Kapitel 9

Spektroskopische Untersuchungen am Cyanofulminat

Indem die Substitution des Wasserstoff-Atoms in der Knallsäure HCNO durch einen π-Donor wie das Brom-Atom oder das Chlor-Atom ganz offenbar zu einer drastisch erhöhten Barriere zur Linearität führt, stand zu vermuten, daß die Substitution durch einen π-Akzeptor wie die Cyano-Gruppe einen gegenteiligen Effekt haben sollte, daß also Cyanofulminat NCCNO deutlich „linearer“ sein sollte. Diese Vermutung war zwar durch zwei kurz zuvor veröffentlichte Arbeiten über das hochaufgelöste Infrarot-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot und das Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von NCCNO im gepulsten Strahl ansatzweise bestätigt worden, ohne daß jedoch wirklich zuverlässige Informationen über die tiefliegende, potentiell quasilineare CCN-Knickschwingung zur Verfügung standen. Dies war Grund genug, auch das a-Typ-Rotationsspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur mit dem bereits hinlänglich bekannten experimentellen Aufbau im Millimeterwellen-Bereich zu untersuchen. Anschließend konnte auch ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum des Bandensystems der CCN-Knickschwingung im fernen Infrarot aufgenommen werden. Zur präziseren Bestimmung der Termwerte wurde das a-Typ-Rotationsspektrum von NCCNO mit dem *FASSST*-Aufbau in Columbus zusätzlich auch im Submillimeterwellen-Bereich aufgezeichnet.

Nachdem zunächst nochmals etwas detaillierter auf die vorangegangenen niedrigauflösenden Arbeiten und die bereits angesprochenen hochauflösenden Arbeiten eingangen wird, sollen anschließend die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten 3,4-Dicyanofuroxans $(NCCNO)_2$ und die Aufzeichnung der Spektren beschrieben werden. Danach werden wieder die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse der Spektren behandelt.

9.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Obwohl Cyanofulminat NCCNO nicht nur „linearer“ sein sollte als die Knallsäure HCNO und vor allem als Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO, sondern nicht zuletzt auch erheblich stabiler, konnte es doch wie die beiden letztgenannten Moleküle und ganz im Gegensatz zum Difulmin ONCCNO erst vor kaum mehr als zehn Jahren mit Hilfe der Matrixisolations-Technik direkt nachgewiesen werden.

9.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat

Nach der bereits mehrfach angesprochenen Arbeit von MAIER und TELES, in der NCCNO mittels niedrigauflösender Infrarot-Spektroskopie in einer Argon-Matrix bei 10 K charakterisiert worden war [1, 2], begann die spektroskopische Untersuchung von NCCNO in der Gasphase mit einer Arbeit von PASINSZKI und WESTWOOD aus dem Jahr 1995 [3], der ein Jahr später eine ausführlichere, ergänzende Arbeit folgte [4].

Da im Photoelektronen-Spektrum innerhalb des instrumentellen Auflösungsvermögens keinerlei Aufspaltung der im linearen Molekül zweifach entarteten π-Orbitale beobachtet werden konnte, wurde von den Autoren auch das niedrigaufgelöste Infrarot-Spektrum als das Infrarot-Spektrum eines linearen Moleküls interpretiert, wenngleich die Möglichkeit quasilinearen Verhaltens ausdrücklich offengelassen wurde [3]. Anders als im Fall von BrCNO und ClCNO konnten neben den Bandensystemen der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung auch das Bandensystem der CNO-Knickschwingung um $511\,\mathrm{cm}^{-1}$ identifiziert werden, wobei diese Zuordnung durch spätere Untersuchungen allerdings wieder in Frage gestellt wurde [5]. Bestätigt werden konnte hingegen die Zuordnung der Bandensysteme der NCC-Knickschwingung um $409\,\mathrm{cm}^{-1}$ und der CC-Streckschwingung um $722\,\mathrm{cm}^{-1}$. Einschließlich des bereits in der Matrix beobachteten Bandensystems der NC-Streckschwingung um $2192\,\mathrm{cm}^{-1}$ ergaben sich damit die in Tabelle 9.1 aufgeführten Bandenlagen. Die sehr komplexen, nur ansatzweise aufgelösten

Tabelle 9.1 Fundamentalübergänge der Normalschwingungen von NCCNO im Gasphasen-Spektrum ([3]) und im Matrix-Spektrum ([1]).

Zuordnung		Gasphase	Matrix
ν_1	$\nu(\mathrm{CNO})_{\mathrm{as}}$	$2328\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2356\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_2	$\nu(\mathrm{NC})$	$2192\,\mathrm{cm}^{-1}$	$2192\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_3	$\nu(\mathrm{CNO})_{\mathrm{s}}$	$1442\,\mathrm{cm}^{-1}$	$1445\,\mathrm{cm}^{-1}$
ν_4	$\nu(\mathrm{CC})$	$722\,\mathrm{cm}^{-1}$	
ν_5	$\delta(\mathrm{CNO})$	*511cm^{-1}*	
ν_6	$\delta(\mathrm{NCC})$	$409\,\mathrm{cm}^{-1}$	
ν_7	$\delta(\mathrm{CCN})$		

Strukturen einiger Bandensysteme wurden als Anzeichen für eine verhältnismäßig tiefliegende CCN-Knickschwingung gewertet, deren thermische Anregung zu einer Reihe intensiver heißer Banden führt [3].

Diese Befunde konnten durch eine Reihe von *ab initio* -Berechnungen bestätigt werden [3, 4]: Mit dem POPLEschen Basissatz 6-31G* wurde auf MP3-Niveau, auf QCISD-Niveau und auf QCISD(T)-Niveau übereinstimmend eine lineare Gleichgewichtsgeometrie ohne Barriere zur Linearität erhalten, wobei die parallel berechneten harmonischen Wellenzahlen zum Teil erstaunlich gut mit den experimentell gefundenen Bandenlagen übereinstimmten. Für die harmonische Wellenzahl der CCN-Knickschwingung wurde auf QCISD-Niveau ein Wert von $94\,\mathrm{cm}^{-1}$, auf QCISD(T)-Niveau hingegen ein merklich geringerer Wert von $54\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt. Einschränkend muß jedoch hinzugefügt werden, daß gerade im letzten Fall ein vergleichsweise anharmonisches Knickschwingungspotential mit einem erheblichen quartischen Anteil berechnet wurde.

9.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat

In Ergänzung zu dem niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum von PASINSZKI und WESTWOOD wurde in der Arbeitsgruppe von BERNATH auch ein hochaufgelöstes Infrarot-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot zwischen 200 und 4000 cm^{-1} aufgenommen [5]. Aufgrund der erwartet hohen Liniendichte konnte dieses Spektrum jedoch bisher nur teilweise analysiert werden: Neben der Fundamentalbande der CC-Streckschwingung ν_4 um 715 cm^{-1} und der Fundamentalbande der NCC-Knickschwingung ν_6 um 404 cm^{-1} konnte zunächst lediglich die Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$ um 490 cm^{-1} identifiziert werden. Letztere war wie oben bereits angesprochen ursprünglich der Fundamentalbande der CNO-Knickschwingung ν_5 zugeordnet worden; das Fehlen eines Q-Zweiges schloß diese Zuordnung jedoch definitiv aus. Dafür wurde jetzt eine Bande um 826 cm^{-1} der Kombinationsbande $\nu_5 + \nu_6$ zugeordnet. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 9.2 zusammengefaßt. Aus den Kombinationsbanden wurde für die

Tabelle 9.2 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_4, $\nu_5 + \nu_6$, ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ von NCCNO. Sämtliche Werte entnommen aus [5].

	ν_c /cm^{-1}	B /cm^{-1}	D /10^{-9}cm^{-1}	q /10^{-6}cm^{-1}	q_D /10^{-12}cm^{-1}
Grund	0.0	0.077 085 54 (34)	4.570 (30)		
ν_4 (σ)	714.753 941 (57)	0.077 024 82 (35)	4.583 (30)		
$\nu_5 + \nu_6$ (σ)	826.291 859 (79)	0.077 270 47 (35)	4.208 (31)		
ν_6 (π)	403.925 967 (61)	0.077 214 63 (35)	4.504 (30)	0.314 77 (52)	0.258 (88)
$\nu_6 + \nu_7$ (σ)	490.123 622 (70)	0.077 619 02 (35)	2.643 (32)		

CNO-Knickschwingung ν_5 ein Termwert von 422 cm^{-1} abgeleitet, für die CCN-Knickschwingung ν_7 ein Termwert von 86 cm^{-1}.

Etwa gleichzeitig wurde in der Arbeitsgruppe von GERRY ein Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von NCCNO im gepulsten Strahl aufgezeichnet [6]. Jeweils im Schwingungsgrundzustand konnten hierbei neben a-Typ-Rotationsübergängen des Hauptisotopomers zusätzlich a-Typ-Rotationsübergänge der Isotopomere ^{15}NCCNO, N^{13}CCNO, NCC^{15}NO und NCCN^{18}O beobachtet werden, woraus die in Tabelle 9.3 angegebenen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt wurden. Auf der Grundlage der gezeigten Rotationskonstanten wur-

Tabelle 9.3 Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener Isotopomere. Sämtliche Werte entnommen aus [6].

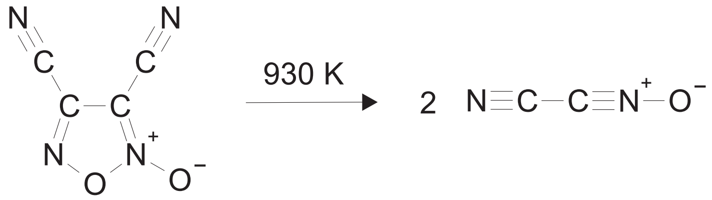
	B /MHz	D /kHz	I_0 /uÅ^2
NCCNO	2 310.997 796 (59)	0.149 3(17)	218.684 4
^{15}NCCNO	2 245.150 80 (13)	0.137 4 (57)	225.098 1
N^{13}CCNO	2 290.862 681 (70)	0.134 1(22)	220.606 4
NCC^{15}NO	2 297.896 35 (12)	0.132 0(49)	219.931 2
NCCN^{18}O	2 205.346 1 (2)	0.120 (11)	229.160 9

de nach der Isotopensubstitutionsmethode von COSTAIN eine sogenannte r_s-Struktur bestimmt, wobei die Position des zentralen Kohlenstoff-Atoms aus der Schwerpunktsbedingung abgeleitet werden mußte. Im Modell eines linearen Moleküls wurden ein NC-Abstand von 1.1606 Å, ein CC-Abstand von 1.3633 Å, ein CN-Abstand von 1.1574 Å und ein NO-Abstand von 1.1933 Å erhalten, relativ „normale“ Werte also, die von den Autoren als ein starkes Indiz, wenn auch nicht als ein ultimativer Beweis für eine tatsächlich lineare Gleichgewichtsgeometrie gewertet wurden [6].

Zusammenfassend bleibt also festzuhalten, daß die besprochenen hochauflösenden Untersuchungen die bereits zuvor von PASINSZKI und WESTWOOD auf der Grundlage ihrer niedrigauflösenden Untersuchungen formulierte Beschreibung von NCCNO als lineares Molekül unterstützten, ohne daß jedoch ein endgültiger Beweis hierfür erbracht werden konnte. Insbesondere blieb die Möglichkeit einer leicht quasilinearen CCN-Knickschwingung weiterhin offen. In diesem Zusammenhang sei nochmals daran erinnert, daß dies nicht zwangsläufig im Widerspruch zu einer linearen Gleichgewichtsgeometrie steht.

9.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

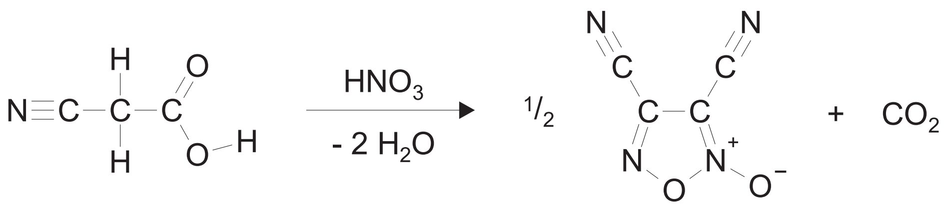
Anders als MAIER und TELES, die Cyanofulminat NCCNO durch Gasphasenpyrolyse von Chlorcyanformoxim Cl(NC)CNOH dargestellt hatten [1, 2], verwendeten PASINSZKI und WESTWOOD das Dimer von Cyanofulminat, 3,4-Dicyanofuroxan $(NCCNO)_2$ als Pyrolysevorläufer [3, 4], wodurch eine wesentlich „sauberere“ Pyrolyse mit nur geringen Mengen an Nebenprodukten erzielt werden konnte:



Dieser Methode wurde daher auch für sämtliche Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation der Vorzug gegeben. Bevor jedoch konkret auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird, soll zuvor wiederum die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Oxidation von Cyanoessigsäure mit rauchender Salpetersäure beschrieben werden. Aus einer Reihe von Präparationen nach teilweise geringfügig modifizierten Verfahren ist wieder exemplarisch die zuletzt durchgeführte herausgegriffen.

9.2.1 Darstellung von 3,4-Dicyanofuroxan

In Anlehnung an die Vorschrift von PARKER *et al.* [7] wurden im Argon-Gegenstrom 100 ml Trifluoressigsäure in einen ausgeheizten Dreihalskolben eingebracht und anschließend auf rund 40 °C erwärmt. Weiterhin im Argon-Gegenstrom wurden unter Rühren 34.0 g (400 mmol) Cyanoessigsäure zugesetzt und aufgelöst. Zu der gerührten Lösung wurde zunächst 1 ml von insgesamt 20.8 ml (500 mmol) rauchender Salpetersäure zugetropft, danach als Katalysator 1 ml rauchende Schwefelsäure (30 % SO_3) zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde nun die restliche Salpetersäure zugetropft, wobei die Temperatur durch leichtes Heizen immer um 40 °C gehalten wurde. Nach etwa 1 h wurde hierbei nochmals etwas Schwefelsäure zugegeben.



Nach beendeter Zugabe der Salpetersäure wurde die nunmehr gelb bis orange gefärbte Lösung noch rund 30 min nachgerührt, danach auf 0 °C abgekühlt und auf 400 g nasses Eis geschüttet. Die erhaltene Lösung wurde dreimal mit jeweils 40 ml Dichlormethan geschüttelt und die vereinigten Extrakte wieder dreimal mit jeweils 40 ml Eiswasser gewaschen. Anschließend wurde die gelb gefärbte Lösung mit Natriumsulfat über Nacht bei rund −30 °C getrocknet und das Trockenmittel am nächsten Morgen abfiltriert.

Die aus zwei Präparationen nach obigem Muster erhaltenen Lösungen wurden vereinigt und das Lösungsmittel Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 60 °C weitgehend abdestilliert, der noch flüssige Rückstand in einen kleineren Kolben überführt und über Eis gekühlt. Reste Dichlormethan wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt, woraufhin eine feste, gelb gefärbte Substanz zurückblieb. Zur Reinigung wurde diese auf Raumtemperatur erwärmt und mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit gerührt. Danach wurde das Gemisch wieder auf Eistemperatur abgekühlt und der ausgefallene, nur noch schwach gelblich gefärbte Feststoff abgesaugt. Auf diese Weise konnten in 62.5 %iger Ausbeute 17.0 g (125 mmol) Dicyanofuroxan erhalten werden.

9.3 Aufzeichnung des MMW-Spektrums von NCCNO

Nach den Erfahrungen mit den Halogenfulminaten stellte die Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums von Cyanofulminat NCCNO bei Raumtemperatur den aus experimenteller Sicht sicherlich erfolgversprechendsten Weg zur Charakterisierung der tiefliegenden CCN-Knickschwingung in Hinblick auf mögliche Quasilinearität dar. Wie bereits im Fall der Halogenfulminate soll auch hier vorwiegend der „chemische“ Aspekt des Experiments behandelt werden, da der „physikalische“ Aspekt schon in Kapitel 4 eingehend dargelegt worden ist.

9.3.1 Konzeption des Experiments

An der grundsätzlichen Konzeption des Experiments wurde gegenüber den Untersuchungen der Halogenfulminate keine Veränderung mehr vorgenommen, da die Synthese der Probe trotz eines anderen Typus von Vorläufer doch wieder unter ganz ähnlichen Bedingungen erfolgen mußte. Zu erwähnen ist lediglich, daß wieder für sämtliche Messungen der längere, geschlossene Röhrenofen verwendet wurde.

9.3.2 Durchführung der Messungen

Obwohl Cyanofulminat NCCNO nach allen bisherigen Erkenntnissen deutlich stabiler sein sollte als Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO, so wurde dennoch in der bewährten Weise auch diesmal bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System gearbeitet, zumal der Vorläufer sehr viel leichter zugänglich, der Verbrauch an Vorläufer hingegen deutlich geringer war. Der Vorläufer selbst wurde wieder bei Raumtemperatur gehalten, der Druck am Zellenausgang mit dem Young-Hahn auf rund $0.8 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt. Die größte Ausbeute an NCCNO konnte bei einer Pyrolysetemperatur von 660 °C erhalten werden, was trotz der sehr unterschiedlichen Vorläufer genau mit der für BrCNO gefundenen Temperatur übereinstimmt. Nebenprodukte konnten im Millimeterwellen-Spektrum keine festgestellt werden, weder im Frequenzbereich zwischen 52 und 119 GHz noch im Frequenzbereich zwischen 159 und 179 GHz oder im Frequenzbereich zwischen 210 und 230 GHz. Vorsorglich wurde auch hier das Pyrolyserohr regelmäßig nach der in Kapitel 6 beschriebenen Prozedur gereinigt, wenngleich trotz eines deutlichen Rußbelags keine signifikanten Vergiftungserscheinungen festgestellt werden konnten.

9.4 Qualitative Interpretation des MMW-Spektrums

Die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Cyanofulminat NCCNO erfolgte wie in Kapitel 4 dargelegt weitgehend parallel zur Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Chlorfulminat ClCNO und erstreckte sich damit insgesamt ebenfalls über mehr als ein ganzes Jahr. Anders als bei den Halogenfulminaten konnte jedoch bereits nach den ersten Messungen eine sichere und definitive Zuordnung der beobachteten Übergänge getroffen werden.

9.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Die zunächst wieder mit dem AM-MSP 2 zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichneten Spektren von NCCNO waren wie in Abbildung 9.1 gezeigt noch einmal deutlich intensiver als diejenigen von ClCNO, obwohl das permanente Dipolmoment μ, die Komponente μ_a des Dipolmoments in Richtung der a-Achse nach den Rechnungen von PASINSZKI und WESTWOOD etwa drei- bis viermal kleiner sein sollte [4, 8]. Hierin spiegelt sich noch einmal sehr eindrücklich die weitaus größere Stabilität von NCCNO gegenüber ClCNO wieder. Hinzu kommt, daß beim ClCNO durch die extrem anharmonische ClCN-Knickschwingung etliche Subzustände thermisch stark populiert sind; wie Abbildung 9.1 und vor allem Abbildung 7.1 zu entnehmen, findet man mehrere annähernd gleich intensive Vibrationssatelliten. Demhingegen nimmt beim NCCNO die Intensität der Vibrationssatelliten vergleichsweise deutlich und sehr systematisch ab. Auch ansonsten entspricht das a-Typ-Rotationsspektrum von NCCNO weitgehend dem Rotationsspektrum eines linearen Moleküls mit einer tiefliegenden, aber harmonischen Knickschwingung, wie es bereits in Abschnitt 3.3.2 besprochen worden ist.

Auf dieser Grundlage war es nun relativ einfach, die intensivsten a-Typ-Rotationsübergänge von NCCNO dem Grundzustand und den einzelnen Subzuständen von angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung zuzuordnen. Aufbauend auf der Arbeit von BRUPBACHER *et al.* [6] konnten zudem auch a-Typ-Rotationsübergänge der Isotopomere ^{15}NCCNO, N^{13}CCNO, NCC^{15}NO und NCCN^{18}O im Grundzustand und im ersten, teilweise auch im zweiten angeregten Zustand der tiefliegenden CCN-Knickschwingung identifiziert werden.

9.4.2 NCCNO als leicht quasilineares Molekül

Die für das Hauptisotopomer getroffene Zuordnung ist in dem Spektrum in Abbildung 9.2 sowie in dem FORTRAT-Diagramm in Abbildung 9.3 illustriert. In beiden Abbildungen ist wieder die Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung ν_7 verwendet, erfolgt die Indizierung der einzelnen Subzustände in der Form $v_7^{|l_7|}$. Auch die Farbgebung der Serien in Abbildung 9.3 entspricht wieder der Terminologie eines linearen Moleküls, wohingegen die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_7|$ der

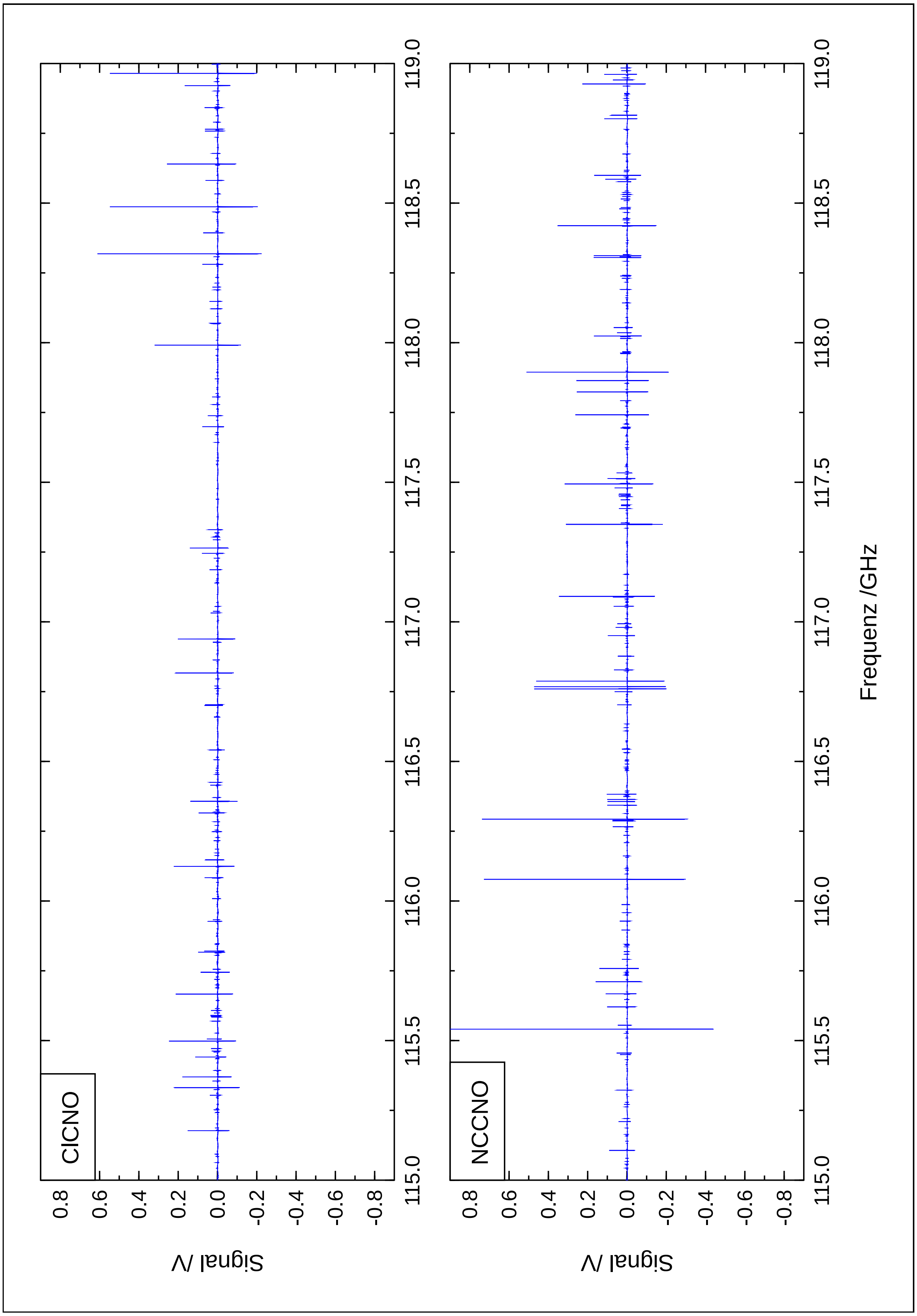


Abbildung 9.1 Übersichtsspektren von ClCNO und NCCNO zwischen 115 und 119 GHz. Die gezeigten Spektren wurden wieder unter nahezu identischen Bedingungen aufgezeichnet.

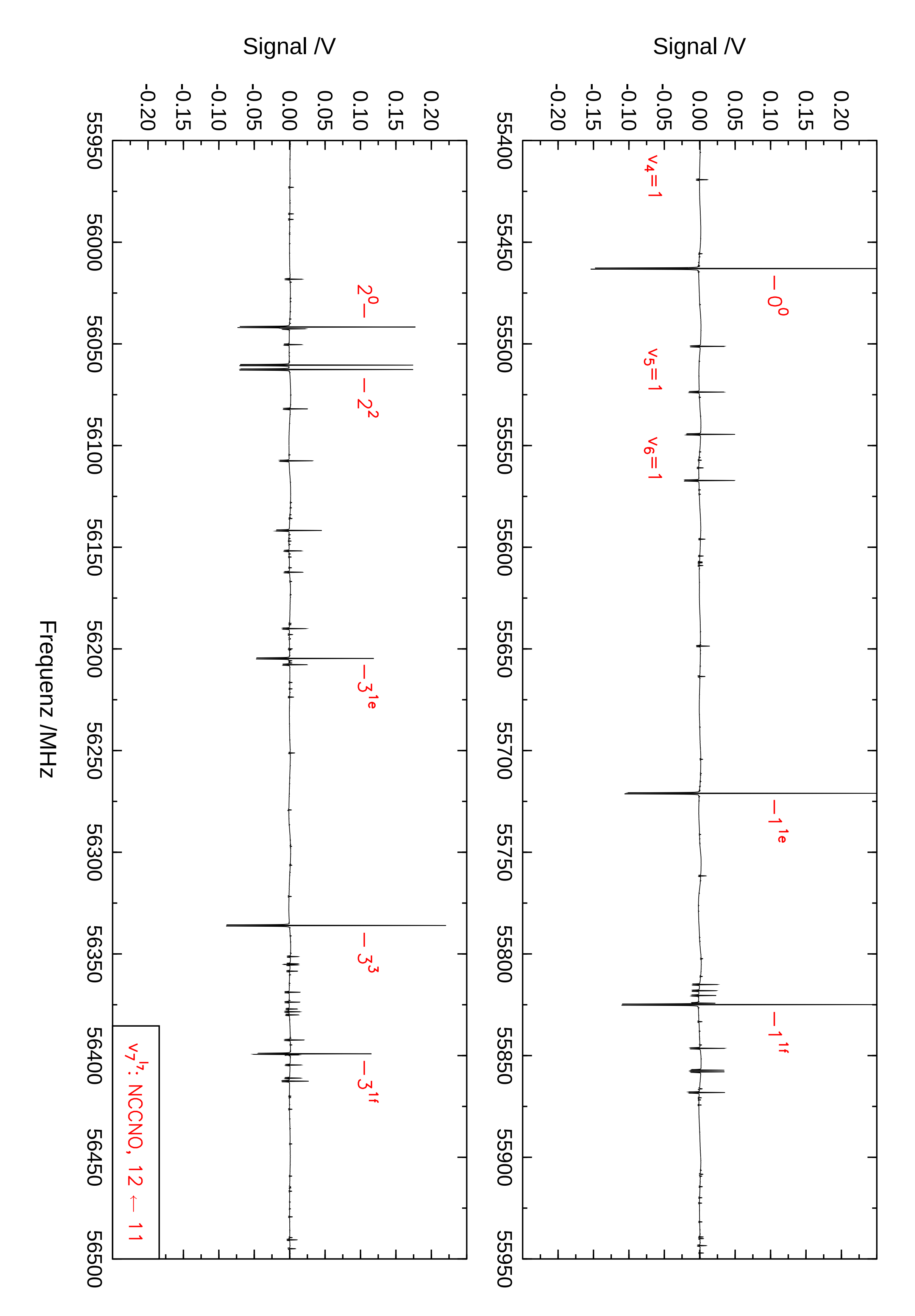


Abbildung 9.2 Übersichtsspektrum von NCCNO um 55.95 GHz. Die zugeordneten a-Typ-Rotationsübergänge sind rot markiert, wobei neben angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 auch die ersten angeregten Zustände der NCC-Knickschwingung ν_6, der CNO-Knickschwingung ν_5 und der CC-Streckschwingung ν_4 berücksichtigt sind.

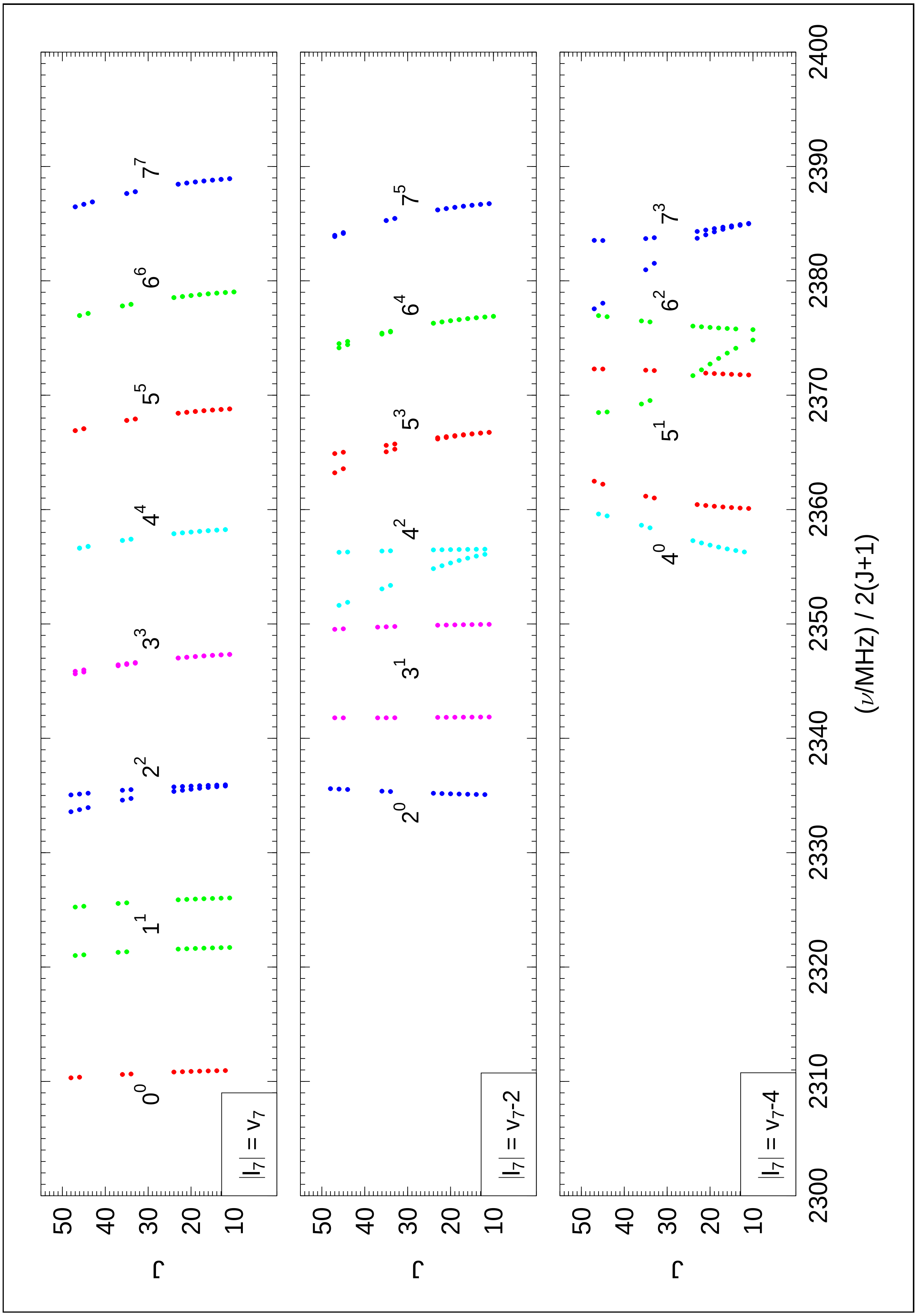


Abbildung 9.3 Fortrat-Diagramm von NCCNO in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung. Wie gehabt bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_7 einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

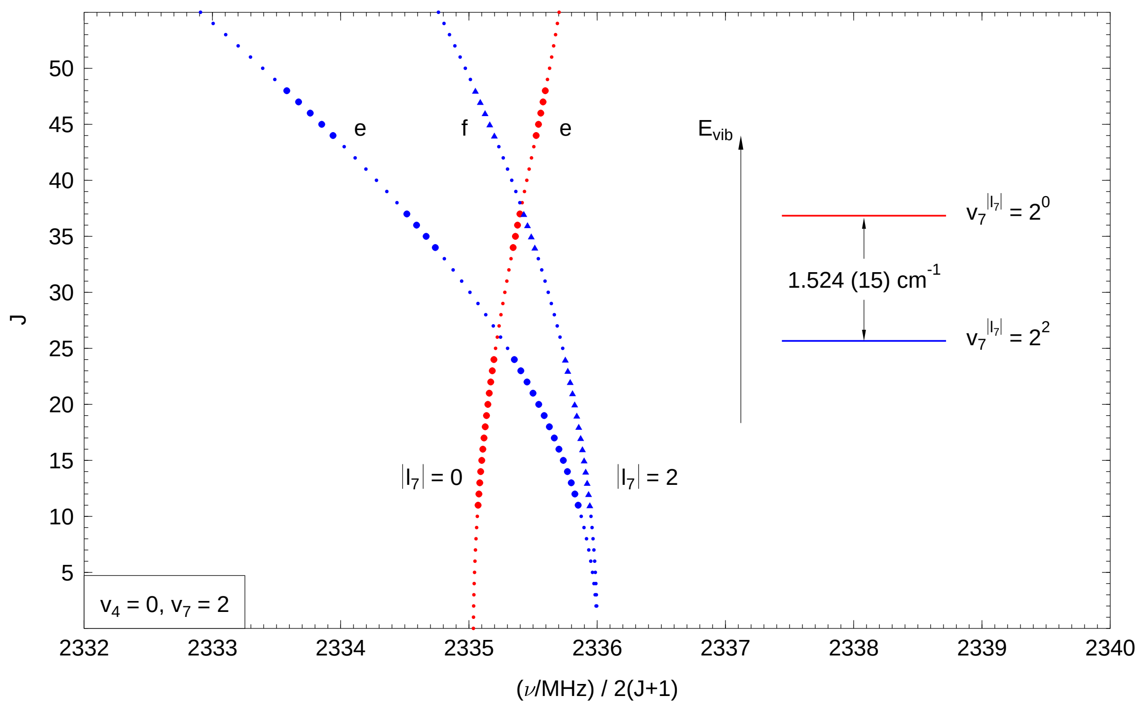


Abbildung 9.4 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung. Die Farben der Serien orientieren sich hier nicht mehr an der Quantenzahl v_7, sondern am Betrag der Quantenzahl k, am Betrag der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls folgt: Das obere Diagramm gehört zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung.

Insbesondere ein Vergleich des in Abbildung 9.3 gezeigten FORTRAT-Diagramms von NCCNO in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung mit dem vorne in Abbildung 3.3 dargestellten FORTRAT-Diagramm von OC_3S in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCC-Knickschwingung bestätigt zunächst, daß sich die tiefliegende CCN-Knickschwingung im NCCNO in der Tat weitgehend wie eine tiefliegende, aber harmonische Knickschwingung in einem linearen Molekül verhält. Bei näherem Hinsehen zeigen sich jedoch einige leichte, aber signifikante Abweichungen: So sind die spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen eines Vibrationszustands immer noch relativ stark vom Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses abhängig, ist etwa die gemittelte spektroskopische Rotationskonstante für die Subzustände $(3\nu_7^1)^{1e/f}$ doch deutlich kleiner als die spektroskopische Rotationskonstante für die Subzustände $(3\nu_7^3)^{3e/f}$. Betrachtet man nun zum Beispiel den zweiten angeregten Zustand anhand von Abbildung 9.4 etwas genauer, so fällt noch eine weitere Besonderheit auf: Durch die notwendige Resonanz zwischen den Niveaus der Subzustände $(2\nu_7^0)^{0e}$ und $(2\nu_7^2)^{2e}$ wird die Serie des Subzustands $(2\nu_7^0)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, die Serie des Subzustands $(2\nu_7^2)^{2e}$ mithin nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen. Hieraus folgt zwingend, daß der Termwert der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ *kleiner* ist als der Termwert des Subzustands $(2\nu_7^0)^{0e}$, und Entsprechendes gilt auch für höher angeregte Zustände der tiefliegenden CCN-Knickschwingung von NCCNO. Wie aus Abbildung 1.1 hervorgeht, deutet das aber eindeutig darauf hin, daß es sich hierbei

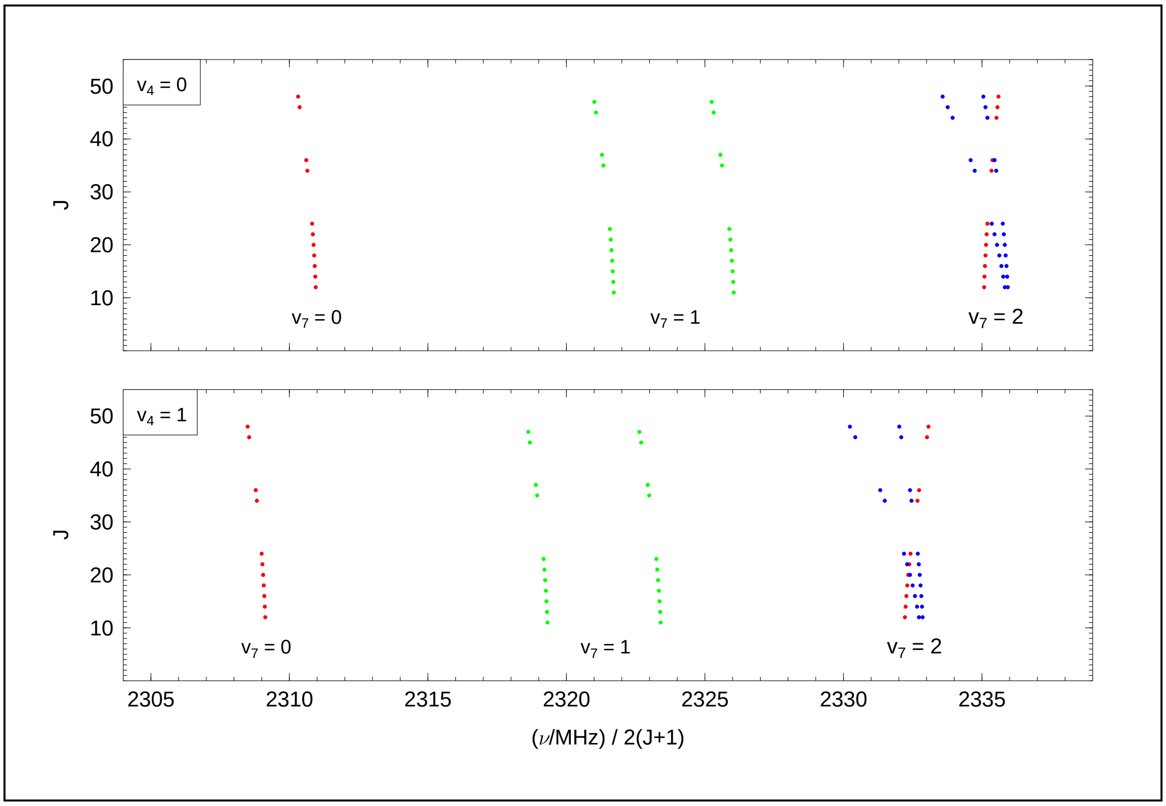


Abbildung 9.5 Fortrat-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $n\nu_7$ (oben) und $\nu_4 + n\nu_7$ (unten). Wie bereits in Abbildung 9.4 sind Übergänge mit $k = 0$ rot eingetragen, Übergänge mit $|k| = 1$ grün und Übergänge mit $|k| = 2$ blau.

nicht um die tiefliegende, aber harmonische Knickschwingung eines linearen Molekül handeln kann, sondern vielmehr um eine noch merklich anharmonische Knickschwingung handeln muß, die NCCNO zu einem immer noch leicht quasilinearen Molekül macht. Berücksichtigt man die oben besprochenen Ergebnisse der Arbeiten der zurückliegenden Jahre, so steht zu vermuten, daß die effektive Potentialfunktion zwar ein Minimum in der linearen Geometrie aufweist, jedoch durch einen starken quartischen Beitrag noch deutlich anharmonisch und in der Umgebung des Minimums vergleichsweise flach ist.

9.4.3 Kombinationszustände von Streck- und Knickschwingungen

Neben den bisher angesprochenen a-Typ-Rotationsübergängen von NCCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 konnten ausgehend von der oben besprochenen Arbeit von Guo *et al.* [5] auch a-Typ-Rotationsübergänge im ersten angeregten Zustand der CC-Streckschwingung ν_4 sowie in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4 + \nu_7$ und $\nu_4 + 2\nu_7$ identifiziert werden. Erwartungsgemäß sind die in Abbildung 9.5 gegenübergestellten Satellitenstrukturen einander sehr ähnlich; bei einem gegebenen Anregungszustand der CCN-Knickschwingung ν_7 werden die korrespondierenden Serien durch die zusätzliche Anregung der CC-Streckschwingung ν_4 systematisch zu 3 bis 4 MHz kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen verschoben. Die Anregung der CC-Streckschwingung führt demnach im Mittel zu einer geringfügigen Dehnung des Moleküls.

Bei näherem Hinsehen zeigt sich für den Zustand $\nu_4 + 2\nu_7$ wieder die gleiche Anomalie, die bereits

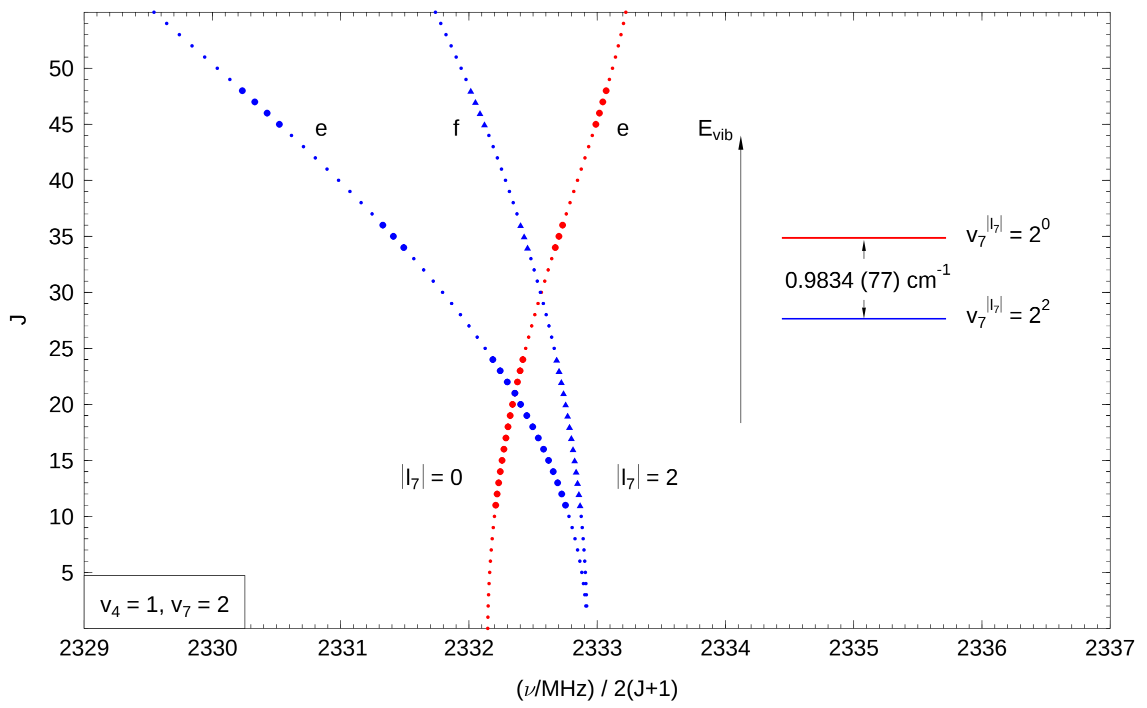


Abbildung 9.6 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung bei zusätzlicher Anregung der CC-Streckschwingung. Die Farben der Serien orientieren sich auch hier am Betrag der Quantenzahl k, der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

für den Zustand $2\nu_7$ beobachtet wurde: Wie in Abbildung 9.6 gezeigt, ist auch hier die Serie des Subzustands $(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, die Serie des Subzustands $(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e}$ entsprechend nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen, und damit ist auch hier der Termwert der Subzustände $(\nu_4+2\nu_7^2)^{2e/f}$ kleiner als der Termwert des Subzustands $(\nu_4+2\nu_7^0)^{0e}$. Quantitativ findet man eine doch merklich stärkere Krümmung als für die Serien der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e}$ und $(2\nu_7^0)^{0e}$, woraus zwingend folgt, daß die Termwerte jetzt näher beisammen liegen als die Termwerte der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(2\nu_7^0)^{0e}$. Eine erste Analyse der Daten mit einem effektiven Hamilton-Operator für ein lineares Molekül erbrachte für die Termwerte der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(2\nu_7^2)^{0e}$ eine Differenz von $1.524\,(15)\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die Termwerte der Subzustände $(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$ hingegen nur noch eine Differenz von $0.983\,4\,(77)\,\mathrm{cm}^{-1}$. Ganz offensichtlich resultiert also die Anregung der CC-Streckschwingung nicht nur in einer geringfügigen Dehnung des Moleküls, sondern auch in einer deutlich harmonischeren effektiven Potentialfunktion für die CCN-Knickschwingung.

Abschließend konnten auch a-Typ-Rotationsübergänge von NCCNO in den ersten angeregten Zuständen der NCC-Knickschwingung ν_6 und der CNO-Knickschwingung ν_5 sowie in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_6 + \nu_7$ und $\nu_5 + \nu_7$ zugeordnet werden, und wieder zeigte sich eine Satellitenstruktur, die weitgehend derjenigen eines linearen Moleküls gleicht. Zur Illustration sei hier auf die FORTRAT-Diagramme in Abbildung 9.7 verwiesen. Die sehr ähnliche l-Typ-Aufspaltung für die ersten angereten Zustände beider Knickschwingungen deutet noch einmal darauf hin, daß die harmonischen Wellenzahlen sehr ähnlich sind. Gesicherte Aussagen über den Einfluß dieser Knickschwingungen auf die tiefliegende CCN-Knickschwingung ν_7 lassen hingegen anhand einfacher qualitativer Betrachtungen nicht mehr treffen.

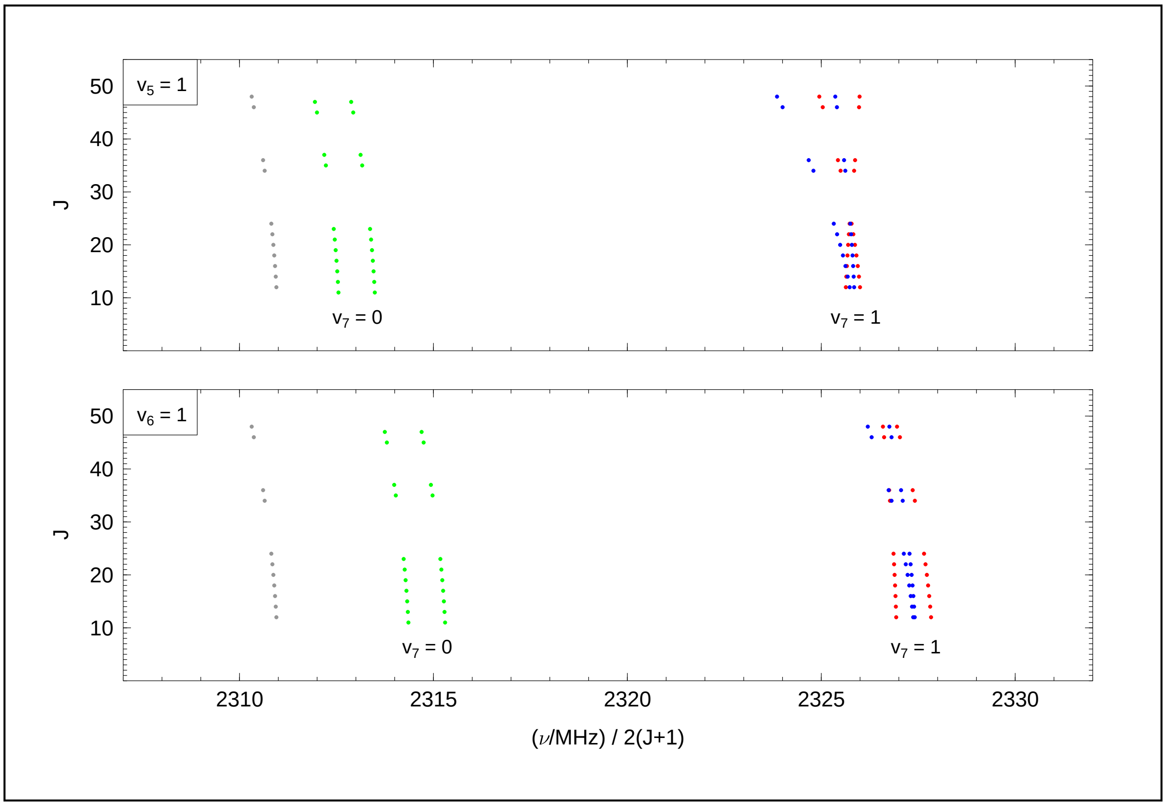


Abbildung 9.7 Fortrat-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $\nu_5 + n\nu_7$ (oben) und $\nu_6 + n\nu_7$ (unten). Übergänge mit $k = 0$ sind wieder rot eingetragen, Übergänge mit $|k| = 1$ grün und Übergänge mit $|k| = 2$ blau. Die grau eingezeichnete Serie gehört zum Schwingungsgrundzustand.

9.5 Aufnahme des FIR-Spektrums von NCCNO um 90 cm^{-1}

Nachdem durch die Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums von Cyanofulminat NCCNO im Millimeterwellen-Bereich anhand der Vibrationsatelliten ein leicht quasilineares Verhalten der tiefliegenden CCN-Knickschwingung festgestellt werden konnte, sollte im nächsten Schritt versucht werden, mit dem in Gießen vorhandenen FTIR-Spektrometer auch ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum des Bandensystems dieser Knickschwingung im fernen Infrarot um 90 cm^{-1} aufzunehmen. Hierdurch sollte vor allem das Termschema der Knickschwingung charakterisiert und das Ausmaß des quasilinearen Verhaltens genauer bestimmt werden. Wiederum ist in diesem Abschnitt vorrangig der „chemische“ Aspekt des Experiments zu diskutieren, da der „physikalische“ Aspekt bereits ausführlich in Kapitel 5 besprochen worden ist.

9.5.1 Konzeption des Experiments

Mit einer 3 m langen, kühlbaren Absorptionszelle wurde erneut ein Flußsystem aufgebaut. Hierzu wurde über dem detektorseitigen Einlaß der Absorptionszelle wieder vertikal das schon für die Messungen im Millimeterwellen-Bereich verwendete Pyrolyserohr angeordnet, und der horizontale Ansatz am oberen Ende des Pyrolyserohrs wieder über einen Young-Hahn aus Teflon mit einem nach unten gerichteten Schliffansatz verbunden. Zum Heizen des Pyrolyserohrs wurde diesmal ein kurzer Röhrenofen der Länge 7 cm in Form eines zweckentfremdeten Ersatz-

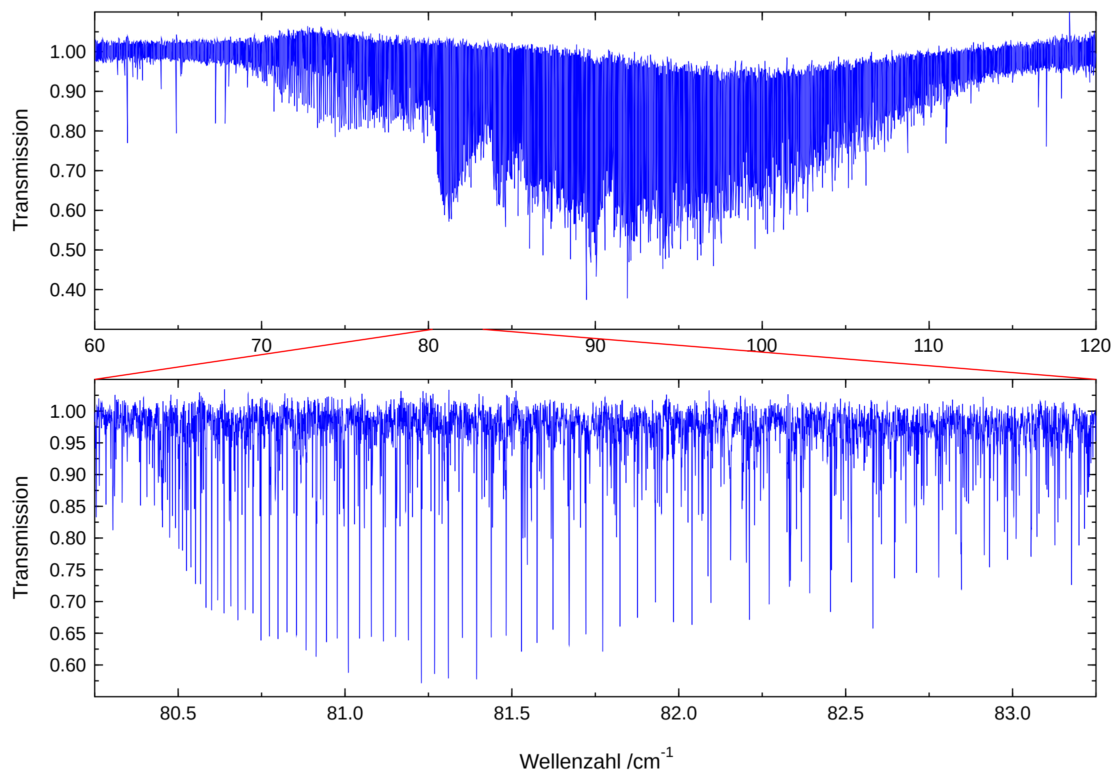


Abbildung 9.8 Bandensystem der CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Q-Zweig der Fundamentalbande.

heizelements für Hammerlötkolben der Firma ERSA verwendet. Das Vakuum-System, wieder bestehend aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle, einer Treibmittelpumpe und einer Rotationspumpe, wurde wie gehabt über ein Drehventil aus Teflon an den quellenseitigen Abgang der Absorptionszelle angeschlossen. Auf eine Kühlung der Absorptionszelle wurde verzichtet, um über die Analyse heißer Banden auch möglichst hoch angeregte Zustände der CCN-Knickschwingung charakterisieren zu können.

9.5.2 Durchführung der Messungen

Gemessen wurde diesmal im langsamen Fluß bei nur geringfügig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System; durch gelegentliches Erwärmen des Vorläufers wurde der Druck in der Absorptionszelle während der laufenden Pyrolyse auf rund 0.33 mbar gehalten. Die optimale Pyrolysetemperatur wurde zu 650 °C bestimmt, wobei jedoch auch deutlich höhere oder tiefere Temperaturen wiederum nur einen relativ geringen Einfluß auf die Signalintensität, auf die Ausbeute an NCCNO hatten.

Die zur Aufnahme von insgesamt 111 Einzelmessungen notwendige Gesamtmeßzeit lag bei etwas mehr als sechs Stunden. Der Verbrauch an Vorläufer war unter den genannten Bedingungen relativ gering, jedoch führte die erhöhte Temperatur zu einer merklich beschleunigten Zersetzung, die sich in einer zunehmenden Gelbfärbung und einer deutlichen Erniedrigung des Schmelzpunktes der im reinen Zustand weißen, bei etwa 42 °C schmelzenden Substanz [7] bemerkbar machte.

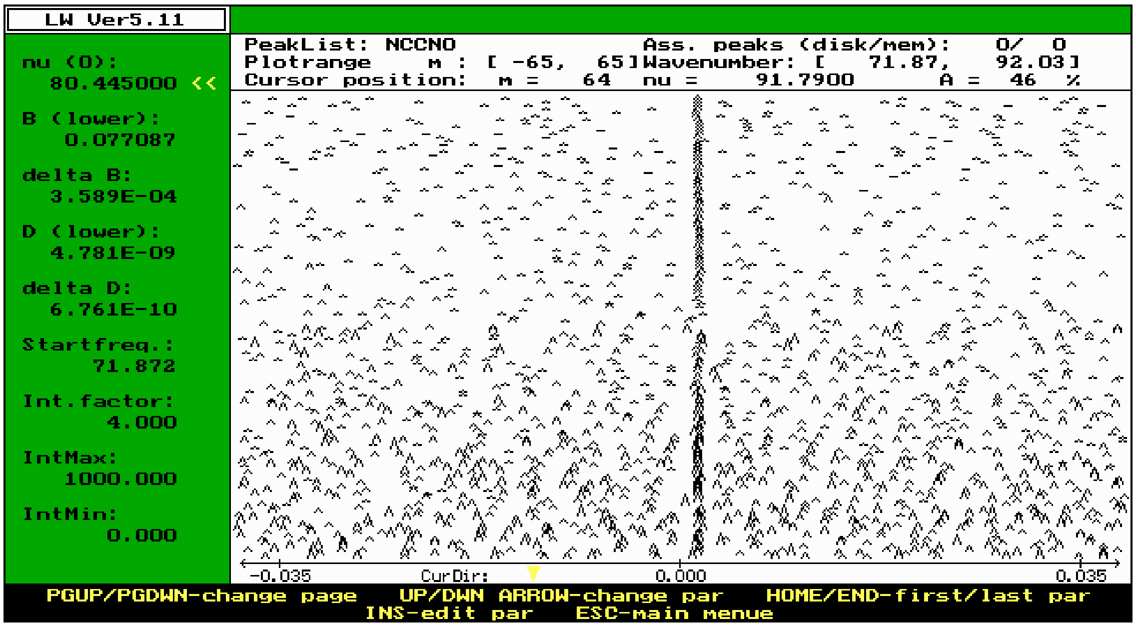


Abbildung 9.9 Loomis-Wood-Plot der ν_7-Fundamentalbande von NCCNO. Sämtliche Übergänge des P-Zweigs und des R-Zweigs stehen etwa in der Mitte des Bildschirms nahezu senkrecht untereinander.

9.6 Qualitative Interpretation des FIR-Spektrums

Das schließlich erhaltene Transmissionsspektrum ist nochmals in Abbildung 9.8 gezeigt. Im Bereich um $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ konnte das Spektrum nicht mehr völlig aufgelöst werden, wodurch aber die Analyse des Spektrums noch nicht wesentlich beeinflußt wurde. Markantestes Merkmal des Spektrums ist sicherlich der intensive Q-Zweig oberhalb von $80\,\mathrm{cm}^{-1}$, der vermutlich der Fundamentalbande zuzuordnen ist. Die Q-Zweige aller heißen Banden sind demhingegen zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben und überlagern den R-Zweig der Fundamentalbande. Diese Eigenheit bestätigt sehr anschaulich die signifikante Anharmonizität in der Potentialfunktion der CCN-Knickschwingung ν_7.

Für die weitere Analyse des Spektrums wurden nun aus den bekannten a-Typ-Rotationsübergängen im Grundzustand und in den ersten angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 vorläufige spektroskopische Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt. In dem interaktiven Loomis-Wood-Programm LW51 von Stroh [9] wurden dann zuerst die für den Schwingungsgrundzustand und den Subzustand $(\nu_7^1)^{1e}$ bestimmten spektroskopischen Konstanten vorgegeben und das Bandenzentrum so lange variiert, bis sich die in Abbildung 9.9 gezeigte Bildschirmgraphik mit nahezu senkrecht untereinanderstehenden Rotations-Vibrations-Übergängen ergab. Damit waren die P-Zweig- und die R-Zweig-Übergänge der Fundamentalbande in korrekter Zuordnung der Rotationsquantenzahlen identifiziert, und gleichzeitig war auch das Bandenzentrum festgelegt, das wie erwartet mit dem Anfang des ersten Q-Zweigs bei $80.445\,\mathrm{cm}^{-1}$ übereinstimmt.

Nach dem gleichen Verfahren wurden auch P-Zweig- und R-Zweig-Übergänge einer Reihe von Subbanden der ersten bis vierten heißen Bande zugeordnet und die zugehörigen Q-Zweige lokalisiert. Die jeweils resultierenden Zentren der einzelnen Subbanden sind in Tabelle 9.4 zusammengefaßt. Demnach liegen die Subbanden $(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1e}$ und $(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1f}$, die Q-Zweige

Tabelle 9.4 Zentren der identifizierten Subbanden von NCCNO. Der Fehler der aufgeführten Werte liegt bei $\pm 0.005\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Subbande	Zentrum
$(\nu_7^1)^{1e}$	$80.445\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1e}$	$85.670\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1e}$ $(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1f}$	$83.845\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(3\nu_7^1)^{1e} - (2\nu_7^0)^{0e}$	$87.840\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(3\nu_7^3)^{3e} - (2\nu_7^2)^{2e}$ $(3\nu_7^3)^{3f} - (2\nu_7^2)^{2f}$	$86.805\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(4\nu_7^2)^{2e} - (3\nu_7^1)^{1e}$ $(4\nu_7^2)^{2f} - (3\nu_7^1)^{1f}$	$89.930\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(4\nu_7^4)^{4e} - (3\nu_7^3)^{3e}$ $(4\nu_7^4)^{4f} - (3\nu_7^3)^{3f}$	$89.425\,\mathrm{cm}^{-1}$
$(5\nu_7^5)^{5e} - (4\nu_7^4)^{4e}$ $(5\nu_7^5)^{5f} - (4\nu_7^4)^{4f}$	$91.775\,\mathrm{cm}^{-1}$

$(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1f}$ und $(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1e}$ bereits mehr als $2\,\mathrm{cm}^{-1}$ oberhalb der Fundamentalbande, und die Subbande $(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1e}$, der Q-Zweig $(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1f}$ liegen wie bereits aus dem a-Typ-Rotationsspektrum abgeleitet noch einmal deutlich höher. Dieser Trend setzt sich erwartungsgemäß auch für die nächsten heißen Banden fort.

Abschließend sei noch folgendes angefügt: Das experimentell gefundene Bandenzentrum der Fundamentalbande liegt mit $80.455\,\mathrm{cm}^{-1}$ doch recht deutlich unter dem von GUO *et al.* aus der Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$, aus der Subbande $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ abgeschätzten Termwert von $86\,\mathrm{cm}^{-1}$ [5]. Offenbar hat also die NCC-Knickschwingung ν_6 ähnlich wie die CC-Streckschwingung ν_4 einen recht deutlichen Einfluß auf die tiefliegende CCN-Knickschwingung ν_7.

9.7 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von NCCNO

Wie bereits eingangs angesprochen, wurde zusätzlich zu den bislang beschriebenen Messungen das a-Typ-Rotationsspektrum von Cyanofulminat NCCNO mit dem *FASSST*-Aufbau an der Ohio State University in Columbus auch im Submillimeterwellen-Bereich um 500 GHz aufgezeichnet. Hintergrund dieser Messungen war, anhand der bei höheren Rotationsquantenzahlen im a-Typ-Rotationsspektrum deutlicher hervortretenden notwendigen Resonanzen auch diejenigen Subzustände von angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung besser charakterisieren zu können, die im rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum nicht beobachtet werden konnten. Nachdem die grundsätzliche Funktionsweise des *FASSST*-Aufbaus und die zur Aufzeichnung des a-Typ-Rotationsspektrums von NCCNO im Submillimeterwellen-Bereich verwendeten Einstellung bereits in Kapitel 4 dargelegt worden sind, bleibt in diesem Abschnitt wiederum nur der „chemische“ Aspekt des Experiments zu behandeln.

9.7.1 Konzeption des Experiments

Der prinzipielle experimentelle Aufbau war vergleichbar mit den in Gießen zur Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums verwendeten, unterschied sich jedoch in einigen wesentlichen Details. So betrug die Länge der Absorptionszelle hier nahezu 4 m, die Leistung des ohne Kühlfalle betriebenen Vakuum-Systems war hingegen merklich geringer. Wegen der verglichen mit den Halogenfulminaten deutlich höheren Stabilität von NCCNO wurde von größeren Modifikationen an dem vorhandenen Aufbau oberhalb des detektorseitigen Einlasses der Absorptionszelle abgesehen. Stattdessen wurde über Zwischenstücke und einen Hahn einfach ein waagrecht in einem Röhrenofen der Länge 35 cm ruhendes Pyrolserohr angeschlossen. Am anderen Ende des Pyrolyserohrs wurde über einen weiteren Hahn das Probengefäß befestigt. Der Druck wurde diesmal an einem oberhalb des Einlasses montierten PIRANI-Manometer abgelesen.

9.7.2 Durchführung der Messungen

Zur Aufzeichnung eines Spektrums wurde so vorgegangen, daß zunächst das Drehventil zum Vakuum-System und der Hahn zwischen Absorptionszelle und Pyrolserohr geöffnet wurden und so die Apparatur evakuiert wurde. Der Röhrenofen wurde nun bis zu einer Temperatur von 550 °C aufgeheizt und schließlich der Hahn zwischen Pyrolyserohr und Probengefäß geöffnet. Nach einiger Zeit wurde das Drehventil zum Vakuum-System soweit geschlossen, daß in der Absorptionszelle ein Druck von rund $3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar aufrechterhalten werden konnte. Durch leichtes Erwärmen des Pyrolysevorläufers wurde schließlich ein Druck von etwa $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar eingestellt und ein Submillimeterwellen-Spektrum aufgezeichnet. Wie in Kapitel 4 beschrieben, wurde zusätzlich ein weiteres Spektrum nach Zugabe einer geringen Menge von Schwefeldioxid SO_2 aufgezeichnet.

9.8 Qualitative Interpretation des SubMMW-Spektrums

Da die Rotationsquantenzahlen in dem untersuchten Frequenzbereich bereits oberhalb von 100 liegen und die Satellitenstrukturen für verschiedene Rotationsquantenzahlen daher überlagert sind, konnte eine eindeutige Zuordnung der beobachteten a-Typ-Rotationsübergänge nur anhand der bereits angesprochenen spektroskopischen Konstanten erfolgen, die aus den a-Typ-Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich bestimmt worden waren. Eindeutig identifiziert werden konnten wie erhofft a-Typ-Rotationsübergänge vom Grundzustand bis zum fünften angeregten Zustand der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7, diesmal aber jeweils in sämtlichen Subzuständen. Zur Illustration sei auf Abbildung 9.10 und 9.11 verwiesen. Bemerkenswert ist vor allem, daß hier sogar Übergänge mit $|k| \equiv |l_7| = 5$ sehr stark aufgespalten sind.

9.9 Quantitative Analyse der Spektren

Zum Abschluß der vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen am Cyanofulminat NCCNO stand wieder eine quantitative Analyse der zugeordneten Rotations- und Rotations-Vibrations-Übergänge an. Anders als im Fall von Chlorfulminat ClCNO und Bromfulminat BrCNO konnte diesmal eine Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls mit einer leicht modifizierten Version des effektiven Hamilton-Operators nach YAMADA, BIRSS und ALIEV

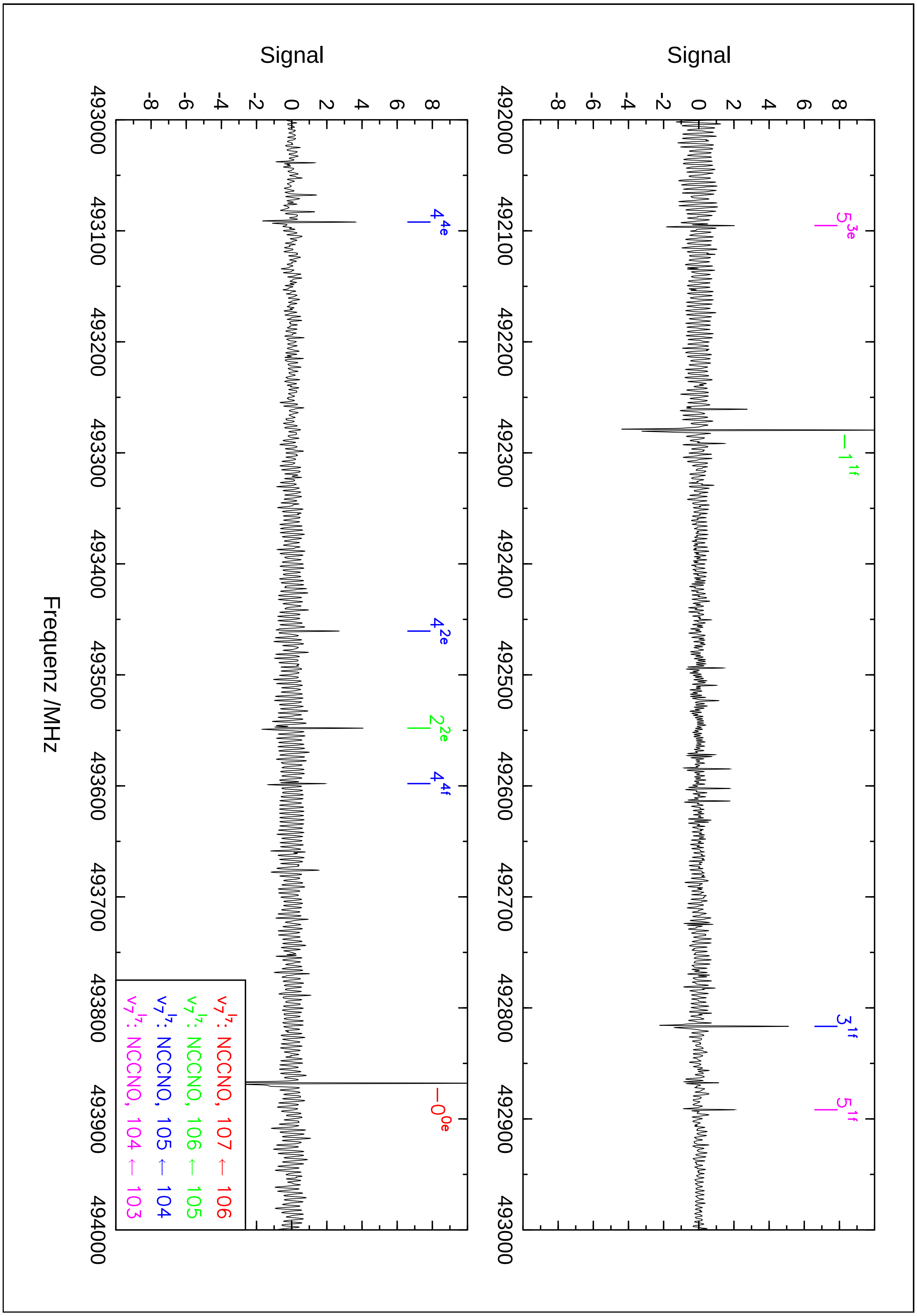


Abbildung 9.10 Übersichtsspektrum von NCCNO um 493 GHz. Die identifizierten a-Typ-Rotationsübergänge in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 verteilen sich auf insgesamt vier Rotationsquantenzahlen.

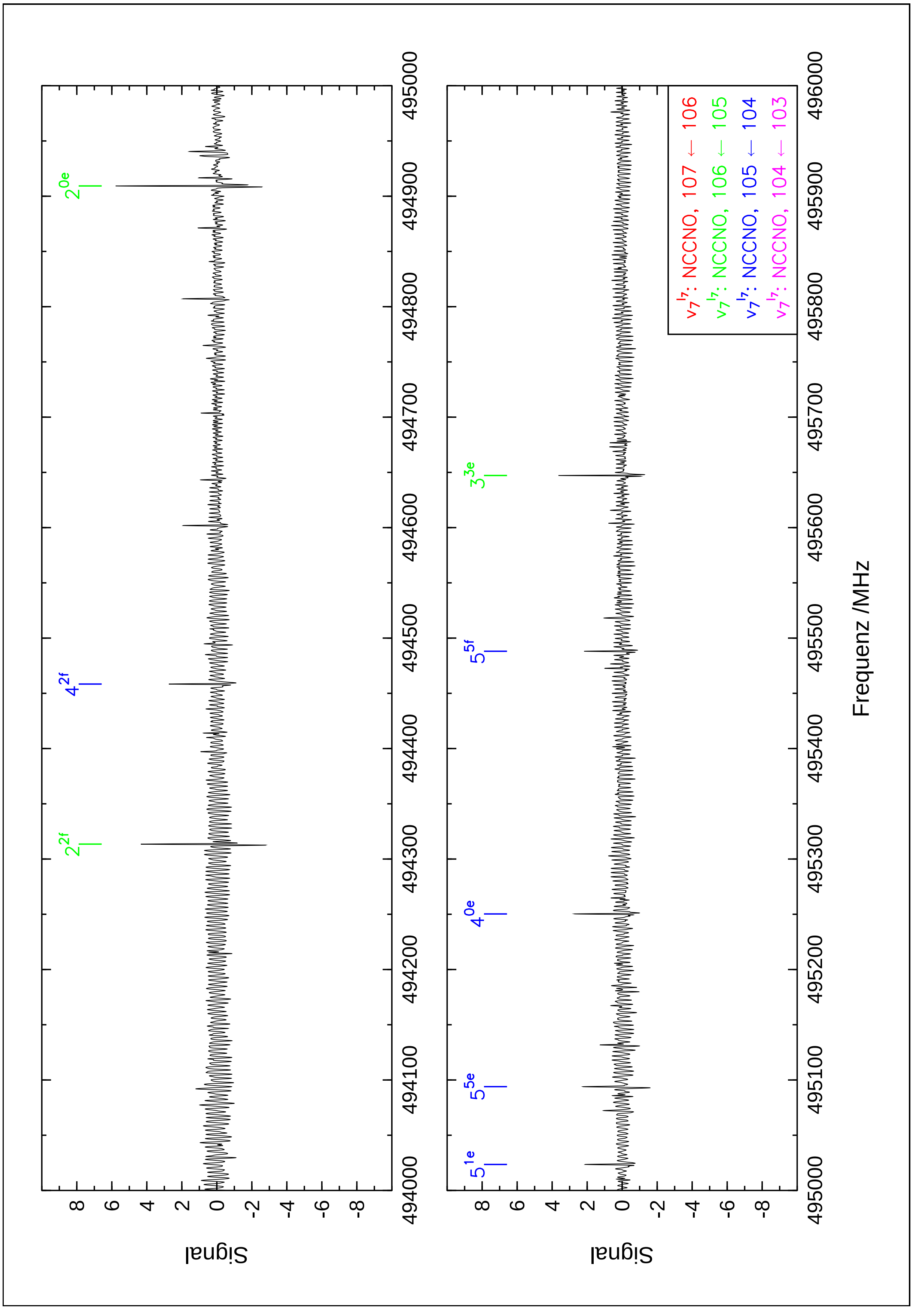


Abbildung 9.11 Übersichtsspektrum von NCCNO um 495 GHz. Auch hier verteilen sich die identifizierten a-Typ-Rotationsübergänge in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 auf verschiedene Rotationsquantenzahlen.

[10,11] vorgenommen werden, der bereits in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde. Zusätzlich wurde wieder in Zusammenarbeit mit Stephen Ross auch eine Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers durchgeführt und mit dem Programm GSRB eine effektive Potentialfunktion für die tiefliegende CCN-Knickschwingung angepaßt.

9.9.1 Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls

Effektive Konstanten für den Grundzustand und den ersten bis fünften angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 wurden ausgehend von dem Programm linc96x5 bestimmt, in dem die Matrixelemente des effektiven Hamilton-Operators nach YAMADA *et al.* bereits in etwas erweiterter Form implementiert sind. Da dieses Programm jedoch nur bis zu fünf Vibrationszustände gleichzeitig behandeln kann, mußte es zunächst um einen weiteren Vibrationszustand ergänzt werden. Das resultierende Programm trägt entsprechend die Bezeichnung linc96x6. Auch mußten die Dimensionen einiger Felder vergrößert werden, womit anstelle von 4 000 jetzt 10 000 Übergänge simultan erfaßt werden können.

Alle experimentellen Daten wurden gemäß ihren jeweiligen Unsicherheiten gewichtet, wobei für die Rotations-Vibrations-Übergänge generell von einer Unsicherheit von $2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ausgegangen wurde. Die a-Typ-Rotationsübergänge mußten demhingegen differenzierter betrachtet werden: Für die in Gießen im Millimeterwellen-Bereich gemessenen Übergänge wurde im allgemeinen eine Unsicherheit von 10 kHz zugrunde gelegt, lediglich für die unter deutlich ungünstigeren Bedingungen zwischen 159 und 179 GHz aufgezeichneten Übergänge mußte von einer doppelt so großen Unsicherheit von 20 kHz ausgegangen werden. Für die in Columbus im Submillimeterwellen-Bereich gemessenen Übergänge bedingte das etwas andere Meßverfahren hingegen eine Unsicherheit von etwa 250 kHz.

Auch mit den bereits um einen Term $q_{tJJ}J^2\,(J+1)^2$ erweiterten Matrixelementen aus dem Programm linc96x5 konnten aber insbesondere die Übergangsfrequenzen im Submillimeterwellen-Bereich noch nicht völlig zufriedenstellend reproduziert werden. Daher wurde nach einer Reihe von Versuchen zusätzlich ein Term $s_{Jl}k^2$ eingeführt, womit sich schließlich die nachfolgend aufgeführten Matrixelemente ergaben:

$$\begin{aligned}
\langle v_t,k|\,\hat{H}\,|v_t,k\rangle =\;& G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 \\
&+ [B_v + d_{Jl}k^2 + h_{lJ}k^4] f(k,k) \\
&- [D_v + h_{Jl}k^2] f(k,k)^2 + [H_v + s_{Jl}k^2] f(k,k)^3 \\
\langle v_t,l|\,\hat{H}\,|v_t,k+2\rangle =\;& \tfrac{1}{4}[q_t + q_{tJ}J\,(J+1) + q_{tJJ}J^2\,(J+1)^2 + q_{tl}\,(k+1)^2] \\
&\cdot \sqrt{(v_t-k)\,(v_t+k+2)}\, f(k,k+2) \\
\langle v_t,l|\,\hat{H}\,|v_t,k+4\rangle =\;& \tfrac{1}{4}u_{tt} \\
&\cdot \sqrt{(v_t-k-2)\,(v_t-k)\,(v_t+k+2)\,(v_t+k+4)}\, f(k,k+4)\;.
\end{aligned} \tag{9.1}$$

Die Funktionen $f(k,k)$, $f(k,k+2)$ und $f(k,k+4)$ sind hierbei wie in Gleichung (3.83) definiert.

Nachdem auf der Grundlage dieser Matrixelemente ein Satz von Parametern angepaßt worden war, mit dem sowohl die Übergangsfrequenzen aller a-Typ-Rotationsübergänge als auch die Übergangswellenzahlen der P-Zweig- und R-Zweig-Übergänge ohne erkennbare systematische

Tabelle 9.5 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von NCCNO.

	Grund	ν_7	$2\nu_7$	$3\nu_7$
G_v /cm^{-1}	0	80.524 182 (10)	166.118 254 (16)	254.313 248 (21)
x_l /cm^{-1}			−0.378 502 7 (37)	−0.279 065 2 (25)
y_l /10^{-3}cm^{-1}				
z_l /10^{-6}cm^{-1}				
B_v /MHz	2 310.998 319 (63)	2 323.924 123 (45)	2 335.035 324 (70)	2 345.744 852 (54)
d_{Jl} /MHz			0.240 747 (23)	0.187 640 2(96)
h_{lJ} /kHz				
D_v /Hz	143.345 (21)	174.372 (15)	190.767 (26)	208.253 (23)
h_{Jl} /Hz			2.076 5 (87)	1.172 8 (42)
H_v /μHz	199.1 (14)	305.4 (11)	313.9 (22)	344.0 (34)
s_{Jl} /μHz			15.20 (78)	8.19 (66)
q_7 /MHz		4.335 882 (89)	4.167 35 (22)	4.055 580 (46)
q_{7l} /MHz				
q_{7J} /Hz		−21.537 (30)	−18.240 (67)	−16.396 (18)
q_{7JJ} /μHz		132.1 (21)	96.9 (36)	82.0 (17)
u_{77} /Hz				0.142 4 (23)
σ /kHz	| ←			18.5
	$4\nu_7$	$5\nu_7$	$6\nu_7$	$7\nu_7$
G_v /cm^{-1}	345.064 78 (65)	437.905 52 (38)		
x_l /cm^{-1}	−0.219 87 (20)	−0.162 009 (11)	−0.117 333 (81)	−0.077 522 5 (80)
y_l /10^{-3}cm^{-1}	0.915 (10)	0.673 79 (76)	0.622 8 (47)	0.428 3 (26)
z_l /10^{-6}cm^{-1}			−2.349 (63)	−0.476 6 (69)
B_v /MHz	2 355.920 555 (81)	2 365.712 194 (56)	2 375.192 00 (15)	2 384.377 92 (13)
d_{Jl} /MHz	0.162 385 (32)	0.138 051 (12)	0.119 952 (20)	0.108 114 (12)
h_{lJ} /kHz	−0.579 4 (17)	−0.411 08 (44)	−0.306 62 (46)	−0.263 51 (21)
D_v /Hz	224.71 (29)	241.00 (16)	256.885 (93)	271.80 (10)
h_{Jl} /Hz	0.611 (37)	0.225 (14)		
H_v /μHz	359.1 (34)	317.0 (43)	462 (24)	240 (29)
s_{Jl} /μHz	6.10 (38)	9.72 (37)		
q_7 /MHz	3.970 6 (13)	3.897 359 (32)	3.848 06 (72)	3.792 619 (62)
q_{7l} /MHz	0.001 87 (30)	0.002 93 (12)	0.002 908 (47)	0.001 210 (76)
q_{7J} /Hz	−15.13 (11)	−14.080 (13)	−14.17 (11)	−13.576 (40)
q_{7JJ} /μHz	62.8 (33)	56.3 (12)		
u_{77} /Hz	0.286 (25)	0.453 5 (90)	0.398 7 (21)	0.171 6 (39)
σ /kHz		→ |	14.9	16.6

Abweichungen reproduziert werden konnten, wurden zunächst Prognosen für die Übergangswellenzahlen der zugehörigen Q-Zweig-Übergänge berechnet, die ja in dem initialen Datensatz noch nicht enthalten waren. Anschließend wurde über eine automatische Routine aus der Linienliste die jeweils nächstliegende Übergangswellenzahl ausgelesen und in den Datensatz aufgenommen. Nachdem die Plausibilität der so erhaltenen Zuordnungen eingehend überprüft worden war, wurden abschließend abermals effektive Konstanten bestimmt. Anzumerken ist noch, daß beim Anpassen von Parametern grundsätzlich alle diejenigen Übergänge nicht berücksichtigt wurden, die erkennbar von anderen Übergängen überlagert waren.

Im nächsten Schritt wurden effektive Konstanten auch für den sechsten und siebten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 bestimmt, wozu ebenfalls das Programm linc96x6 mit den in Gleichung (9.1) vorgestellten Matrixelementen verwendet wurde. Da diesmal aber nur a-Typ-Rotationsübergänge aus dem Millimeterwellen-Bereich zur Verfügung standen, konn-

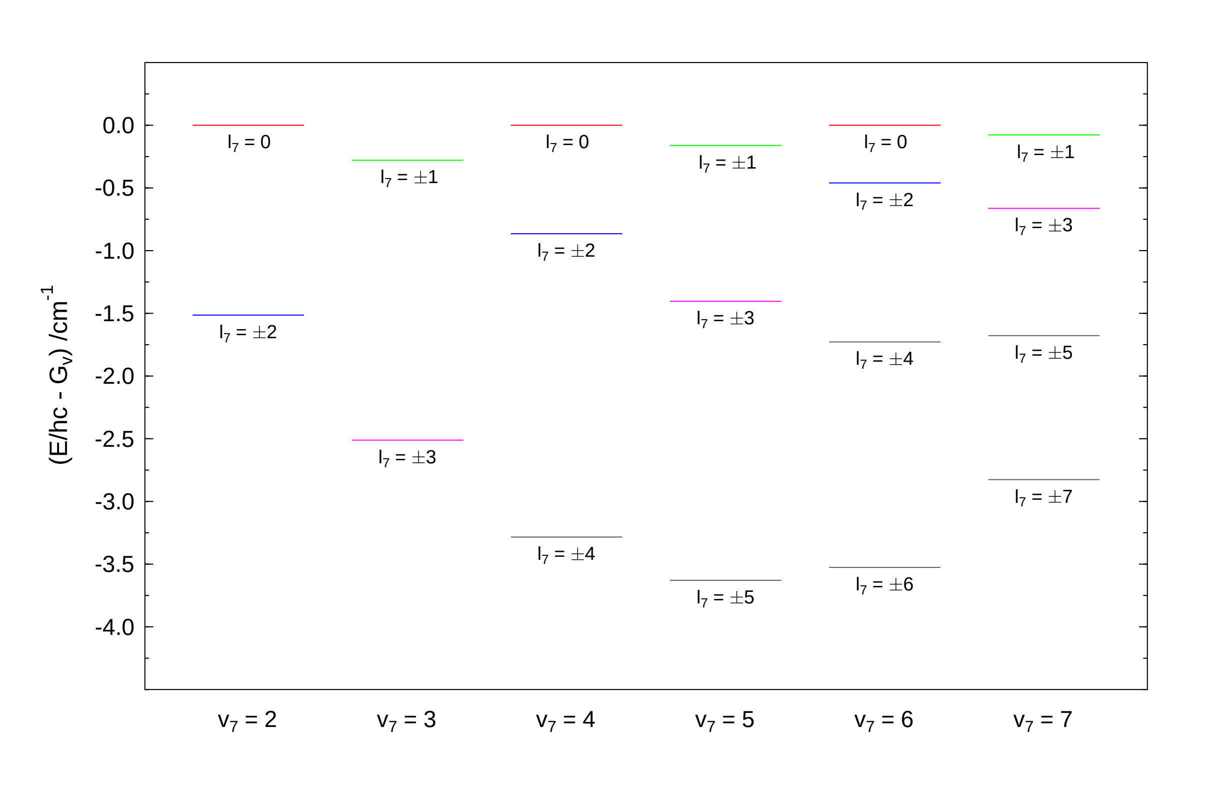


Abbildung 9.12 Reduzierte Termwerte von NCCNO im zweiten bis siebten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7, bereinigt um den vom schwingungsinduzierten Drehimpuls unabhängigen Hauptbeitrag G_v.

ten für diese Vibrationszustände allerdings weder die Konstante s_{Jl} noch die Konstante q_{tJJ} bestimmt werden.

Die so schließlich erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 9.5 zusammengefaßt; eine Übersicht sämtlicher experimenteller Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen mit deren Abweichungen vom jeweils berechneten Wert kann Anhang F entnommen werden. Wie schon bei der qualitativen Interpretation des a-Typ-Rotationsspektrums angedeutet, sind die Konstanten d_{Jl}, in denen die Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten der einzelnen Subzustände vom Betrag der Quantenzahl k, vom Betrag der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses zum Ausdruck kommt, mit rund 200 kHz ungewöhnlich groß; zum Vergleich sei gesagt, daß die entsprechenden Konstanten bei der tiefliegenden CCC-Knickschwingung von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S nur um 10 kHz liegen [12–14]. Auch die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_v sind erheblich größer als beim OC_3S, jedoch nicht mehr ganz so groß wie beim ClCNO oder beim BrCNO.

Betrachtet man die Vibrationsabhängigkeit einzelner Konstanten, so fällt zunächst auf, daß die Rotationskonstante B_v vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 um rund 13 MHz zunimmt, vom ersten zum zweiten angeregten Zustand hingegen nur noch um rund 11 MHz, was als weiteres Indiz für einen starken quartischen Beitrag zur effektiven Potentialfunktion der Knickschwingung gewertet werden kann. Entsprechend wird auch die Konstante x_l, in der im wesentlichen die Beiträge des schwingungsinduzierten Drehimpulses zu den Termwerten der einzelnen Subzustände erfaßt sind, mit steigender Vibrationsanregung zunehmend weniger negativ. Wie in Abbildung 9.12 illustriert, rücken dadurch

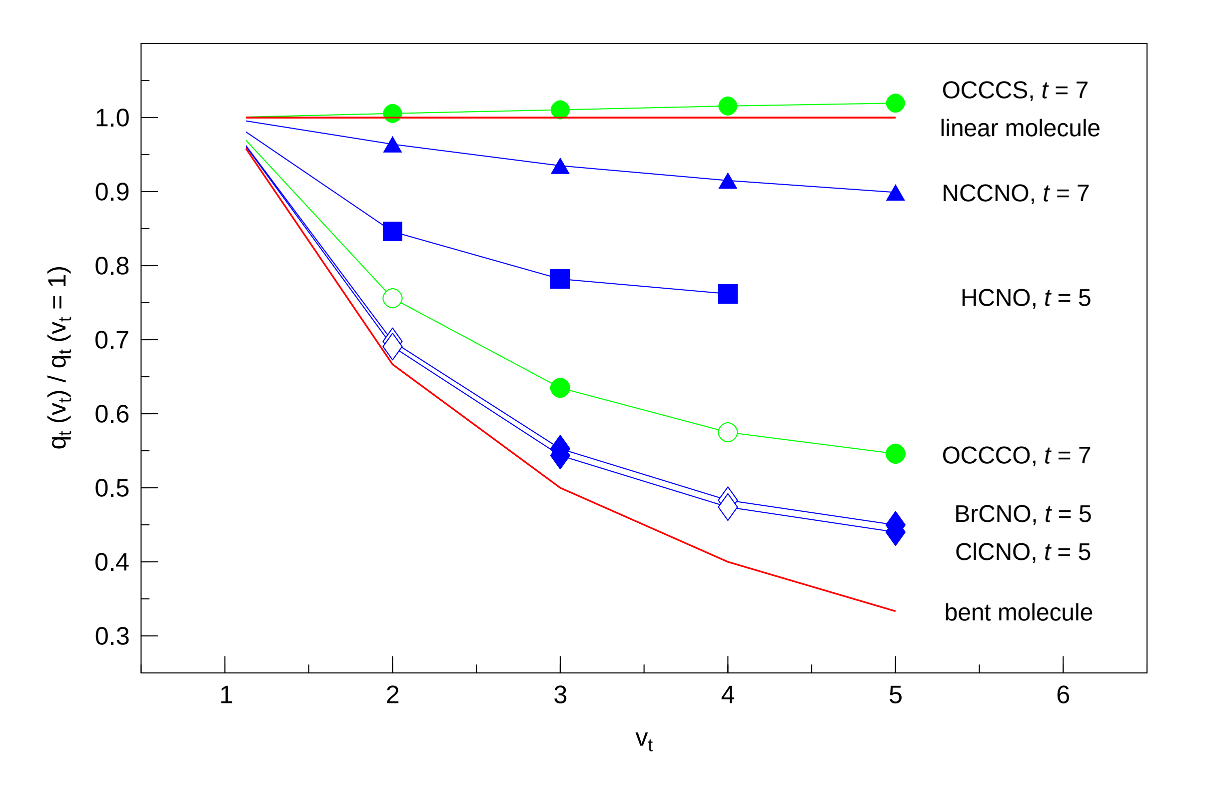


Abbildung 9.13 Die l-Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung III. Wie gehabt sind auch hier wieder l-Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l-Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand eingetragen.

etwa die Subzustände mit $|l_7| = 2$ immer näher an den Subzustand mit $l_7 = 0$ heran. Als Konsequenz daraus nimmt die l-Typ-Resonanz mit steigender Vibrationsanregung überproportional stark zu, zumal die l-Typ-Verdopplungskonstante q_7 nur noch langsam abnimmt.

Quantitativ ist die leichte Abnahme der l-Typ-Verdopplungskonstante mit steigender Vibrationsanregung in Abbildung 9.13 gezeigt. Wiederum bestätigt sich, daß Cyanofulminat NCCNO zwar deutlich weniger quasilinear ist als etwa die Knallsäure HCNO, aber immer noch leichte Anzeichen quasilinearen Verhaltens zeigt.

Die für die Isotopomere ^{15}NCCNO, N^{13}CCNO, NCC^{15}NO und NCCN^{18}O im Grundzustand und in angeregten Zuständen der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 aus den entsprechenden a-Typ-Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich resultierenden Konstanten sind in Tabelle 9.6 aufgeführt. Grundsätzlich gelten auch wieder hier die bereits für das Hauptisotopomer getroffenen Feststellungen. Anzumerken ist jedoch noch, daß die für den Schwingungsgrundzustand des Hauptisotopomers und aller substituierten Isotopomere gefundenen Rotationskonstanten systematisch um rund $3 \cdot 10^{-7}$ größer sind als die von BRUPBACHER *et al.* durch Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie bestimmten Rotationskonstanten [6], wie sie eingangs in Tabelle 9.3 wiedergegeben wurden. Die Ursache dieser Abweichung konnte zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abschließend geklärt werden.

In Tabelle 9.7 sind die für das Hauptisotopomer im ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 und in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4+\nu_7$ und $\nu_4+2\nu_7$ erhaltenen Konstanten zusammengefaßt, die wiederum ausschließlich auf a-Typ-Rotationsüber-

Tabelle 9.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von substituierten Isotopomeren.

	^{15}NCCNO	N^{13}CCNO	NCC^{15}NO	NCCN^{18}O
Grund				
B_v /MHz	2 245.151 51 (11)	2 290.863 471 (83)	2 297.897 36 (22)	2 205.346 96 (27)
D_v /Hz	135.07 (12)	141.477 (87)	142.01 (23)	130.09 (26)
H_v /μHz	217 (27)	221 (20)	235 (53)	196 (56)
σ /kHz	8.2	5.8	15.9	17.2
ν_7				
B_v /MHz	2 257.658 505 (72)	2 303.673 359 (78)	2 310.766 52 (11)	2 217.602 97 (13)
D_v /Hz	164.334 (75)	172.029 (87)	172.74 (12)	158.19 (13)
H_v /μHz	302 (10)	325 (21)	322 (30)	274 (30)
q_7 /MHz	4.121 190 (80)	4.263 537 (83)	4.286 26 (12)	3.992 53 (14)
q_{7J} /Hz	−19.450 (21)	−20.466 (23)	−20.603 (35)	−18.460 (36)
σ /kHz	7.3	7.2	11.0	11.6
$2\nu_7$				
x_l /cm^{-1}	−0.389 6 (73)	−0.372 2 (38)	−0.388 7 (74)	
B_v /MHz	2 268.425 11 (16)	2 314.678 898 (88)	2 321.829 35 (17)	
d_{Jl} /MHz	0.230 733 (44)	0.239 245 (26)	0.239 526 (49)	
D_v /Hz	180.05 (10)	188.384 (60)	189.39 (12)	
h_{Jl} /Hz	1.866 (12)	1.995 8 (76)	2.000 (14)	
q_7 /MHz	4.086 (33)	4.095 (18)	4.195 (34)	
q_{7J} /Hz	−17.61 (48)	−17.55 (26)	−18.34 (49)	
σ /kHz	9.8	6.2	11.2	

gängen im Millimeterwellen-Bereich beruhen. Tatsächlich beträgt die Konstante x_l im Zustand $\nu_4 + 2\nu_7$ weniger als zwei Drittel von derjenigen im Zustand $2\nu_7$, und auch die Konstante d_{Jl} ist deutlich kleiner, ein zusätzlicher Beleg für eine merklich harmonischere effektive Potentialfunktion der Knickschwingung bei gleichzeitiger Anregung der CC-Streckschwingung ν_4.

Schließlich sind in Tabelle 9.8 die für die ersten angeregten Zustände der Knickschwingungen ν_5 und ν_6 resultierenden Konstanten zusammengefaßt, wobei noch einmal die sehr große Ähnlichkeit zwischen den beiden l-Typ-Verdopplungskonstanten q_5 und q_6 ins Auge fällt. In Hinblick auf die harmonischen Wellenzahlen beider Knickschwingungen sollte diese Übereinstimmung aber auch nicht überbewertet werden, da sich die Vorfaktoren f aus Gleichung (8.3) gerade für höherliegende Knickschwingungen auch in einem weitgehend linearen Molekül merklich unterscheiden können. Bei den Kombinationszuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_6 + \nu_7$ konnten den einzelnen

Tabelle 9.7 Effektive Konstanten für die Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ von NCCNO.

	ν_4	$\nu_4 + \nu_7$	$\nu_4 + 2\nu_7$
x_l /cm^{-1}			−0.245 9 (19)
B_v /MHz	2 309.177 468 (77)	2 321.407 40 (13)	2 332.147 04 (12)
d_{Jl} /MHz			0.193 236 (35)
D_v /Hz	143.825 (85)	170.77 (15)	179.870 (82)
h_{Jl} /Hz			2.571 0 (99)
H_v /μHz	245 (21)	371 (37)	342 (19)
q_7 /MHz		4.090 32 (14)	3.926 (12)
q_{7J} /Hz		−17.042 (39)	−13.11 (35)
σ /kHz	5.4	12.4	7.8

Tabelle 9.8 Effektive Konstanten für die Zustände ν_5 und ν_6 von NCCNO sowie spektroskopische Konstanten für die zugehörigen Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_6 + \nu_7$.

	ν_5	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$
$B_{v/\mathrm{ps}}$ /MHz	2 313.059 676 (69)	2 325.596 74 (21)	2 326.078 93 (14)	2 325.884 42 (10)	2 325.883 531 (67)
$D_{v/\mathrm{ps}}$ /Hz	141.352 (76)	−108.20 (49)	239.16 (24)	452.45 (12)	107.455 (56)
$H_{v/\mathrm{ps}}$ /μHz	154 (19)	2 500 (490)	830 (140)		
L_{ps} /μHz		−4.13 (21)	0.076 (26)	3.289 (34)	−0.125 9 (43)
M_{ps} /nHz		0.338 (31)		−0.210 3 (88)	
q_5 /MHz	0.936 973 (76)				
q_{5J} /Hz	−0.546 (21)				
σ /kHz	6.8	←	5.6		→
	ν_6	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2e}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2f}$
$B_{v/\mathrm{ps}}$ /MHz	2 314.867 525 (56)	2 326.957 26 (17)	2 327.897 49 (17)	2 327.459 42 (10)	2 327.458 80 (10)
$D_{v/\mathrm{ps}}$ /Hz	141.265 (61)	76.00 (30)	198.80 (30)	266.20 (11)	146.81 (11)
$H_{v/\mathrm{ps}}$ /μHz	208 (15)	280 (170)	610 (170)	103 (27)	102 (27)
L_{ps} /μHz		−0.134 (32)	−0.013 (32)		
M_{ps} /nHz					
q_6 /MHz	0.945 439 (61)				
q_{6J} /Hz	0.717 (17)				
σ /kHz	5.5	←	7.0		→

Serien über die unterschiedlichen Aufspaltungsmuster[1] zwar die Beträge der Quantenzahl k zugeordnet werden, die Zuordnung der Paritäten zumindest für den Kombinationszustand $\nu_6 + \nu_7$ war aber nur durch die Ergebnisse von Guo *et al.* möglich, die den Subzustand $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ anhand einer rotationsaufgelösten Kombinationsbande charakterisieren konnten [5]. Sämtliche Versuche zur Anpassung von Parametern mit einem effektiven Hamilton-Operator etwa nach Yamada *et al.* [10,11] blieben jedoch mangels hinreichend genauer Startwerte insbesondere für die vibratorischen Parameter bislang erfolglos, so daß in Tabelle 9.8 für beide Kombinationszustände nur Reihenentwicklungskonstanten nach Gleichung (1.11) angegeben sind.

9.9.2 Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers

Analog der Analyse der extrem anharmonischen XCN-Knickschwingungen von Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO wurden auch für die Analyse der tiefliegenden CCN-Knickschwingung von Cyanofulminat NCCNO ausschließlich Übergänge zwischen Niveaus mit $J \leq 9$ verwendet, die wieder durch Extrapolation berechnet werden mußten. Neben a-Typ-Rotationsübergängen des Hauptisotopomers und der Isotopomere ^{15}NCCNO, N^{13}CNO, NCC^{15}NO und NCCN^{18}O schlossen diese Übergänge diesmal aber auch Rotations-Vibrations-Übergänge des Hauptisotopomers ein. Eine Zusammenstellung findet sich ebenfalls in Anhang F.

Die anzupassende effektive Potentialfunktion $V_{\mathrm{eff}}(\rho)$ wurde hier als einfache Reihenentwicklung, als quadratisch-quartische Potentialfunktion parametrisiert:

$$V_{\mathrm{eff}}(\rho) \;=\; \frac{1}{2} f_{\alpha\alpha} \rho^2 + \frac{1}{24} f_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \rho^4 \,, \tag{9.2}$$

wobei $f_{\alpha\alpha}$ die quadratische und $f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ die quartische Kraftkonstante bezeichnet und die Knickschwingungs-Koordinate ρ wieder wie in Abbildung 3.4 und 3.5 gezeigt als Komplement des Winkels γ der Knickschwingung großer Amplitude definiert ist. Haben beide Kraftkonstanten

[1] Die Aufspaltung der Serien mit $|k| = 2$ hängt von $(J+1)^2$ und höheren Termen ab, die Aufspaltung der Serien mit $k = 0$ hingegen bereits von $(J+1)$.

ein positives Vorzeichen, so liegt in der linearen Geometrie ein Potentialminimum vor. Hat demhingegen die quadratische Kraftkonstante $f_{\alpha\alpha}$ ein negatives Vorzeichen, so liegt in der linearen Geometrie ein Potentialmaximum vor, und für den Ort ρ_m des Potentialminimums gilt:

$$\rho_\mathrm{m} = \sqrt{\frac{-6 f_{\alpha\alpha}}{f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}}} \,. \tag{9.3}$$

Für die CCN-Knickschwingung von NCCNO konnte allerdings wie oben dargelegt mit einiger Sicherheit von einem Potentialminimum in der linearen Geometrie ausgegangen werden.

Startwerte für die verschiedenen Kernabstände im Potentialminimum wurden diesmal von einer *ab initio* -Berechnung von PASINSZKI und WESTWOOD [4] auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) übernommen, deren Resultate in Tabelle 9.9 zusammengefaßt sind. Für die Variation der ein-

Tabelle 9.9 Auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) berechnete Geometrien von NCCNO als Funktion des CCN-Winkels [4].

a(CCN) /deg	180.0	175.0 *	165.0 *	155.0 *	145.0 *	135.0 *
ρ /rad	0.000 00	0.087 27	0.261 80	0.436 33	0.610 87	0.785 40
r(NC) /pm	118.0	117.9	117.9	117.8	117.8	117.7
r(CC) /pm	137.3	137.3	137.6	138.2	139.0	140.0
r(CN) /pm	117.9	118.0	118.3	118.8	119.7	120.7
r(NO) /pm	121.2	121.2	121.1	120.9	120.6	120.3
a(NCC) /deg	180.0	179.6	178.7	177.9	177.3	177.0
a(CNO) /deg	180.0	178.6	175.8	173.2	170.7	168.6
E/hc /cm^{-1}	0.0	2.9	24.6	91.5	285.5	733.7

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

zelnen Kernabstände mit der wieder im Bogenmaß angegebenen Knickschwingungs-Koordinate ρ ergibt sich unmittelbar:

$$\begin{aligned} \Delta r(\mathrm{CC})\,/\mathrm{pm} &= 4.432 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{CN})\,/\mathrm{pm} &= 4.509 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \\ \Delta r(\mathrm{NO})\,/\mathrm{pm} &= -1.496 \cdot (\rho/\mathrm{rad})^2 \ ; \end{aligned} \tag{9.4}$$

der NC-Abstand wurde hierbei als konstant angenommen. Entsprechend findet man für die Variation der Bindungswinkel mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ:

$$\begin{aligned} \Delta a(\mathrm{NCC})\,/\mathrm{rad} &= 0.0736 \cdot \rho/\mathrm{rad} \\ \Delta a(\mathrm{CNO})\,/\mathrm{rad} &= 0.2615 \cdot \rho/\mathrm{rad} \,. \end{aligned} \tag{9.5}$$

Damit gilt für die Variation der Kernabstände tendenziell weiterhin das bereits in Abschnitt 8.3 für BrCNO und ClCNO Gesagte; hinsichtlich der Variation der Bindungswinkel fällt auf, daß der CNO-Winkel offenbar sehr viel stärker vom CCN-Winkel abhängt als der NCC-Winkel.

Da diesmal Daten für eine hinreichende Anzahl von Isotopomeren zur Verfügung standen, konnten schließlich neben den Parametern der Potentialfunktion $V_\mathrm{eff}(\rho)$ auch sämtliche Kernabstände im Potentialminimum, in der linearen Geometrie angepaßt werden. Zusätzlich wurde für die in Gleichung (9.4) angegebenen Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wieder ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ angepaßt, wohingegen die Änderungen der Bindungswinkel auf den in Gleichung (9.5) angegebenen Werten festgehalten wurden.

Die so resultierenden Konstanten sind in Tabelle 9.10 aufgelistet, wobei die Standardabwei-

Tabelle 9.10 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die CCN-Knickschwingung von NCCNO.

		Durchlauf I	Durchlauf II
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad^{-2}	0.028 935 (32)	0.028 931 (31)
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	/aJ rad^{-4}	0.436 4 (11)	0.436 6 (11)
r_m(NC)	/pm	116.115 (70)	116.115 (68)
r_m(CC)	/pm	136.68 (16)	136.68 (16)
r_m(CN)	/pm	116.60 (17)	116.60 (17)
r_m(NO)	/pm	119.418 (76)	119.417 (74)
ϕ		1.217 8 (19)	1.217 5 (19)
$\hat{q}$	/MHz		0.069 (14)
σ	/MHz	1.432	1.406

chung wieder um 1 MHz liegt. Zusätzlich sind auch die Konstanten aus einem zweiten Durchlauf aufgeführt, bei dem zusätzlich ein Parameter $\hat{q}$ angepaßt wurde. Dieser Parameter erfaßt näherungsweise die Beiträge der Normalschwingungen kleiner Amplitude zur l-Typ-Verdopplung [15], hatte hier jedoch nur einen sehr kleinen Einfluß auf die anderen Konstanten und auf die Standardabweichung und war dementsprechend nur schlecht bestimmt.

In der Tat liegt also eine effektive Potentialfunktion mit einem deutlichen quartischen Beitrag vor; geht man von der Einheit aJ zur Einheit cm^{-1} über, so erhält man:

$$V_\mathrm{eff}(\rho)\,/\mathrm{cm}^{-1} \;=\; 728.30\,(80)\cdot(\rho/\mathrm{rad})^2 + 915.4\,(23)\cdot(\rho/\mathrm{rad})^4 \;, \tag{9.6}$$

womit der quadratische und der quartische Beitrag in der gleichen Größenordnung liegen. Wie in Abbildung 9.14 illustriert, ist die empirisch gefundene effektive Potentialfunktion allerdings weniger quartisch als die auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) von Pasinszki und Westwood berechnete [4]. Außer dem bereits in Abschnitt 8.3 angesprochenen prinzipiellen Unterschied, daß die effektive Potentialfunktion eines halbstarren Knickschwingers noch Beiträge durch die Normalschwingungen kleiner Amplitude beinhaltet, mag diese doch recht deutliche Abweichung vor allem auf einen zu kleinen Bassissatz bei der *ab initio* -Berechnung zurückzuführen sein. Zum Vergleich sei schließlich noch angefügt, daß für die HCN-Knickschwingung der Knallsäure HCNO eine überwiegend quartische effektive Potentialfunktion mit einem *negativen* quadratischen Beitrag erhalten wurde [16]:

$$V_\mathrm{eff}(\rho)\,/\mathrm{cm}^{-1} \;=\; -301.2\,(27)\cdot(\rho/\mathrm{rad})^2 + 1973.9\,(39)\cdot(\rho/\mathrm{rad})^4 \;. \tag{9.7}$$

Neben der angepaßten Potentialfunktion ist in Abbildung 9.14 auch das resultierende Termschema der CCN-Knickschwingung des Hauptisotopomers bis 550 cm^{-1} oberhalb des Potentialminimums gezeigt. Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände entsprechen wieder wie in

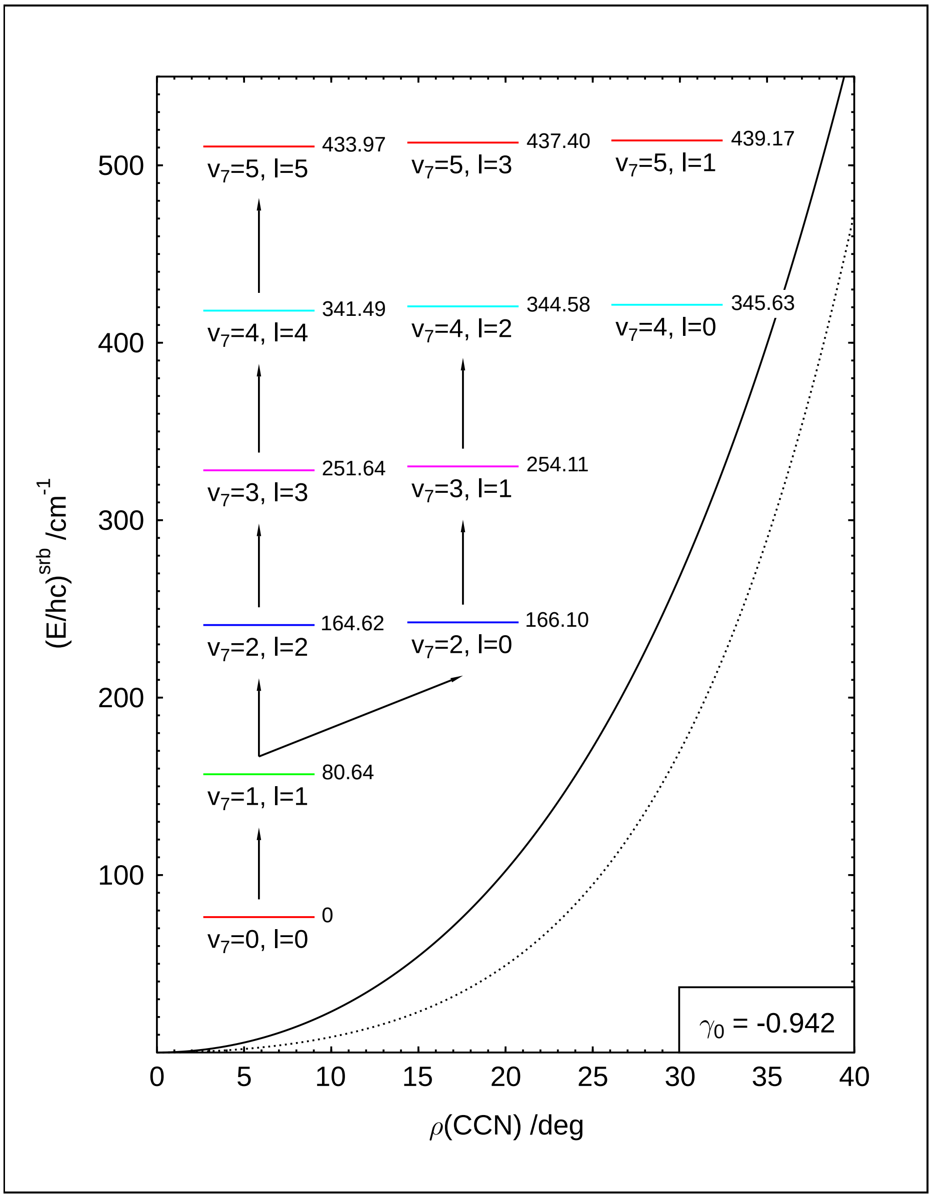


Abbildung 9.14 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare CCN-Knickschwingung von NCCNO und resultierende Termwerte des Hauptisotopomers. Die gepunktete Linie repräsentiert die von PASINSZKI und WESTWOOD berechnete Potentialfunktion [4], und wieder folgt die Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls.

Abbildung 9.3 der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung, wohingegen die Aufteilung in die einzelnen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls mit einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung entspricht: Mit $k_a = l$ repräsentiert der linke Stapel den Grundzustand, der mittlere Stapel den ersten angeregten Zustand und der rechte Stapel den zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung. Die Pfeile kennzeichnen nochmals die zusammen mit den a-Typ-Rotationsübergängen analysierten Subbanden von Rotations-Vibrations-Übergängen. Vergleicht man die aus den angepaßten Parametern resultierenden Termwerte $\left(\frac{E}{hc}\right)^{\text{srb}}$ anhand von Tabelle 9.11 mit den experimentellen Termwerten $\left(\frac{E}{hc}\right)$, so zeigt sich, daß die experimentellen Termwerte im allgemeinen mit einer Abweichung von deutlich weniger als $1\,\text{cm}^{-1}$ reproduziert werden können. Entsprechend ist auch der aus der Analyse resultierende Quasilinearitätsparameter γ_0 mit -0.942 nur unwesentlich kleiner als der aus den experimentellen Termwerten

Tabelle 9.11 Resultierende Termwerte für das Hauptisotopomer in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung.

	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\mathrm{srb}}$ /cm^{-1}	$\left(\frac{E}{hc}\right)$ /cm^{-1}
Grund	0 *	0 *
$(\nu_7^1)^{1e/f}$	80.64	80.524 182 (10)
$(2\nu_7^2)^{2e/f}$	164.62	164.604 243 (22)
$(3\nu_7^3)^{3e/f}$	251.64	251.801 661 (31)
$(4\nu_7^4)^{4e/f}$	341.49	341.781 1(41)
$(5\nu_7^5)^{5e/f}$	433.97	434.276 41 (67)
$(6\nu_7^6)^{6e/f}$	528.92	
$(7\nu_7^7)^{7e/f}$	626.20	
$(2\nu_7^0)^{0e}$	166.10	166.118 254 (16)
$(3\nu_7^1)^{1e/f}$	254.11	254.034 183 (21)
$(4\nu_7^2)^{2e/f}$	344.58	344.199 9(10)
$(5\nu_7^3)^{3e/f}$	437.40	436.502 02 (40)
$(6\nu_7^4)^{4e/f}$	532.48	
$(7\nu_7^5)^{5e/f}$	629.71	
$(4\nu_7^0)^{0e}$	345.63	345.064 78 (65)
$(5\nu_7^1)^{1e/f}$	439.17	437.744 19 (38)
$(6\nu_7^2)^{2e/f}$	534.69	
$(7\nu_7^3)^{3e/f}$	632.17	
$(6\nu_7^0)^{0e}$	535.45	
$(7\nu_7^1)^{1e/f}$	633.43	

* Sämtliche Termwerte sind relativ zum Termwert des Schwingungsgrundzustands angegeben!

berechnete von −0.939. Diese Werte liegen sehr viel näher an den −1 einer harmonischen Knickschwingung in einem regulär linearen Molekül als an den −0.657 der HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO, worauf später in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein wird.

Zu den in Tabelle 9.10 aufgeführten Kernabständen r_m im Potentialminimum ist abschließend anzumerken, daß diese Abstände noch Beiträge der anderen Normalschwingungen in deren jeweiligen Grundzuständen enthalten und daher nur bedingt mit den Gleichgewichtsgeometrien anderer Moleküle verglichen werden können.

9.10 Literaturverzeichnis

[1] G. Maier und J. H. Teles, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).

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

[3] T. Pasinszki and N. P. C. Westwood, **Gas-Phase Generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).

[4] T. Pasinszki and N. P. C. Westwood, **Ground, Excited, and Ionic States of the**

NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolett, and *ab initio* Investigation, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).

[5] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).

[6] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T.PASINSZKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometry of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).

[7] C. O. PARKER, W. D. EMMONS, H. A. ROLEWICZ, AND K. S. MCCALLUM, **Chemistry of Dinitroacetonitrile I. Preparation and Properties of Dinitroacetonitrile and its Salts**, *Tetrahedron* **17**, 79–87 (1962).

[8] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).

[9] 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).

[10] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

[11] M. NIEDENHOFF AND K. M. T. YAMADA, **Systematic Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels of a Linear Molecule with Two Bending Modes**, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182–197 (1993).

[12] 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).

[13] V. WAGENER, **Spektroskopie an Heterokumulenen vom Bereich der Millimeterwellen bis zum fernen Infrarot**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1997).

[14] M. WINNEWISSER, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1999).

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

[16] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).