 736.462	202
$(2\nu_5^2)^{2e}$	100.8	1 754.183	165	100.7	1 741.104	162
$(2\nu_5^2)^{2f}$	100.8	1 754.183	160	100.7	1 741.104	158
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	146.7	1 761.668	154	146.6	1 748.532	152
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	202.2	1 768.980	149	202.0	1 755.788	147
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	265.4	1 776.100	146	265.1	1 762.855	144
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	335.3	1 783.040	145	335.0	1 769.743	143
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	411.1	1 789.819	145	410.6	1 776.471	143
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	492.0			491.5		
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	577.6			577.0		
$(2\nu_5^0)^{0e}$	151.7	1 736.690	93	151.5	1 723.738	92
$(3\nu_5^1)^{1e}$	193.2	1 747.315	99	193.0	1 734.306	98
$(3\nu_5^1)^{1f}$	193.2	1 753.474	125	193.0	1 740.380	123
$(4\nu_5^2)^{2e}$	245.2	1 760.395	142	244.9	1 747.269	139
$(4\nu_5^2)^{2f}$	245.2	1 760.395	118	244.9	1 747.269	116
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	305.4	1 769.043	131	305.0	1 755.852	129
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	372.4	1 776.974	132	371.9	1 763.723	130
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	445.4	1 784.447	134	444.8	1 771.140	132
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	523.6	1 791.592	136	523.0	1 778.232	134
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	606.6			605.9		
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	694.0			693.2		
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	785.4			784.5		
$(4\nu_5^0)^{0e}$	268.8	1 751.438	14	268.5	1 738.366	14
$(5\nu_5^1)^{1e}$	334.1	1 757.671	59	333.7	1 744.585	58
$(5\nu_5^1)^{1f}$	334.1	1 765.106	77	333.7	1 751.915	76
$(6\nu_5^2)^{2e}$	402.3	1 770.429	164	401.8	1 757.226	161
$(6\nu_5^2)^{2f}$	402.3	1 770.429	85	401.8	1 757.225	84
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	474.9	1 778.709	123	474.3	1 765.444	121
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	552.2	1 786.451	125	551.4	1 773.129	123
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	633.8			632.9		
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	719.5			718.6		
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	809.1			808.1		
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	902.4			901.3		
$(6\nu_5^0)^{0e}$	415.2	1 766.438	−16	414.6	1 753.258	−15
$(7\nu_5^1)^{1e}$	493.6			493.0		
$(7\nu_5^1)^{1f}$	493.6			493.0		
$(8\nu_5^2)^{2e}$	573.4	1 781.760	239	572.7	1 768.470	234
$(8\nu_5^2)^{2f}$	573.4	1 781.759	61	572.7	1 768.470	60
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	655.9			655.0		
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	741.6			740.6		
$(11\nu_5^5)^{5e/f}$	830.6			829.5		
$(12\nu_5^6)^{6e/f}$	922.9			921.7		

* Alle Termwerte sind relativ zum Potentialminimum angegeben!

und einem am Brom-Atom auf cc-pV5Z vergrößerten Basissatz zu einer um 18.2 cm^{-1} höheren Barriere zur Linearität [7].

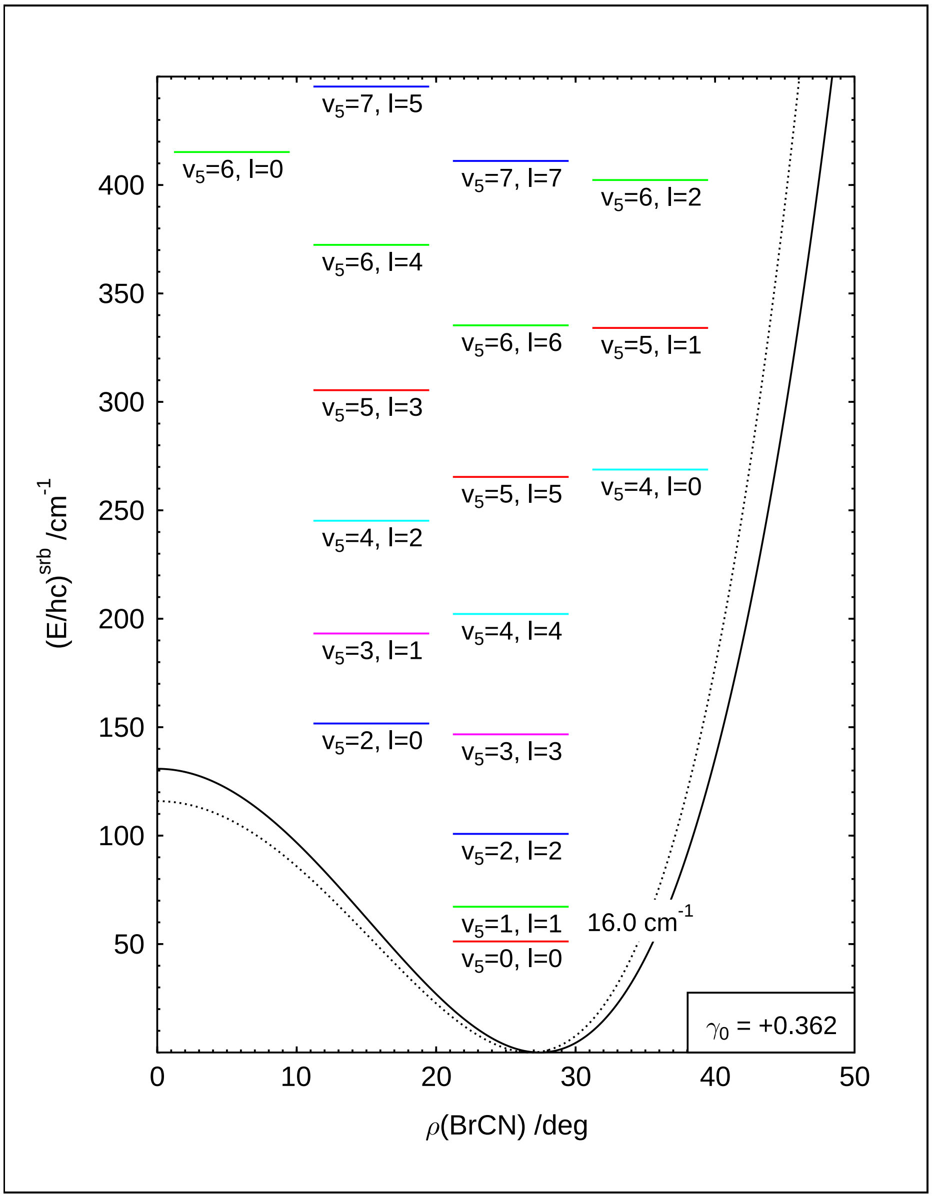

Abbildung 8.4 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare BrCN-Knickschwingung von BrCNO und resultierende Termwerte für ^{79}BrCNO. Die gepunktete Linie gibt die berechnete Potentialfunktion von Koput wieder [7]. Die Bezeichnung der Subzustände folgt der Terminologie eines linearen Moleküls.

8.3.2 Das Termschema der BrCN-Knickschwingung

Die aus der Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers erhaltene effektive Potentialfunktion bestätigt noch einmal, daß es sich bei der BrCN-Knickschwingung im BrCNO um eine extrem anharmonische Knickschwingung handelt, die BrCNO zu einem hochgradig quasilinearen Molekül macht. Quantitativ ist die Barriere zur Linearität mit $131\,\mathrm{cm}^{-1}$ allerdings deutlich höher als zunächst angenommen; für die CCC-Knickschwingung im OC_3O wurde eine Barriere zur Linearität von lediglich $29\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt [9].

In Tabelle 8.5 sind für die Isotopomere ^{79}BrCNO und ^{81}BrCNO die Termwerte der einzelnen Subzustände der BrCN-Knickschwingung zusammengefaßt, wie sie aus der angepaßten Potentialfunktion, aus den in Durchlauf I angepaßten Parametern resultieren. Zusätzlich sind in obiger Tabelle auch Reihenentwicklungskonstanten $B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ und $D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ aufgeführt, die nach Gleichung (1.11) an die resultierenden Übergangsfrequenzen der a-Typ-Rotationsübergänge angepaßt wurden. Vergleicht man diese Reihenentwicklungskonstanten mit den experimentellen Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 6.3 und 6.4, die ja die Grundlage für die Analyse bildeten, so findet man für die Rotationskonstanten $B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ in der Tat eine sehr gute Übereinstimmung, wohingegen die Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ systematisch um rund 100 Hz zu klein sind. Dies liegt letztlich darin begründet, daß im Modell des halbstarren Knickschwingers nur der Beitrag der Knickschwingung großer Amplitude zur Zentrifugalverzerrung erfaßt wird.

Bis $450\,\mathrm{cm}^{-1}$ oberhalb des Potentialminimums ist das Termschema zusammen mit der effektiven Potentialfunktion in Abbildung 8.4 illustriert. Wie bei den korrespondierenden Serien von a-Typ-Rotationsübergängen in Abbildung 6.9 entsprechen Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung, wohingegen die Aufteilung in die verschiedenen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls mit einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung entspricht: Mit $k_a = l$ stellt der mittlere Stapel den Grundzustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung dar, der linke Stapel den einfach angeregten Zustand und der rechte Stapel den zweifach angeregten Zustand. Damit entspricht ein Stapel von Subzuständen in Abbildung 8.4 jeweils einer Reihe von Serien in Abbildung 6.9. Der links außen eingetragene Subzustand gehört bereits zum dritten angeregten Zustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung.

Insbesondere läßt sich anhand von Abbildung 8.4 auch verstehen, wieso die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ kleiner ist als diejenige im Schwingungsgrundzustand: Der Schwingungsgrundzustand liegt energetisch noch weit unterhalb der Barriere zur Linearität, der anharmonische Potentialverlauf bewirkt hier lediglich eine leichte Verschiebung der Wellenfunktion der Kernbewegung und des Erwartungswerts des BrCN-Winkels weg vom Potentialminimum hin zur linearen Geometrie. Sehr viel stärker fällt diese Verschiebung hingegen beim Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ aus, der energetisch bereits etwas oberhalb der Barriere zur Linearität liegt. Dementsprechend nimmt das effektive Trägheitsmoment deutlich zu und die spektroskopische Rotationskonstante wird kleiner. Klassisch kann man sich vorstellen, daß das Molekül jetzt durch die lineare Geometrie „hindurchschwingt“. Im Subzustand $(4\nu_5^0)^{0e}$ erfolgt dieses „Hindurchschwingen“ mit einer größeren Amplitude, mit größeren Auslenkungen, und die spektroskopische Rotationskonstante wird wieder größer.

Bemerkenswert ist ferner, daß der Termwert des Subzustands $(2\nu_5^0)^{0e}$ bereits größer ist als der Termwert der Subzustände $(3\nu_5^3)^{3e/f}$. In dieser Hinsicht gleicht das Termschema der BrCN-Knickschwingung im BrCNO anders als unter der Annahme einer etwas niedrigeren Barriere zur Linearität zunächst erwartet bereits eher demjenigen einer eindimensionalen Knickschwingung in einem gewinkelten Molekül als demjenigen einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül. Dementsprechend liegt in der Terminologie eines linearen Moleküls auch der Ursprung der Fundamentalbande mit $16.0\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder 480 GHz für beide Isotopomere deutlich tiefer als eingangs abgeschätzt.

Vor diesem Hintergrund wurde mit dem bereits vorgestellten Programm `pat` ein weiteres Mal versucht, im Submillimeterwellen-Spektrum die Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung zu identifizieren, wobei der Suchbereich für den Bandenursprung nach noch tieferen Frequenzen ausgedehnt wurde. Um auch die Übergangsfrequenzen von R-Zweig-Übergängen mit höheren Rotationsquantenzahlen relativ zum Bandenursprung hinreichend genau vorhersagen zu können, wurden zusätzlich zu den a-Typ-Rotationsübergängen aus dem Millimeterwellen-Spektrum auch die später im Submillimeterwellen-Spektrum identifizierten a-Typ-Rotationsübergänge in die Berechnungen mit einbezogen. Dennoch konnte wieder für keines der beiden Isotopomere eine plausible Zuordnung für die Fundamentalbande gefunden werden. Damit erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die gesuchten Übergänge tatsächlich eine zu geringe Intensität haben. Geht man nach dem oben Gesagten davon aus, daß es sich bei den gesuchten Übergängen sehr viel eher um die b-Typ-Rotationsübergänge eines gewinkelten Moleküls als um die Rotations-Vibrationsübergänge eines linearen Moleküls handelt, so läßt sich diese Annahme auch durch *ab initio* -Berechnungen der Elektronenverteilung bestätigen, nach denen das „b-Typ-Dipolmoment“, die Komponente μ_b des Dipolmoments in Richtung der b-Achse etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als das „a-Typ-Dipolmoment“ [10], woraus sich für die Absorptionskoeffizienten bereits ein Unterschied von vier Größenordnungen ergibt.

Mit den in Tabelle 8.5 angegebenen Termwerten wurde schließlich der in Gleichung (1.10) definierte Quasilinearitätsparameter γ_0, der Werte zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle annehmen kann, zu $+0.362$ bestimmt, ein Wert, der recht deutlich über dem aus den Daten von VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKY [3] für OC_3O errechneten Wert von -0.203 liegt. Auch hierin zeigt sich, daß BrCNO doch etwas „gewinkelter“ ist als zunächst vermutet.

8.3.3 Analyse der *a*-Typ-Rotationsübergänge von ClCNO

Für die Analyse des a-Typ-Rotationsspektrums von ClCNO in angeregten Zuständen der quasilinearen ClCN-Knickschwingung konnten analog zur Analyse des a-Typ-Rotationsspektrums von BrCNO in angeregten Zuständen der quasilinearen BrCN-Knickschwingung wieder nur Übergänge bis einschließlich $J = 9 \leftarrow 8$ berücksichtigt werden, die für die beiden Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO wieder durchgehend extrapoliert werden mußten. Eine Zusammenstellung aller extrapolierten Übergangsfrequenzen findet sich ebenfalls in Anhang E.

Auch die weitere Vorgehensweise war völlig analog wie bei der Analyse des a-Typ-Rotationsspektrums von BrCNO: Die effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ wurde wieder nach BARROW, DIXON und DUXBURY parametrisiert [6], und für die Kernabstände und den CNO-Winkel im Potentialminimum wurde wieder von den bisher besten *ab inito* -Werten ausgegangen, die ebenfalls von KOPUT auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) bestimmt wurden [8] und Tabelle 8.6 entnommen werden können. Auch hier wird mit $159\,\text{cm}^{-1}$ eine mäßige Barriere zur Linearität

Tabelle 8.6 Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) berechnete Geometrien von ClCNO als Funktion des ClCN-Winkels [8].

a(ClCN)	/deg	180.00 *	170.00 *	160.00 *	152.18	140.00 *
ρ	/rad	0.000 00	0.174 53	0.349 07	0.485 55	0.698 13
r(ClC)	/pm	163.77	163.96	164.53	165.23	166.82
r(CN)	/pm	116.10	116.28	116.83	117.47	118.76
r(NO)	/pm	121.04	120.95	120.68	120.40	119.89
a(CNO)	/deg	180.00	176.82	173.75	171.50	168.43
E/hc	/cm^{-1}	158.7	121.2	38.2	0.0	181.5

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

vorausgesagt, und für die Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wurde aus den in Tabelle 8.6 aufgeführten Werten abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta r(\mathrm{ClC})\,/\mathrm{pm} &= 6.253 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{CN})\,/\mathrm{pm} &= 5.455 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{NO})\,/\mathrm{pm} &= -2.350 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \ . \end{aligned} \tag{8.10}$$

Die Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate entsprechen damit tendenziell den für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO abgeleiteten, sind aber relativ zu den Kernabständen in der linearen Geometrie generell etwas größer.

Schließlich wurde wieder so vorgegangen, daß der ClC-Abstand im Potentialminimum zusammen mit den Parametern der Potentialfunktion $V_{\mathrm{eff}}(\rho)$ angepaßt wurde, der CN-Abstand und der NO-Abstand sowie der CNO-Winkel hingegen auf ihren jeweiligen *ab initio* -Werten festgehalten wurden. Wie gehabt wurde zusätzlich noch ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ für die in Gleichung (8.10) aufgeführten, aus den *ab initio* -Werten abgeleiteten Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ angepaßt, und wieder wurde in einem ergänzenden Durchlauf auch noch der CN-Abstand im Potentialminimum angepaßt.

In Tabelle 8.7 sind die aus beiden Durchläufen erhaltenen Konstanten zusammengefaßt. Auffallend

Tabelle 8.7 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO.

		Durchlauf I	Durchlauf II
ρ_{m}	/rad	0.501 03 (73)	0.501 41 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad^{-2}	0.094 52 (60)	0.094 37 (60)
c	/rad^{-2}	−0.050 8 (22)	−0.050 0 (22)
H	/cm^{-1}	166.86 (84)	166.73 (83)
r_{m}(ClC)	/pm	165.249 (26)	164.71 (15)
r_{m}(CN)	/pm	117.47 *	118.03 (15)
r_{m}(NO)	/pm	120.40 *	120.40 *
a_{m}(ClCN)	/deg	151.293 (42)	151.271 (42)
a_{m}(CNO)	/deg	171.50 *	171.50 *
ϕ		1.206 7 (70)	1.211 7 (71)
σ	/MHz	3.029	3.002

* Festgehalten. Siehe Text.

ist, daß die Standardabweichung diesmal mehr als doppelt so groß ist wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO. Da beim ClCNO auch Subzustände mit deutlich höheren Energien berücksichtigt wurden als beim BrCNO, ist dies vermutlich dadurch bedingt, daß die effektiven Potentialfunktionen bei höheren Energien weniger gut durch die Modellfunktion von BARROW *et al.* beschrieben werden können als bei niedrigeren Energien. Weiterhin fällt auf, daß die Standardabweichung bei zusätzlicher Anpassung des CN-Abstands im Potentialminimum diesmal doch signifikant abnimmt. Entsprechend sind verglichen mit der BrCN-Knickschwingung von BrCNO auch die Änderung des angepaßten ClC-Abstands und die Abweichung des angepaßten CN-Abstands von dessen *ab initio* -Wert sehr viel größer, wohingegen die Fehler der simultan angepaßten Kernabstände erheblich kleiner sind. Insgesamt deuten die letztgenannten Befunde darauf hin, daß beim ClCNO die *ab inito* -Werte der Kernabstände und des CNO-Winkels nicht ganz so gut mit den effektiven Werten übereinstimmen wie beim BrCNO. Um möglichst konsistent zu bleiben, soll jedoch auch hier für alle kommenden Betrachtungen immer von den mit festgehaltenem CN-Abstand erhaltenen Konstanten ausgegangen werden.

Unter dieser Voraussetzung findet man allerdings „zufällig“ eine sehr gute Übereinstimmung des ClC-Abstands im Potentialminimum mit dem *ab initio* -Wert, auch ist der ClCN-Winkel diesmal nur um 0.9° kleiner. Andererseits ist die mittlere Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ, mit dem ClCN-Winkel sogar um mehr als 20 % größer als berechnet. Die angepaßte Barriere zur Linearität wiederum stimmt mit 167 cm^{-1} nahezu perfekt mit der berechneten Barriere von 159 cm^{-1} überein, vor dem Hintergrund des im Zusammenhang mit der Barriere zur Linearität für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO Gesagten sollte diese Übereinstimmung aber keinesfalls überbewertet werden.

Eine Gegenüberstellung der für die XCN-Knickschwingungen von BrCNO und ClCNO erhaltenen Konstanten findet sich in Tabelle 8.8. Vergleicht man nun die skalierten Änderungen

Tabelle 8.8 Vergleich der für BrCNO und ClCNO mit festgehaltenem CN-Abstand angepaßten Parameter.

		BrCNO	ClCNO
ρ_m	/rad	0.478 74 (73)	0.501 03 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad^{-2}	0.081 16 (53)	0.094 52 (60)
c	/rad^{-2}	−0.043 8 (19)	−0.050 8 (22)
H	/cm^{-1}	130.82 (56)	166.86 (84)
r_m(XC)	/pm	180.548 (25)	165.249 (26)
r_m(CN)	/pm	117.32 *	117.47 *
r_m(NO)	/pm	120.37 *	120.40 *
a_m(XCN)	/deg	152.570 (42)	151.293 (42)
a_m(CNO)	/deg	173.04 *	171.50 *
y(XC)	/pm rad^{-2}	7.560 (61) **	7.545 (53) **
y(CN)	/pm rad^{-2}	5.498 (45) **	6.583 (46) **
y(NO)	/pm rad^{-2}	−2.350 (19) **	−2.836 (20) **
σ	/MHz	1.332	3.029

* Festgehalten. Siehe Text. ** Skaliert. Siehe Text.

der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ, mit dem XCN-Winkel anhand des Parameters y, der entsprechend Gleichung (8.9) und (8.10) gemäß

$$y = \frac{\Delta r}{\rho} \tag{8.11}$$

definiert ist, so bestätigen sich die bereits anhand der unskalierten *ab inito* -Werte getroffenen Aussagen: Qualitativ entsprechen sich die Änderungen für beide Moleküle, quantitativ sind die relativen Änderungen im Fall von ClCNO jedoch etwas ausgeprägter als im Fall von BrCNO. Auch die effektiven Potentialfunktionen für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO und für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO sind einander offenbar sehr ähnlich: Die harmonische Kraftkonstante $f_{\alpha\alpha}$ im Potentialminimum ist für die ClCN-Knickschwingung lediglich rund 15 % größer als für die BrCN-Knickschwingung, und die XCN-Winkel im Potentialminimum sind sogar nahezu identisch. Zudem ist die Barriere zur Linearität für die ClCN-Knickschwingung mit

Tabelle 8.9 Resultierende Termwerte und Reihenentwicklungskonstanten für die Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung.

	^{35}ClCNO			^{37}ClCNO		
	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\mathrm{srb}}$ /cm^{-1}	$B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /MHz	$D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /Hz	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\mathrm{srb}}$ /cm^{-1}	$B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /MHz	$D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ /Hz
Grund	63.2*	2 573.094	416	63.0*	2 511.752	398
$(\nu_5^1)^{1e}$	80.9	2 576.083	276	80.5	2 514.735	265
$(\nu_5^1)^{1f}$	80.9	2 586.973	365	80.5	2 525.168	349
$(2\nu_5^2)^{2e}$	119.2	2 591.628	283	118.6	2 529.801	272
$(2\nu_5^2)^{2f}$	119.2	2 591.628	264	118.6	2 529.801	254
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	172.0	2 601.839	262	171.1	2 539.766	251
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	236.0	2 611.870	255	234.8	2 549.560	244
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	309.2	2 621.664	251	307.7	2 559.125	240
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	390.3	2 631.225	249	388.4	2 568.463	238
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	478.4	2 640.569	248	476.1	2 577.590	237
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	572.5			569.8		
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	672.2			669.1		
$(2\nu_5^0)^{0e}$	184.6	2 566.011	170	183.9	2 504.744	165
$(3\nu_5^1)^{1e}$	231.9	2 579.475	162	230.9	2 518.018	156
$(3\nu_5^1)^{1f}$	231.9	2 591.039	219	230.9	2 529.090	210
$(4\nu_5^2)^{2e}$	292.3	2 599.210	258	290.8	2 537.188	245
$(4\nu_5^2)^{2f}$	292.3	2 599.210	197	290.8	2 537.188	189
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	362.5	2 611.231	226	360.6	2 548.932	216
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	440.8	2 622.232	227	438.5	2 559.679	217
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	526.2	2 632.582	229	523.5	2 569.792	219
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	618.0	2 642.467	232	614.8	2 579.449	222
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	715.3	2 651.995	234	711.7	2 588.758	224
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	817.8			813.8		
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	925.2			920.6		
$(4\nu_5^0)^{0e}$	323.1	2 585.656	-8	321.5	2 523.870	-5
$(5\nu_5^1)^{1e}$	400.1	2 592.960	80	398.1	2 531.186	79
$(5\nu_5^1)^{1f}$	400.1	2 606.778	120	398.1	2 544.408	116
$(6\nu_5^2)^{2e}$	480.6	2 612.559	335	478.1	2 550.212	314
$(6\nu_5^2)^{2f}$	480.6	2 612.559	129	478.1	2 550.212	125
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	566.5	2 624.103	218	563.5	2 561.498	207
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	657.8	2 634.858	218	654.3	2 572.011	208
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	754.2	2 645.041	221	750.2	2 581.962	211
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	855.6	2 654.786	224	851.1	2 591.486	214
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	961.6	2 664.181	228	956.5		
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	1 071.9			1 066.3		
$(6\nu_5^0)^{0e}$	497.6	2 606.618	−108	495.0	2 544.374	−95
$(7\nu_5^1)^{1e}$	591.4	2 608.888	28	588.3	2 546.775	30
$(7\nu_5^1)^{1f}$	591.4	2 625.379	67	588.3	2 562.553	67
$(8\nu_5^2)^{2e}$	686.7	2 627.957	525	683.1	2 565.251	488
$(8\nu_5^2)^{2f}$	686.7	2 627.956	74	683.1	2 565.251	73
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	785.2	2 638.455	240	780.9		
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	887.4	2 648.548	228	882.6		
$(11\nu_5^5)^{5e/f}$	993.4			988.0		
$(12\nu_5^6)^{6e/f}$	1 103.4			1 097.4		

* Auch hier sind alle Termwerte relativ zum Potentialminimum angegeben!

167 cm^{-1} nur 36 cm^{-1} höher als diejenige für die BrCN-Knickschwingung.

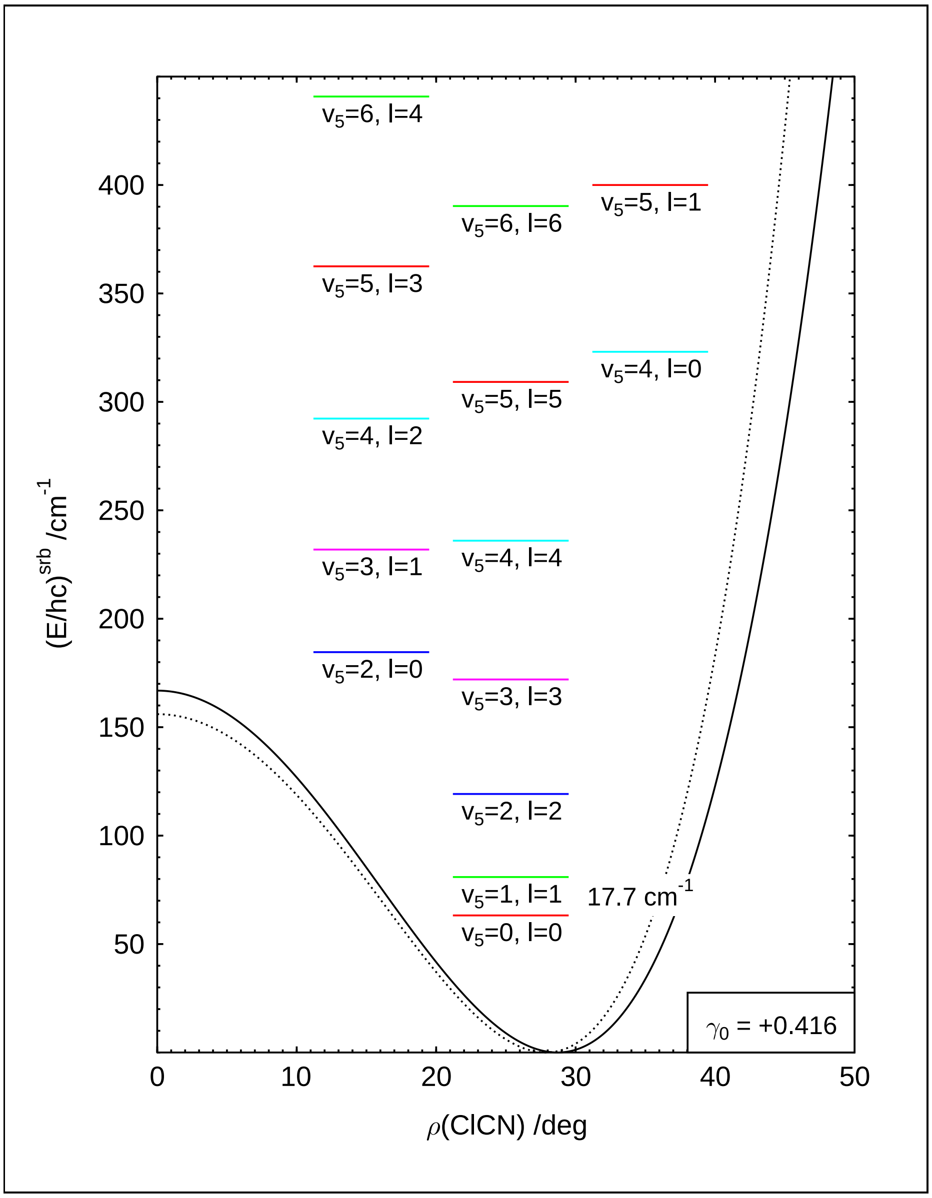

Abbildung 8.5 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare ClCN-Knickschwingung von ClCNO und resultierende Termwerte für ^{35}ClCNO. Die gepunktete Linie stellt wieder die von Koput berechnete Potentialfunktion dar [8], und auch hier folgt die Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls.

8.3.4 Das Termschema der ClCN-Knickschwingung

Damit bestätigt die Analyse der a-Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers auch für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO den erwarteten extrem anharmonischen Charakter, und wiederum ist die Barriere zur Linearität mit $167\,\mathrm{cm}^{-1}$ quantitativ deutlich höher als zunächst angenommen, ist ClCNO „gewinkelter“ als zunächst vermutet.

Die Termwerte der einzelnen Subzustände der ClCN-Knickschwingung, wie sie für die Isotopomere ^{35}ClCNO und ^{37}ClCNO aus der angepaßten Potentialfunktion, aus den in Durchlauf I angepaßten Parametern resultieren, sind in Tabelle 8.9 zusammengefaßt. Zusätzlich sind dort auch wieder Reihenentwicklungskonstanten $B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ und $D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ aufgeführt, die nach Gleichung (1.11) an die resultierenden Übergangsfrequenzen der a-Typ-Rotationsübergänge angepaßt wurden.

Vergleicht man diese Reihenentwicklungskonstanten wieder mit den der Analyse zugrundeliegenden experimentellen Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 7.4 und 7.6, so ist die Übereinstimmung für die Rotationskonstanten $B_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ nicht mehr ganz so gut wie bei der BrCN-Knickschwingung im BrCNO, vor allem sind aber die Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_{\mathrm{ps}}^{\mathrm{srb}}$ wieder systematisch zu klein.

Graphisch ist das Termschema bis $450\,\mathrm{cm}^{-1}$ oberhalb des Potentialminimums zusammen mit der effektiven Potentialfunktion in Abbildung 8.5 illustriert. Wieder entsprechen Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung, und wieder entspricht die Aufteilung in die verschiedenen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls mit einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung: Mit $k_a = l$ gehört der mittlere Stapel zum Grundzustand, der linke Stapel zum ersten angeregten Zustand und der rechte Stapel zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung.

Wie bereits anhand der Satellitenstrukturen in den a-Typ-Rotationsspektren vermutet, liegt das Termschema der ClCN-Knickschwingung im ClCNO gegenüber dem Termschema der BrCN-Knickschwingung im BrCNO nur wenig näher beim gewinkelten Grenzfall, und es bestätigt sich, daß eine lediglich etwas höhere Barriere zur Linearität weitgehend durch die etwas geringere reduzierte Masse kompensiert wird, daß die Termwerte der einzelnen Subzustände mithin annähernd proportional zu höheren Energien hin verschoben werden. Quantitativ findet man einen um rund 0.05 größeren Quasilinearitätsparameter γ_0 von $+0.417$. Sowohl BrCNO als auch ClCNO sind damit auf der quadratischen Skala in Abbildung 1.1 etwa in der Mitte zwischen OC_3O und CH_2 einzuordnen.

8.4 Literaturverzeichnis

[1] 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).

[2] B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, and F. Winther, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deuterofulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).

[3] 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).

[4] F. Stroh, M. Winnewisser, and B. P. Winnewisser, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of Isocyanogen, CNCN: Rovibrational Analysis of the ν_4, ν_5, and $\nu_4 + \nu_5$ Band Systems and the Fermi Dyad ν_3 and $2\nu_4$**, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 435–457 (1993).

[5] S. C. Ross, **OCCCS, NCNCS, NCNCO, and NCNNN as Semirigid Benders**, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 48–79 (1988).

[6] T. Barrow, R. N. Dixon, and G. Duxbury, **The Renner Effect in a Bent Triatomic Molecule executing a Large Amplitude Bending Vibration**, *Mol. Phys.* **27**, 1217–1234 (1974).

[7] J. Koput, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and XCN Bending Energy Levels of Halofulminates: BrCNO**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).

[8] J. Koput, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and *X*CN Bending Energy Levels of Halofulminates: ClCNO**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).

[9] P. R. Bunker, **Carbon Suboxide as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 422–437 (1980).

[10] J. Koput, *persönliche Mitteilung* (1998).