Kapitel 10

Spektroskopische Untersuchungen am 3-Thioxopropadien-1-on

Wie bereits eingangs dargelegt, war ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation die erneute Aufnahme und Analyse des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC_3S im Bereich der Knickschwingungen ν_6 und ν_5 im mittleren Infrarot um $500\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Bereich war zwar bereits vor etwas mehr als zehn Jahren von Holland mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ Bomem DA3 am Herzberg Institute of Astrophysics des National Research Council of Canada in hoher Auflösung untersucht worden, jedoch erlaubte das damals aufgenommene Spektrum nur die Analyse der Fundamentalbande der Knickschwingung ν_5 um $545\,\mathrm{cm}^{-1}$ [1, 2]. Die erneute Aufnahme des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ Bruker IFS 120 HR in Gießen geschah daher vor allem in der Hoffnung, durch günstigere Aufnahmebedingungen auch die Fundamentalbande der Knickschwingung ν_6 um $440\,\mathrm{cm}^{-1}$ analysieren zu können, der letzten Normalschwingung, für die bisher kein präziser Termwert bekannt war. Daneben sollte aber auch versucht werden, in beiden Bandensystemen heiße Banden zu analysieren, in denen die tiefliegende Knickschwingung ν_7 thermisch angeregt ist, und so einige vor allem aus moleküldynamischer Sicht interessante Kombinationszustände von Knickschwingungen zu charakterisieren, was allein durch die Analyse des reinen Rotationsspektrums im Rahmen der Diplomarbeit des Autors nur bedingt möglich war [3].

Im folgenden soll nun zunächst etwas detaillierter auf einige Ergebnisse älterer Arbeiten eingegangen werden, um den Hintergrund der hier vorgestellten Untersuchungen noch ein wenig genauer darzulegen. Danach soll kurz die Präparation des bisher gängigsten Pyrolysevorläufers für 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on beschrieben und anschließend die Aufnahme des MIR-Spektrums besprochen werden. Abschließend folgen eine qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums.

Vorab ist noch anzumerken, daß die in diesem Kapitel verwendete Nomenklatur im wesentlichen aus den vorangegangenen Kapiteln übernommen werden soll. In Anlehnung an die älteren Arbeiten wird jedoch grundsätzlich wie bei einem linearen Molekül üblich anstelle von einem a-Typ-Rotationsübergang einfach von einem Rotationsübergang gesprochen werden.

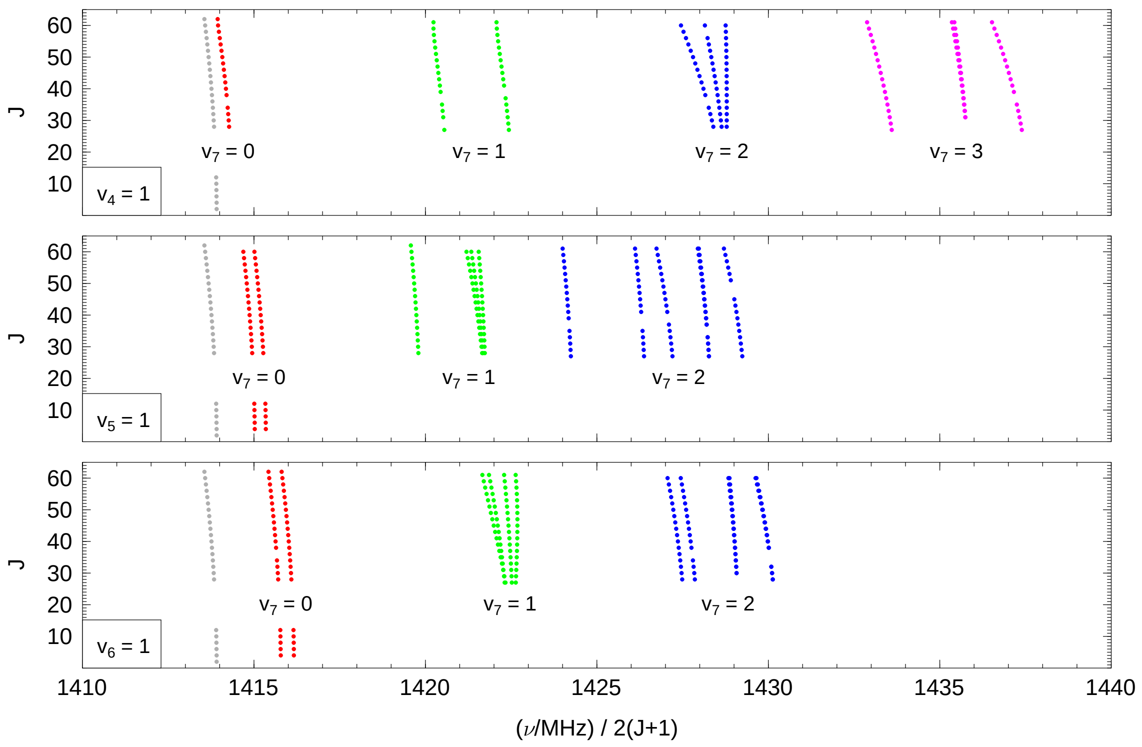


Abbildung 10.1 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$, $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$ von OC_3S. Dargestellt ist jeweils nur jeder zweite Rotationsübergang einer Serie; die grau eingezeichnete Serie gehört zum Schwingungsgrundzustand des Moleküls. Erstellt aus den Angaben in [3].

10.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Wie bereits mehrfach angesprochen, wurde der erste Versuch zur Darstellung von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S durch M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN im Jahre 1975 vor allem in der Hoffnung unternommen, im OC_3S ein Molekül zu erhalten, das ähnlich ausgeprägt quasilineares Verhalten zeigt wie OC_3O, jedoch anders als dieses über ein permanentes Dipolmoment verfügt und so die Aufnahme eines reinen Rotationsspektrums erlaubt [4]. Als die Präparation durch die Umsetzung von gasförmigem, mit Wasserdampf angereichertem Kohlenstoffsuboxid OC_3O mit festem Phosphorpentasulfid P_4S_{10} schließlich erfolgreich war und ein erstes Mikrowellen-Spektrum aufgezeichnet werden konnte, zeigte sich anhand der Satellitenstruktur jedoch sehr schnell, daß die tiefliegende CCC-Knickschwingung von OC_3S ganz anders als die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung von OC_3O einen ausgesprochen harmonischen Charakter hat. Aus der l-Typ-Verdopplungskonstante und aus den relativen Intensitäten der Vibrationssatelliten wurde die harmonische Wellenzahl dieser Knickschwingung ν_7 damals von M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN zu rund 80 cm^{-1} abgeschätzt [4], ein Wert, der immerhin niedrig genug war, um OC_3S trotz seiner vermeintlich regulär linearen Struktur auch für weitere Untersuchungen interessant zu machen.

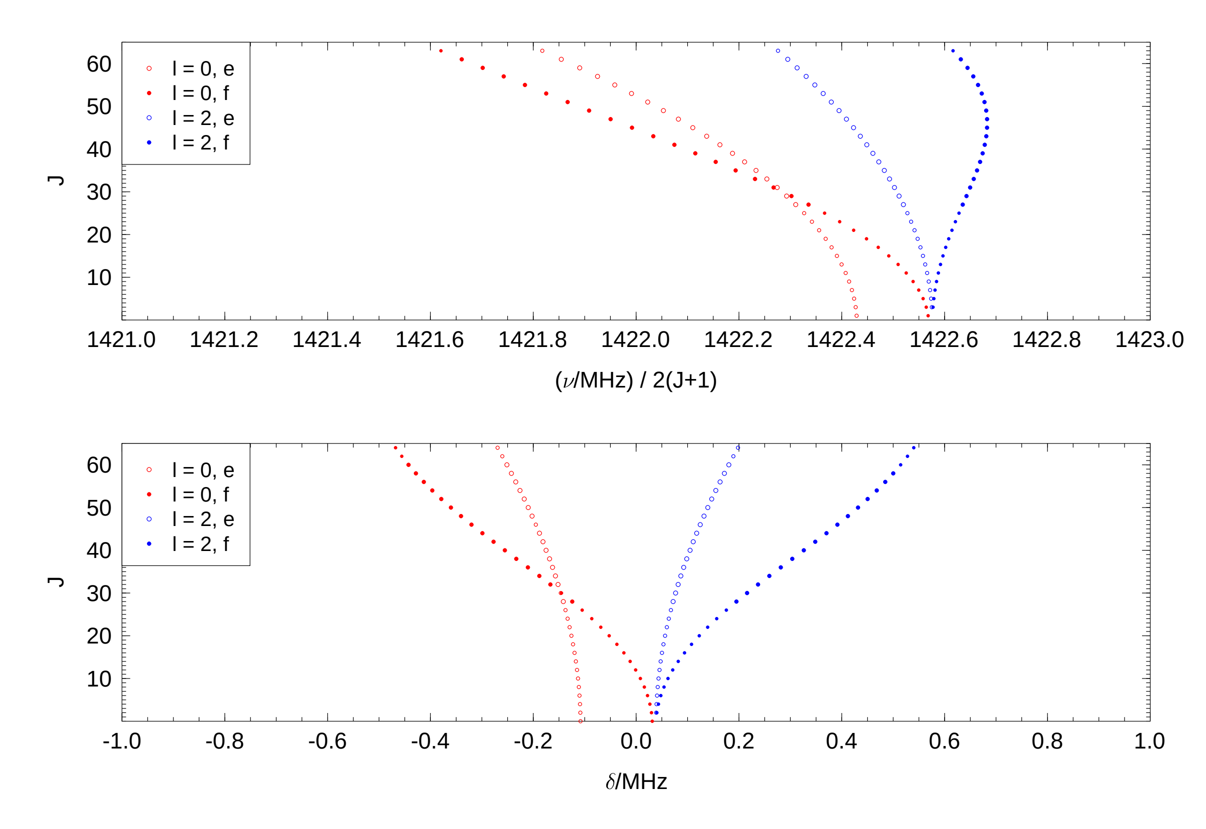


Abbildung 10.2 Fortrat-Diagramm und δ-Plot des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S (in Abbildung 10.1 grün gezeigt). Auch hier ist nur jeder zweite Rotationsübergang einer Serie dargestellt; die kleineren Kreise markieren aus den effektiven Konstanten berechnete Werte. Erstellt aus den Angaben in [3].

10.1.1 Das Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on

Sehr ausführlich wurde das Rotationsspektrum von OC_3S im Mikrowellen-Bereich zwischen 8 und 40 GHz in den Jahren 1976 bis 1979 von Peau im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht [5–8]. Hierbei konnten Rotationsübergänge bis im siebten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 sowie jeweils im ersten angeregten Zustand der beiden anderen Kickschwingungen ν_6 und ν_5 beobachtet und mit einem Vorläufer des in Kapitel 3 vorgestellten effektiven Hamilton-Operators für lineare Moleküle analysiert werden. Für die Knickschwingung ν_7 bestätigten insbesondere Vorzeichen und Betrag der erhaltenen effektiven Konstanten sowie deren regelmäßige Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl v_7 eine weitgehend harmonische Potentialfunktion. In Einklang damit konnte aus relativen Intensitätsmessungen mit $E_{\text{vib}}\,/\text{cm}^{-1} = 84.50\,(63)\ (v_7+1) - 0.62\,(11)\ (v_7+1)^2$ eine nahezu lineare Beziehung für die Energiestufen dieser Knickschwingung abgeleitet werden. Im Anschluß daran wurden um 1985 von Holland unter Anwendung der Frequenzvervielfachung einige Rotationsübergänge von OC_3S im Millimeterwellen-Bereich um 200 GHz, teilweise auch noch oberhalb von 300 GHz gemessen [9,10].

Etwa zehn Jahre später wurde dann von Wagener das Rotationsspektrum von OC_3S mit dem von ihm aufgebauten Millimeterwellen-Spektrometer zwischen 78 und 118 GHz aufgezeichnet, jedoch im Zusammenhang mit einer im nächsten Abschnitt näher zu besprechenden Untersuchung nur in Hinblick auf die Vibrationssatelliten bis zum vierten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 näher analysiert [11,12]. Schließlich wurde 1996 im Rahmen der Diplomarbeit des Autors mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von OC_3S im daran anschließenden Bereich zwischen 118 und 179 GHz aufgezeichnet und zusammen mit den noch nicht ausgewerteten Daten von WAGENER analysiert [13,3]. Hierbei konnten Rotationsübergänge bis im zehnten, teilweise sogar bis im vierzehnten angeregten Zustand der Knickschwingung ν_7 identifiziert werden, darüber hinaus aber auch Rotationsübergänge in den Knickschwingungs-Kombinationszuständen $\nu_6 + \nu_7$, $\nu_6 + 2\nu_7$, $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ sowie im ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 und in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4 + \nu_7$, $\nu_4 + 2\nu_7$ und $\nu_4 + 3\nu_7$. Auf diese Zustände soll im folgenden noch etwas näher eingegangen werden.

Ein FORTRAT-Diagramm des ν_4-, des ν_5- und des ν_6-Systems von OC_3S ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Die Zuordnung der Serien der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ zu den jeweiligen Subzuständen konnte aufgrund der Analogie zu den Zuständen $n\nu_7$ vergleichsweise einfach getroffen werden. Bei näherem Hinsehen und insbesondere beim Anpassen von spektroskopischen Konstanten zeigte sich jedoch, daß vor allem die Serien der Zustände ν_4 und $\nu_4 + \nu_7$ erheblich gestört sind. Eine entsprechende Störung wurde auch für eine Serie des Zustands $\nu_6 + 2\nu_7$ gefunden, so daß mit

Tabelle 10.1 Spektroskopische Konstanten für die Zustände $\nu_6 + n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC_3S nach Gleichung (1.11). Sämtliche Werte entnommen aus [3].

	B_{ps} /MHz	D_{ps} /Hz	H_{ps} /mHz	L_{ps} /μHz	M_{ps} /fHz	σ /kHz
$(\nu_6^1)^{1e}$	1 415.782 587 (60)	45.513 (26)	0.034 7 (35)			4.465
$(\nu_6^1)^{1f}$	1 416.167 225 (85)	45.506 (37)	0.021 4 (49)			6.392
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$	1 422.429 70 (16)	76.317 (72)	0.258 1(97)			10.957
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$	1 422.576 10 (74)	161.48 (76)	6.33 (36)	0.594 (80)	−0.081 9 (68)	8.308
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2e}$	1 422.576 150 (91)	35.769 (40)	−0.140 8 (55)			6.466
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2f}$	1 422.570 07 (53)	−48.99 (54)	−5.79 (26)	−0.688 (57)	0.089 6 (48)	5.929
$(\nu_6^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$	1 427.624 8 (26)	84.4 (19)	3.72 (57)	−0.421 (59)		73.858
$(\nu_6 + 2\nu_7)^{\beta}$	1 427.983 64 (13)	75.663 (60)	0.625 9 (81)			9.361
$(\nu_6 + 2\nu_7)^{\gamma}$	1 429.152 86 (38)	40.90 (17)	−0.279 (23)			25.777
$(\nu_6 + 2\nu_7)^{\delta}$	1 429.148 66, (35)	39.10 (15)	0.233 (21)			23.442
$(\nu_6 + 2\nu_7)^{\epsilon}$	1 430.281 84 (88)	91.76 (64)	1.42 (19)	−0.146 (20)		24.950
$(\nu_6 + 2\nu_7)^{\zeta}$	1 430.267 72 (17)	82.531 (31)				29.160
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 415.025 04 (31)	45.57 (14)	0.092 (19)			22.286
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 415.344 6 (10)	42.21 (74)	−1.03 (22)	0.126 (23)		27.742
$(\nu_5 + \nu_7)^{\alpha}$	1 419.853 73 (11)	34.980 (46)	−0.020 2 (61)			7.996
$(\nu_5 + \nu_7)^{\beta}$	1 421.791 93 (33)	82.25 (25)	0.326 (73)	0.019 7 (75)		9.156
$(\nu_5 + \nu_7)^{\gamma}$	1 421.780 90 (31)	59.30 (23)	−0.128 (69)	0.019 3 (72)		8.904
$(\nu_5 + \nu_7)^{\delta}$	1 421.780 353 (79)	28.375 (35)	−0.374 7 (48)			5.641
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\alpha}$	1 424.302 77 (11)	39.092 (49)	−0.010 7 (67)			7.898
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\beta}$	1 426.442 02 (13)	42.643 (56)	−0.025 3 (76)			8.890
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\gamma}$	1 427.326 97 (19)	79.009 (83)	0.451 (11)			12.735
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\delta}$	1 428.349 45 (36)	51.60 (16)	−0.199 (22)			25.611
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\epsilon}$	1 428.345 35 (34)	49.98 (15)	0.251 (20)			23.932
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\zeta}$	1 429.376 18 (13)	86.419 (56)	−0.145 1 (77)			8.648

hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, daß alle Subzustände der Zustände $\nu_4+n\nu_7$ in zufälliger Coriolis-Resonanz mit geeigneten Subzuständen der Zustände $\nu_6+(n+2)\,\nu_7$ stehen [3]. Diese Annahme deckt sich auch mit dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Vibrationstermschema. Die genannte Resonanz ermöglichte es somit, zumindest für die gestörte Serie des Zustands $\nu_6 + 2\nu_7$ den Betrag der Quantenzahl k sowie die Parität zuzuordnen; die Serie gehört demnach zu dem Subzustand $(\nu_6^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$. Für die anderen Serien dieses Zustands konnte die Zuordnung zu den jeweiligen Subzuständen aber noch nicht getroffen werden, und Entsprechendes galt auch für die Serien der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$. In Tabelle 10.1 sind daher zur Indizierung griechische Kleinbuchstaben verwendet.

Demhingegen konnte parallel zur Anpassung von Konstanten nach dem in Kapitel 3 beschriebenen effektiven Hamilton-Operator für lineare Moleküle eine plausible Zuordnung der Serien des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ erhalten werden, die in Abbildung 10.2 illustriert ist. Neben einem FORTRAT-Diagramm ist in dieser Abbildung auch ein δ-Plot dargestellt, in dem die Abweichungen der einzelnen reduzierten Übergangsfrequenzen von der mittleren reduzierten Übergangsfrequenz erfaßt sind. Der Vorteil eines solchen δ-Plots besteht vor allem darin, daß sich sehr deutlich die notwendigen Resonanzen erkennen lassen. In Tabelle 10.2 sind die schließlich für den Zustand $\nu_6 + \nu_7$ erhaltenen Konstanten denjenigen für die Zustände ν_6 und ν_7 gegenübergestellt.

Tabelle 10.2 Effektive Konstanten für die Zustände ν_6, ν_7 und $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S. Sämtliche Werte entnommen aus [3].

		ν_6	ν_7	$\nu_6 + \nu_7$
x_{l67}	/cm^{-1}			0.608 (12)
B_v	/MHz	1 415.974 875 (48)	1 420.553 701 (55)	1 422.537 561 (55)
d_{l67}	/kHz			0.038 365 (56)
D_v	/Hz	45.521 (16)	55.709 (17)	55.914 (25)
H_v	/µHz	28.1 (16)	57.6 (13)	56.5 (34)
q_6	/MHz	0.384 837 (53)		0.387 (13)
q_{6J}	/Hz	−0.091 7 (87)		−0.09 *
q_7	/MHz		1.750 238 (46)	1.743 (13)
q_{7J}	/Hz		−4.841 3 (68)	−4.84 *
r_{67}	/cm^{-1}			−0.867 (24)
r_{67J}	/MHz			−0.069 781 (41)
r_{67JJ}	/Hz			−0.226 4 (78)

* Während der Anpassung festgehalten.

Wesentlich ist in diesem Zusammenhang vor allem, daß sich die l-Typ-Verdopplungskonstanten q_6 und q_7 im Zustand $\nu_6 + \nu_7$ nur geringfügig von denjenigen in den Zuständen ν_6 und ν_7 unterscheiden, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

10.1.2 Das Vibrationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on

Erste, niedrigaufgelöste Vibrationsspektren von festem und gasförmigem OC_3S wurden bereits 1978 von NICOLAISEN und CHRISTIANSEN aufgenommen und hinsichtlich des Kraftfeldes analysiert [14]. Hierbei konnten sämtliche Normalschwingungen mit Ausnahme der tiefliegenden CCC-Knickschwingung ν_7 identifiziert werden, für die aus der Differenzbande $\nu_2 - \nu_7$ ein Termwert von 77 cm^{-1} abgeschätzt wurde.

Die Aufnahme hochaufgelöster Vibrationsspektren war hingegen erst möglich, nachdem von BOCK, DAMMEL und JACULI 1986 eine alternative, weitaus effizientere Synthesemethode für OC_3S über die Gasphasenpyrolyse von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]-1(8),3(6)-dien ausgearbeitet worden war [15]. Die ersten Untersuchungen wurden wie oben bereits angedeutet von HOLLAND am Herzberg Institute of Astrophysics des National Research Council of Canada mit einem Bomem DA3 im Wellenzahlenbereich von 50 bis 660 cm^{-1} bei einer apodisierten Auflösung von $4 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} durchgeführt [1,2]. Hierbei konnten jedoch nur die Fundamentalbanden der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 um 595 cm^{-1} und der höchstliegenden Knick-

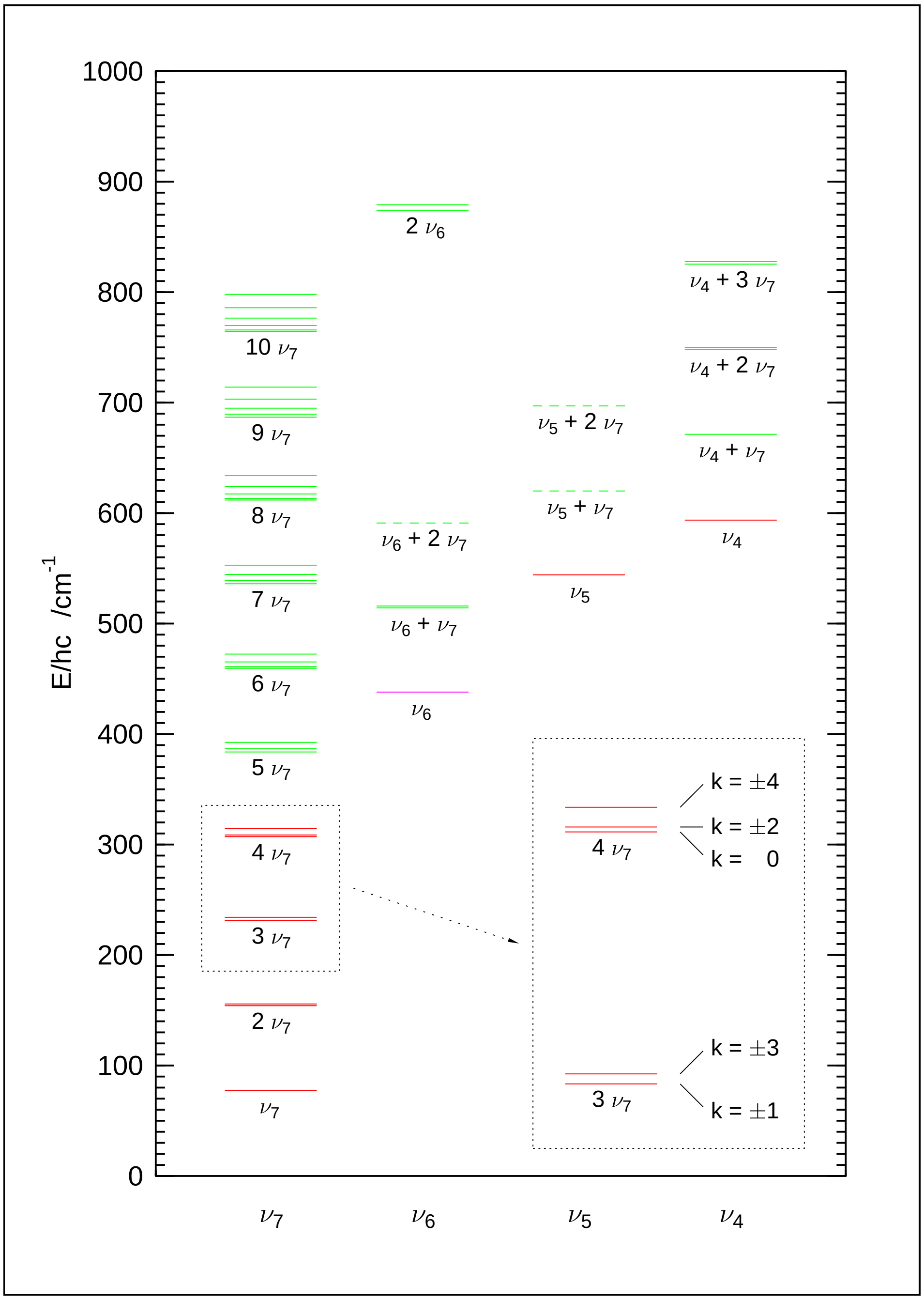


Abbildung 10.3 Vibrationstermschema von OC_3S unterhalb von 1 000 cm^{-1}. Ist ein Zustand nur über reine Rotationsspektren charakterisiert, so sind die Termwerte der einzelnen Subzustände in grün eingetragen. Demhingegen sind die Termwerte sämtlicher Subzustände in rot eingetragen, wenn ein Zustand zusätzlich auch über rotationsaufgelöste Vibrationsspektren charakterisiert ist. Für den in magenta eingezeichneten Zustand ν_6 stehen neben Informationen aus dem reinen Rotationsspektrum nur Informationen aus dem niedrigaufgelösten Vibrationsspektrum zur Verfügung, und für die gestrichelt eingezeichneten Zustände konnten die einzelnen Serien bis dahin noch nicht zu den jeweiligen Subzuständen zugeordnet und auch keine effektiven Konstanten bestimmt werden.

schwingung ν_5 um 545 cm^{-1} analysiert werden, wohingegen bereits die Fundamentalbanden der Knickschwingungen ν_6 um 440 cm^{-1} und ν_7 um 80 cm^{-1} zu schwach für eine Analyse der Rotationsstruktur waren. Anschließend wurde dann mit dem Bruker IFS 120 HR in Gießen auch das Infrarot-Spektrum zwischen 700 und 2 460 cm^{-1} in hoher Auflösung aufgenommen [16,2], wobei neben den Fundamentalbanden der Streckschwingung ν_1 um 2 260 cm^{-1}, der Streckschwingung

ν_7 um 1 960 cm^{-1} und der Streckschwingung ν_3 um 1 280 cm^{-1} auch die Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_7$, die heiße Bande $\nu_2 + \nu_7 - \nu_7$ und die Differenzbande $\nu_2 - \nu_7$ analysiert werden konnten. Ein Vergleich der Kombinationsbande mit der Fundamentalbande wie auch ein Vergleich der heißen Bande und der Differenzbande resultierte in einem Termwert von 77.630 94 (20) cm^{-1} für den ersten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7. In Tabelle 10.3 sind die Termwerte der jeweils ersten angeregten Zustände aller Normalschwingungen zusammengefaßt.

Tabelle 10.3 Bandenursprünge der Fundamentalbanden von OC_3S. Entnommen aus [1] und [16].

Index	Symmetrie	Bandenursprung
ν_1	Σ^+	2 257.529 15 (20) cm^{-1}
ν_2	Σ^+	1 961.966 97 (20) cm^{-1}
ν_3	Σ^+	1 279.315 16 (20) cm^{-1}
ν_4	Σ^+	593.640 43 (27) cm^{-1}
ν_5	Π	544.101 24 (21) cm^{-1}
ν_6	Π	(438) cm^{-1}
ν_7	Π	77.630 94 (20) cm^{-1} *

* Berechnet. Siehe Text.

Schließlich konnte 1995 von Wagener mit dem TuFIR-Spektrometer am European Laboratory for Nonlinear Spectroscopy in Florenz auch das Bandensystem der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 in hoher Auflösung aufgenommen werden [11,12]. Neben der Fundamentalbande konnten insbesondere auch die heißen Banden bis $4\nu_7 - 3\nu_7$ identifiziert und zusammen mit den oben angesprochenen Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich zwischen 78 und 118 GHz sowie allen Rotationsübergängen aus älteren Arbeiten analysiert werden. Für den ersten angeregten Zustand erbrachte die Analyse einen Termwert von 2 327 314.753 (76) MHz entsprechend 77.630 864 0 (25) cm^{-1}. Als zusätzlich auch eine größere Anzahl von Rotationsübergängen im Frequenzbereich zwischen 118 und 179 GHz zur Verfügung stand, wurde eine erneute Anpassung effektiver Konstanten vorgenommen, wobei sich die Termwerte jedoch nur noch unwesentlich änderten [13,3]. Eine Zusammenfassung aller Informationen über Vibrationszustände des OC_3S unterhalb von 1 000 cm^{-1} kann Abbildung 10.3 entnommen werden.

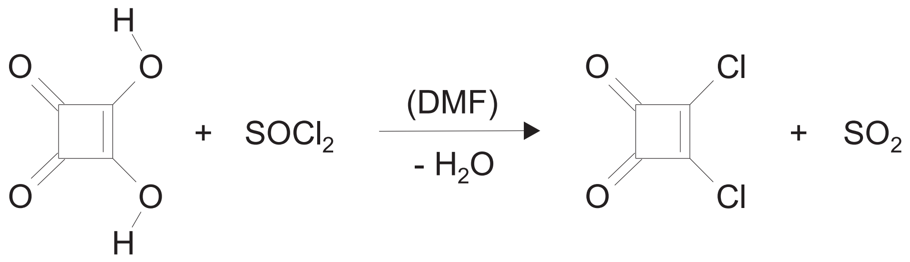
10.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Wenngleich das hier diskutierte hochaufgelöste Infrarot-Spektrum von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S im Bereich der Knickschwingungen ν_5 und ν_6 noch mit einer älteren Probe aufgezeichnet wurde [3], so wurde doch eine kleinere Menge des von Bock *et al.* [15] eingeführten Pyrolysevorläufers 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien synthetisiert, welche dann später im Zusammenhang mit den im nächsten Kapitel vorgestellten Untersuchungen auch Verwendung fand. Daher soll in diesem Abschnitt nochmals kurz der Syntheseweg beschrieben werden.

10.2.1 Darstellung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion

Nach der Vorschrift von De Selms, Fox und Riordan [17] wurden 10.4 g (90 mmol) 1,2-Dihydroxycyclobuten-3,4-dion (Quadratsäure) in einen Rundkolben eingewogen und im Argon-

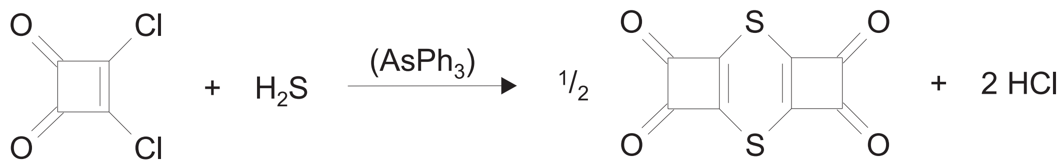
Gegenstrom 100 ml absolutes Benzol, 19.7 ml (270 mmol) Thionylchlorid sowie als Katalysator 1 ml absolutes N,N-Dimethylformamid (DMF) zugesetzt. Die Suspension wurde unter Rühren langsam zum Rückfluß erhitzt, wobei oberhalb von 70 °C eine merkliche Gasentwicklung von Schwefeldioxid einsetzte, die nach etwa 1 h beendet war:



Daraufhin wurde der Ansatz erkalten gelassen und das Benzol im Rotationsverdampfer bei einem reduzierten Druck von rund 200 mbar und einer Badtemperatur von etwa 50 °C weitestgehend abdestilliert. Der intensiv rotbraune Rückstand wurde in 260 ml niedrigsiedendem Petrolether aufgenommen, 40 ml Dichlormethan zugesetzt und die Lösung zweimal mit jeweils 100 ml Eiswasser gewaschen. Die so erhaltene orangefarbene, in dünner Schicht gelbgrüne Lösung wurde über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel wieder im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 55 °C abdestilliert und das zurückbleibende rotbraune Öl erneut in 200 ml absolutem Benzol gelöst.

10.2.2 Darst. von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien

Die auf diesem Wege dargestellte Lösung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion in Benzol wurde im wesentlichen nach einer Vorschrift von SCHMIDT, AIMENE und HOCH [18] im Argon-Gegenstrom in einen Dreihalskolben eingefüllt, im Ethanolbad auf rund 5 °C abgekühlt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Im kräftigen Schwefelwasserstoff-Strom wurde nun unter Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 20.0 g Triphenylarsin in 100 ml absolutem Benzol zugetropft und anschließend der Schwefelwasserstoff-Strom auf rund 25 Bläschen pro Minute reduziert, wobei sich langsam ein orangefarbener Niederschlag bildete:



Nach 1 h wurde der Schwefelwasserstoff-Strom abermals reduziert auf rund 8 Bläschen pro Minute, nach weiteren 2 h schließlich ganz abgestellt. Danach wurde der Ansatz auf 0 °C abgekühlt und der ausgefallene orangefarbene Feststoff abgesaugt.

Der aus insgesamt zwei Präparationen nach obigem Muster erhaltene Feststoff wurde etwa 1 h bei Raumtemperatur mit 100 ml absolutem Benzol gerührt, die Suspension danach auf 5 °C abgekühlt und der Feststoff erneut abgesaugt. Die Substanz wurde einige Tage im Exsikkator über festem Paraffin getrocknet und noch anhaftende Reste Benzol schließlich im Hochvakuum entfernt. In 45.8 %iger Ausbeute wurden hierbei schließlich 9.24 g (41.2 mmol) Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien erhalten.

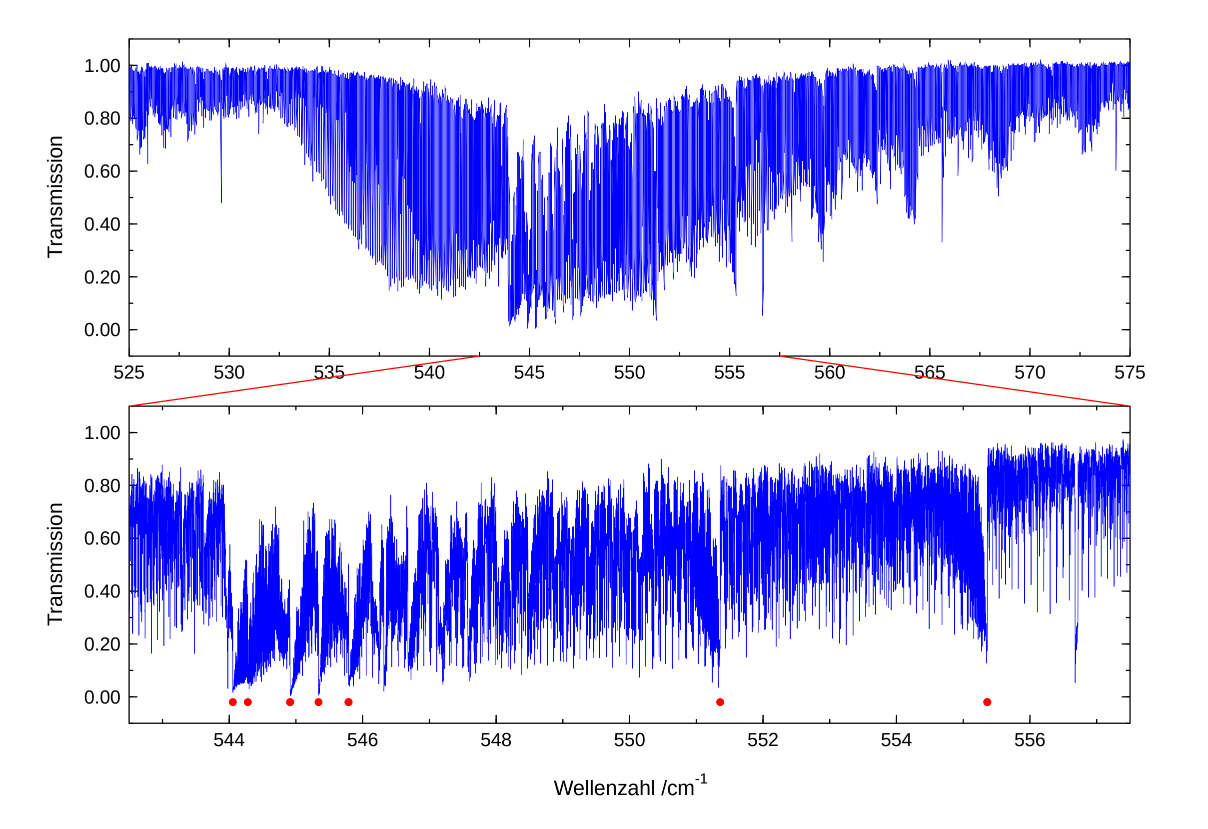


Abbildung 10.4 Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von OC_3S. Die roten Punkte markieren die später zugeordneten Q-Zweige.

10.3 Aufnahme des MIR-Spektrums zwischen 400 und 700 cm^{-1}

Indem die erneute Aufnahme des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S im mittleren Infrarot neben der Identifizierung der Fundamentalbande der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} vor allem die Charakterisierung einiger durch thermische Anregung der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 hervorgerufener heißen Banden der Knickschwingung ν_5 um 545 cm^{-1} zum Ziel hatte, wurden die instrumentellen Parameter auf den Wellenzahlenbereich von etwa 400 bis 700 cm^{-1} optimiert. Da die hierzu getroffene Auswahl von Komponenten und Einstellungen bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des verwendeten FTIR-Spektrometers in Kapitel 5 diskutiert worden ist, bleibt in diesem Abschnitt wiederum nur der „chemische" Anteil des Experiments zu betrachten.

10.3.1 Konzeption des Experiments

Da das Heterokumulen OC_3S im Vergleich zu den bisher behandelten (Pseudo-)Halogenfulminaten deutlich stabiler ist, wurde diesmal eine statische Messung vorgenommen. Auch hierzu wurde die bereits hinlänglich bekannte, kühlbare Absorptionszelle aus Glas mit einer Länge von 3 m verwendet. Wegen der erwarteten hohen Liniendichte wurde hier bei einer Temperatur von etwa −50 °C gemessen. Hierdurch verloren zwar insbesondere die höheren heißen Banden an Intensität, jedoch war nur so zu gewährleisten, daß das Spektrum überhaupt hinreichend aufgelöst und damit analysierbar war. Außerdem wurde durch die Kühlung die Zerfallsgeschwindigkeit der Probe deutlich reduziert.

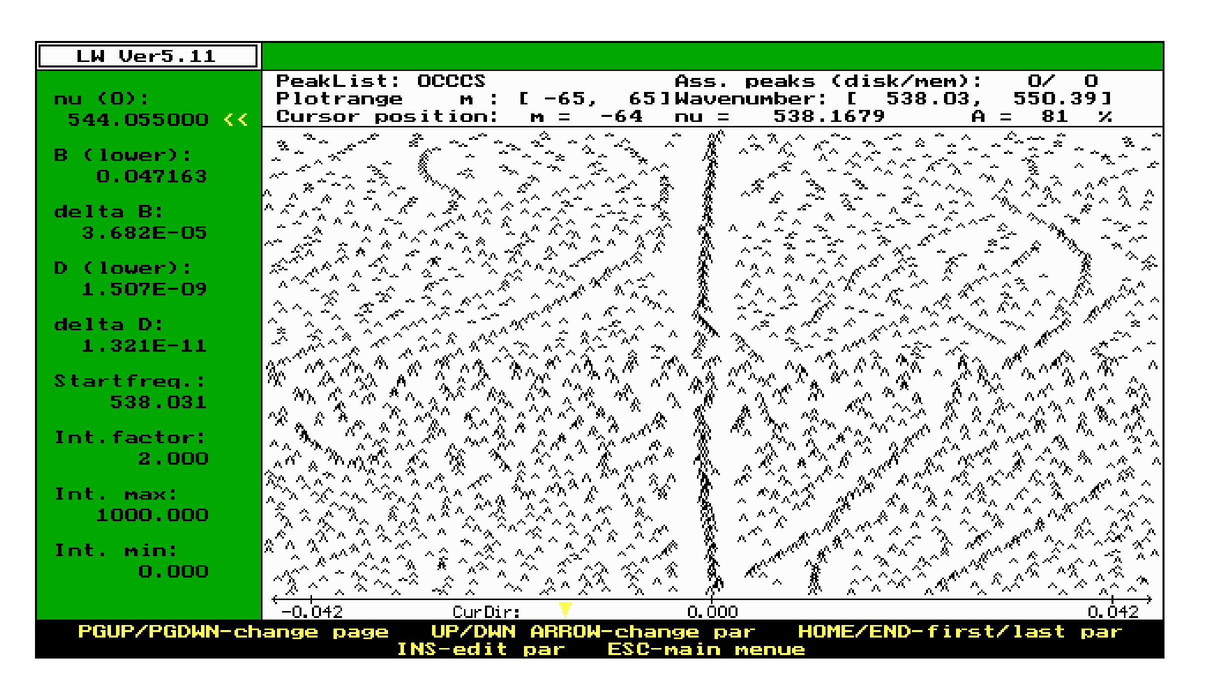


Abbildung 10.5 LOOMIS-WOOD-Plot der ν_5-Fundamentalbande von OC_3S. Sämtliche Übergänge des P-Zweigs und des R-Zweigs stehen etwa in der Mitte des Bildschirms nahezu senkrecht untereinander.

10.3.2 Durchführung der Messungen

Zur Aufnahme des Spektrums wurde die gekühlte Absorptionszelle mit etwa 0.60 mbar OC_3S befüllt, wozu die bei der Temperatur flüssigen Stickstoff aufbewahrte Probe kurzzeitig auf $-35\,°C$ erwärmt wurde. Während einer Meßzeit von nahezu vier Stunden wurden nun insgesamt 60 Einzelmessungen gemittelt, wobei der Druck in der Absorptionszelle um etwa die Hälfte anstieg.

10.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Da wie bereits angedeutet wider Erwarten keinerlei verwertbare Signale im Bereich der Knickschwingung ν_6 um $440\,cm^{-1}$ erhalten werden konnten, konzentrierte sich die Auswertung auf das Bandensystem der Knickschwingung ν_5 um $545\,cm^{-1}$, das graphisch in Abbildung 10.4 gezeigt ist. Auffällig sind vor allem die zahlreichen intensiven Q-Zweige, die sich angefangen mit dem Q-Zweig der Fundamentalbande bei $544\,cm^{-1}$ bis weit in den R-Zweig der Fundamentalbande hinein ausbreiten. Diese doch merklich irreguläre Struktur des Bandensystems, der heißen Banden $\nu_5 + n\nu_7 - n\nu_7$ weist bereits darauf hin, daß sich die Kombinationszustände $\nu_5 + n\nu_7$ nicht ganz so verhalten, wie man für ungestörte Kombinationszustände in einem regulär linearen Molekül erwarten würde. Hierauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Mit dem bereits mehrfach erwähnten LOOMIS-WOOD-Programm LW51 von STROH [19] wurden nun wieder zunächst sämtliche P-Zweig- und R-Zweig-Übergänge der Fundamentalbande zugeordnet. Hierzu wurden die in Tabelle 10.4 und 10.1 aufgeführten, der Diplomarbeit des Autors entnommenen spektroskopischen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten des

Tabelle 10.4 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_7 und $2\nu_7$ von OC_3S nach Gleichung (1.11). Sämtliche Werte entnommen aus [3].

	$B_{\rm ps}$ /MHz	$D_{\rm ps}$ /Hz	$H_{\rm ps}$ /mHz	$L_{\rm ps}$ /μHz	$M_{\rm ps}$ /fHz	σ /kHz
Grund	1 413.921 168 (57)	45.174 (25)	0.023 5 (33)			4.304
$(\nu_7^1)^{1e}$	1 419.678 198 (69)	53.110 (30)	0.040 9 (40)			5.197
$(\nu_7^1)^{1f}$	1 421.429 270 (57)	58.255 (26)	0.068 7 (35)			4.088
$(2\nu_7^0)^{0e}$	1 427.146 04 (16)	142.68 (12)	0.860 (35)	0.084 0 (37)		4.611
$(2\nu_7^2)^{2e}$	1 427.169 36 (23)	−10.71 (17)	−0.705 (50)	0.081 5 (53)		6.560
$(2\nu_7^2)^{2f}$	1 427.170 202 (71)	66.056 (32)	0.086 7 (43)			5.054

Schwingungsgrundzustands und des Subzustands $(\nu_5^1)^{1e}$ vorgegeben. Das Zentrum der Subbande wurde aus dem Anfang des Q-Zweigs zu 544.055 cm^{-1} abgeschätzt, womit sich schließlich die in Abbildung 10.5 gezeigte Bildschirmgraphik ergab: Die gesuchten Übergänge stehen wieder mit korrekt zugeordneten Rotationsquantenzahlen nahezu senkrecht untereinander und konnten so problemlos identifiziert werden. Im P-Zweig ließen sich Übergänge bis $J'' = 151$ zuordnen, im R-Zweig bis $J'' = 153$, was immerhin bereits einen kleinen Fortschritt gegenüber den Ergebnissen von HOLLAND [1, 2] mit $J'' = 134$ im P-Zweig und $J'' = 79$ im R-Zweig darstellt.

Ein sehr viel entscheidenderer Fortschritt konnte jedoch durch die Zuordnung sämtlicher Subbanden der heißen Banden $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ erzielt werden. Die Vorgehensweise war hierbei ganz ähnlich wie oben beschrieben: Um etwa die Subbande $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} - (\nu_7^1)^{1f}$ zuzuordnen, wurde als Rotationskonstante des unteren Subzustands die spektroskopische Rotationskonstante des Subzustands $(\nu_7^1)^{1f}$ vorgegeben, als Rotationskonstante des oberen Subzustandes nacheinander die spektroskopischen Rotationskonstanten der Subzustände $(\nu_5 + \nu_7)^{\alpha}$ und $(\nu_5 + \nu_7)^{\beta}$, von denen einer mit dem Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ identisch sein muß, der andere hingegen mit dem Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$. Indem ferner das Zentrum der Subbande $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} - (\nu_7^1)^{1f}$ mit dem Anfang des Q-Zweigs $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{1f} - (\nu_7^1)^{1e}$ zusammenfallen muß, wurden für beide Kombinationen nacheinander die Anfänge der intensivsten Q-Zweige als potentielle Zentren der Subbande zugrundegelegt, bis einmal eine passende Zuordnung gefunden wurde, bis also wieder eine Bildschirmgraphik mit nahezu senkrecht untereinanderstehenden Übergängen erhalten wurde. Mit der spektroskopischen Rotationskonstante des Subzustands $(\nu_5 + \nu_7)^{\beta}$ und dem Anfang des Q-Zweigs unterhalb von 544.28 cm^{-1} konnte schließlich eine solchermaßen plausible Zuordnung erhalten werden. Damit war der Subzustand $(\nu_5 + \nu_7)^{\beta}$ als Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ identifiziert,

Tabelle 10.5 Identifikation der einzelnen Subzustände der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC_3S.

alte Bezeichnung	neue Zuordnung	$B_{\rm ps}$ /MHz *	$D_{\rm ps}$ /Hz *
$(\nu_5 + \nu_7)^{\alpha}$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$	1 419.853 73 (11)	34.980 (46)
$(\nu_5 + \nu_7)^{\beta}$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$	1 421.791 93 (33)	82.25 (25)
$(\nu_5 + \nu_7)^{\gamma}$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e}$	1 421.780 90 (31)	59. 30 (23)
$(\nu_5 + \nu_7)^{\delta}$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f}$	1 421.780 353 (79)	28.375 (35)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\alpha}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e}$	1 424.302 77 (11)	39.092 (49)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\beta}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f}$	1 426.442 02 (13)	42.643 (56)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\gamma}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1f}$	1 427.326 97 (19)	79.009 (83)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\delta}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f}$	1 428.349 45 (36)	51.60 (16)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\epsilon}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3e}$	1 428.345 35 (34)	49.98 (15)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^{\zeta}$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$	1 429.376 18 (13)	86.419 (56)

* Übernommen aus Tabelle 10.9.

und gleichzeitig war der Q-Zweig $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e} - (\nu_7^1)^{1f}$ zugeordnet. Entsprechend wurde auch für

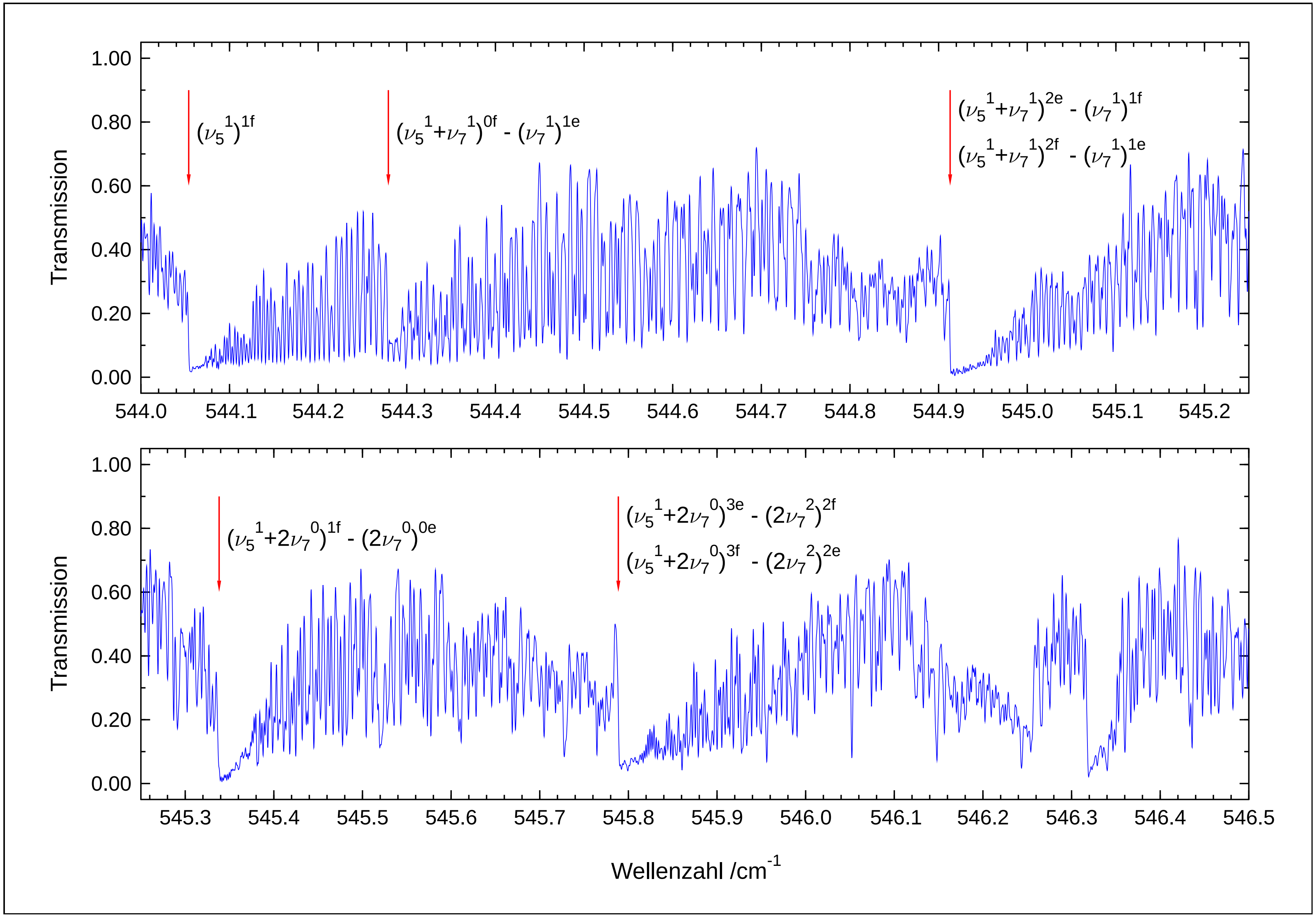


Abbildung 10.6 Zuordnung der Q-Zweige unterhalb von 550 cm^{-1} im ν_5-Bandensystem von OC_3S.

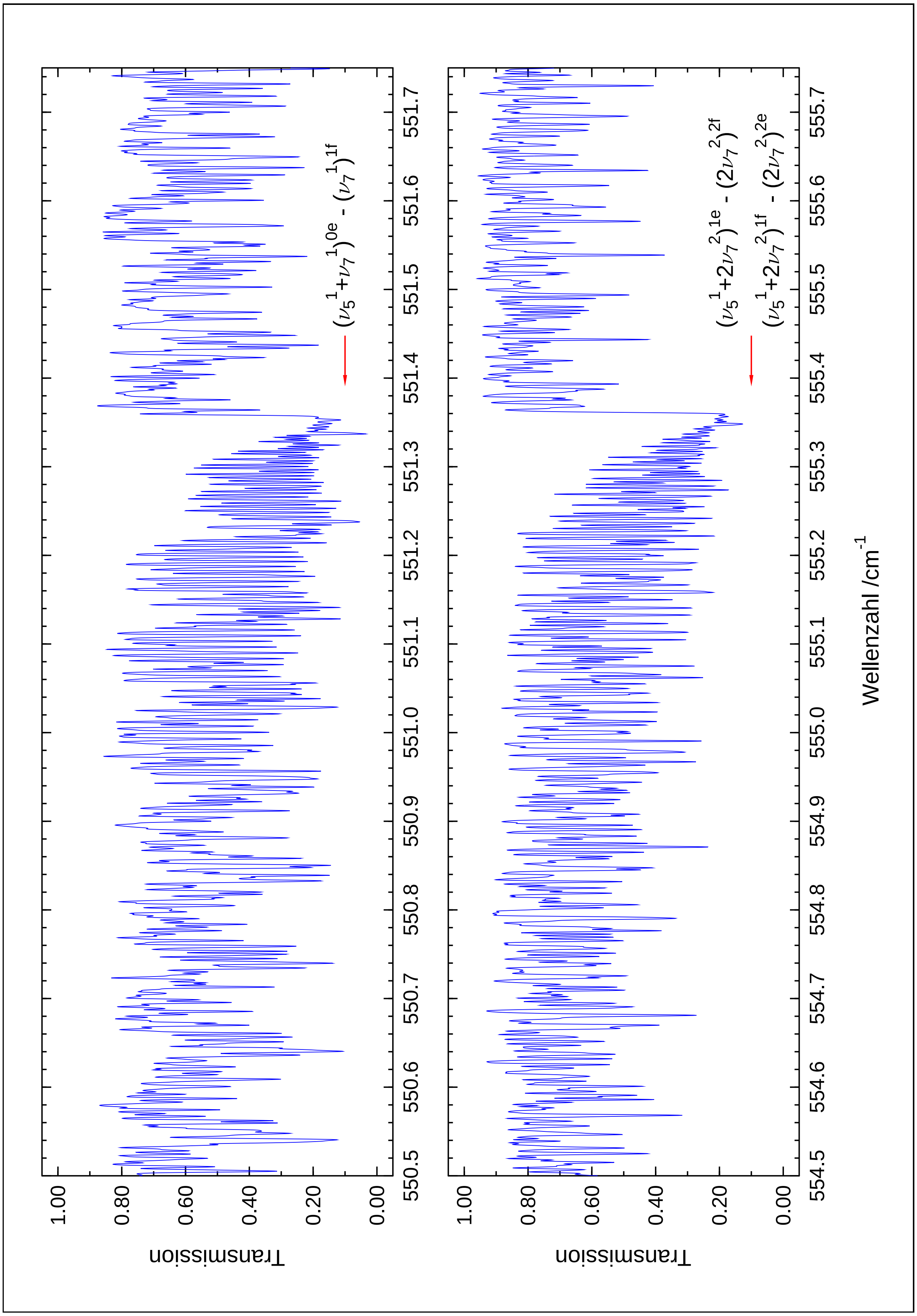


Abbildung 10.7 Zuordnung der Q-Zweige oberhalb von 550 cm^{-1} im ν_5-Bandensystem von OC_3S.

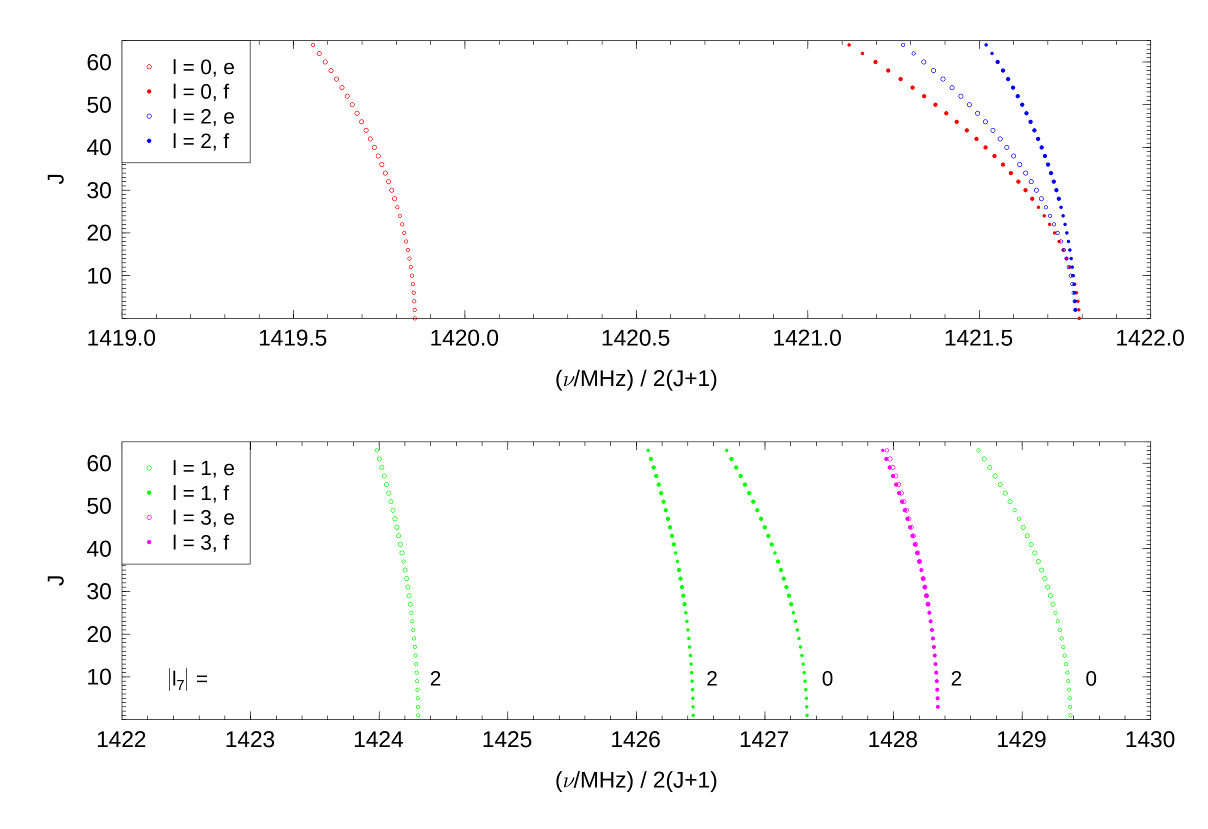


Abbildung 10.8 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ (oben) und $\nu_5 + 2\nu_7$ (unten) von OC_3S.

alle anderen Subbanden vorgegangen. Die Identifikation der einzelnen Subzustände ist in Tabelle 10.5 zusammengefaßt, die Zuordnung der Q-Zweige kann Abbildung 10.6 und 10.7 entnommen werden. Aus der Zuordnung der Q-Zweige läßt sich ableiten, daß die Subzustände $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ sowie $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e}$ und $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f}$ energetisch jeweils deutlich oberhalb der anderen Subzustände des entsprechenden Zustands liegen, daß also scheinbar eine ungewöhnlich große vibratorische l-Typ-Verdopplung vorliegt. Entsprechend unterscheiden sich auch die spektroskopischen Rotationskonstanten etwa für die Subzustände $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ und $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ doch beträchtlich mehr als etwa für die Subzustände $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ und $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$. Zur Illustration mag ein Vergleich von Abbildung 10.8 mit Abbildung 10.2 dienen. In Abbildung 10.9 ist schließlich ein kleiner Ausschnitt aus dem Bereich der P-Zweige gezeigt, der die große Liniendichte im Spektrum nochmals verdeutlichen soll.

10.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Nachdem P-Zweig und R-Zweig-Übergänge der Fundamentalbande und der ersten beiden heißen Banden soweit wie möglich zugeordnet worden waren, wurde jede Bande für sich einer ersten Analyse mit dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten effektiven Hamilton-Operator nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [20,21] unterzogen, wie er in mehr oder weniger modifizierter Form in den Programmen der linc-Familie implementiert ist. Zusätzlich zu den Rotations-Vibrationsübergängen wurden immer auch sämtliche aus älteren Arbeiten bekannten reinen Rotationsübergänge in den jeweiligen Zuständen berücksichtigt, wie sie in der Diplomarbeit des Autors angegeben sind [3]. Die einzelnen Übergänge wurden wieder entsprechend ihren experimentellen Unsicherheiten ge-

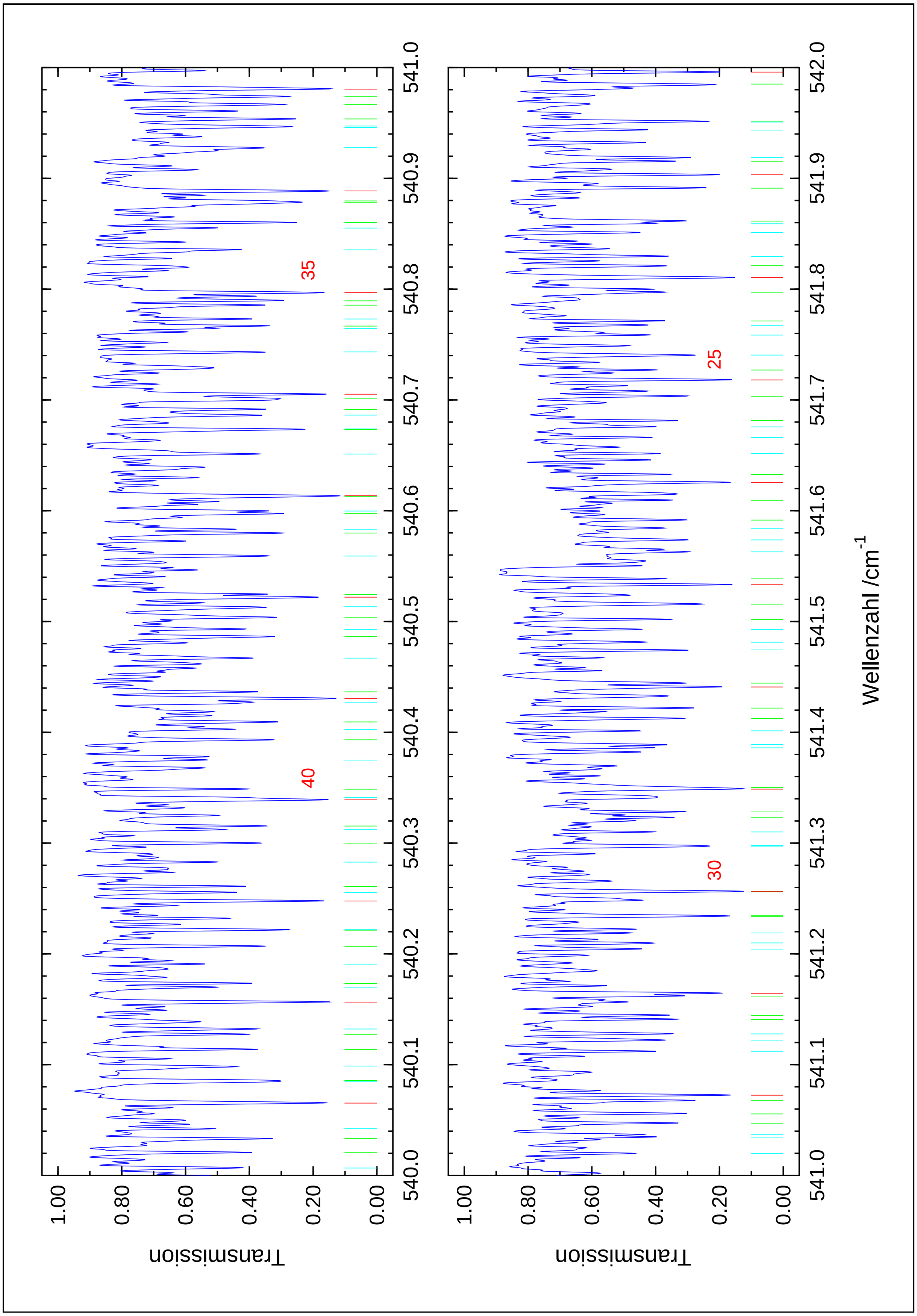


Abbildung 10.9 Ausschnitt aus dem Bereich der P-Zweige im ν_5-Bandensystem von OC_3S. Die Linien des P-Zweigs der Fundamentalbande sind rot markiert, die Linien der P-Zeige der ersten heißen Bande grün und die Linien der P-Zweige der zweiten heißen Bande cyan. Für einige Linien der Fundamentalbande sind zudem die Rotationsquantenzahlen J'' angegeben.

wichtet, wobei für die Rotations-Vibrationsübergänge eine Unsicherheit von $5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$, für die reinen Rotationsübergänge eine Unsicherheit von 10 kHz zugrundegelegt wurde.

Zur Analyse der Fundamentalbande konnte problemlos eine ältere linc-Variante in Gestalt der Variante linc96x5 eingesetzt werden. Die letztlich verwendeten Matrixelemente wichen hierbei nur in wenigen Punkten von der ursprünglichen Formulierung ab:

$$\begin{aligned}
\langle v_t, k|\, \hat{H}\, |v_t, k\rangle =\; & G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 \\
& + [B_v + d_{Jl} k^2 + h_{lJ} k^4] f(k,k) \\
& - [D_v + h_{Jl} k^2] f(k,k)^2 + H_v f(k,k)^3 \\
\langle v_t, l|\, \hat{H}\, |v_t, k+2\rangle =\; & \tfrac{1}{4}[q_t + q_{tJ} J\,(J+1) + q_{tJJ} J^2\,(J+1)^2] \\
& \cdot \sqrt{(v_t - k)\,(v_t + k + 2)}\, f(k, k+2)\,,
\end{aligned} \tag{10.1}$$

wobei die Funktionen $f(k,k)$ und $f(k,k+2)$ wieder wie in Gleichung (3.83) definiert sind.

Umfangreichere Vorarbeiten waren hingegen zur Analyse der beiden heißen Banden notwendig: Die gängigen linc-Varianten waren allesamt auf die Untersuchung der Knallsäure HCNO abgestellt, bei der eine starke zufällige Resonanz zwischen den Niveaus der Zustände $\nu_4 + 2\nu_5$ und $2\nu_4$ vorliegt. Wegen der zur Beschreibung dieser Resonanz zusätzlich notwendigen Matrixelemente waren insbesondere die Matrixelemente für eine einfach und eine zweifach angeregte Knickschwingung nur in vergleichsweise rudimentärer Form enthalten, die nunmehr völlig unzureichend war. Aufbauend auf einer neueren linc-Variante wurde daher die Variante linc98x5 entwickelt, indem parallel zur Analyse der beiden heißen Banden eine Reihe von Veränderungen an den Matrixelementen für zwei angeregte Knickschwingungen vorgenommen wurden. Schließlich erwiesen sich folgende Matrixelemente als zweckmäßig:

$$\begin{aligned}
\langle 1, v_t, k|\, \hat{H}\, |1, v_t, k\rangle =\; & G_v + x_{l(t't)}\,(k-1) + x_{l(tt)}\,(k-1)^2 \\
& + [B_v + d_{l(t't)}\,(k-1) + d_{l(tt)}\,(k-1)^2] f(k,k) \\
& - D_v f(k,k)^2 + H_v f(k,k)^3 \\
\langle 1, v_t, k\rangle\, \hat{H}\, |1, v_t, k+2\rangle =\; & \tfrac{1}{4}[q_t + q_{tJ} J\,(J+1)] \\
& \cdot \sqrt{(v_t - k + 1)\,(v_t + k + 1)}\, f(k, k+2) \\
\langle 1, v_t, k|\, \hat{H}\, |{-1}, v_t, k-2\rangle =\; & \tfrac{1}{2}[q_{t'} + q_{t'J} J\,(J+1)] \\
& \cdot f(k, k-2) \\
\langle 1, v_t, k|\, \hat{H}\, |{-1}, v_t, k+2\rangle =\; & \tfrac{1}{4} q_{t't} \\
& \cdot \sqrt{(v_t - k - 1)\,(v_t - k + 1)\,(v_t + k + 1)\,(v_t + k + 3)}\, f(k, k+2) \\
\langle 1, v_t, k|\, \hat{H}\, |{-1}, v_t, k\rangle =\; & \tfrac{1}{2}[r_{t't} + r_{t'tJ} J\,(J+1) + r_{t'tJJ} J^2\,(J+1)^2 + r_{t'tJJJ} J^3\,(J+1)^3] \\
& \cdot \sqrt{(v_t - k + 1)\,(v_t + k + 1)}\,.
\end{aligned} \tag{10.2}$$

Nachdem für jede Bande ein initialer Satz von Parametern angepaßt werden konnte, wurden die Datensätze dahingehend modifiziert, daß allen Übergängen, deren experimentelle Position um ein Vielfaches der üblichen experimentellen Unsicherheit von ihrer berechneten Position abwich, ein Gewicht von Null gegeben wurde. Auf dieser Grundlage wurden dann zunächst Prognosen für die Positionen sämtlicher Q-Zweig-Übergänge der jeweiligen Bande berechnet und danach eine automatische Routine gestartet, die aus der Linienliste zu jeder berechneten Position die nächstliegende experimentelle Position auslas und in den Datensatz integrierte. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß für die Q-Zweige $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e} - (\nu_7^1)^{1f}$ und $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f} - (2\nu_7^2)^{2e}$ aufgrund einer zu hohen Liniendichte keine individuellen Übergänge identifiziert werden konnten. Im nächsten Schritt wurde für jede Bande erneut ein Satz von Parametern angepaßt und die Datensätze nochmals wie oben beschrieben modifiziert.

Zur abschließenden Bestimmung von effektiven Konstanten waren nunmehr noch die Vibrationsenergien der unteren Subzustände, namentlich $(\nu_7^1)^{1e/f}$ bzw. $(2\nu_7^0)^{0e}$ und $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ festzulegen. Zu diesem Zweck wurden für den Zustand ν_7 die Konstante G_v und für den Zustand $2\nu_7$ die Konstanten G_v und x_l aus der letzten Analyse des ν_7-Bandensystems [13, 3] übernommen und festgehalten. Auf diese Weise konnten schließlich die in Tabelle 10.6 angegebenen Konstanten

Tabelle 10.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$.

		Grund	ν_7	$2\nu_7$
G_v	/cm^{-1}	0	77.630 863 1 *	154.127 530 1 *
x_l	/cm^{-1}			0.387 378 7 *
B_v	/MHz	1 413.912 132 (57)	1 420.553 737 (46)	1 427.145 301 (72)
d_{Jl}	/MHz			0.006 092 (21)
D_v	/Hz	45.153 (15)	55.720 (13)	65.969 (16)
h_{Jl}	/Hz			0.021 7 (31)
H_v	/μHz	19.6 (15)	58.5 (11)	86.5 (12)
L_v	/pHz	404 (44)		
q_7	/MHz		1.751 004 (90)	1.761 01 (24)
q_{7J}	/Hz		−5.110 (26)	−5.233 (69)
q_{7JJ}	/μHz		23.0 (21)	29.7 (50)
		ν_5	$\nu_5 + \nu_7$	$\nu_5 + 2\nu_7$
G_v	/cm^{-1}	544.101 069 (29)	624.043 998 (16)	703.056 2 (27)
x_{l57}	/cm^{-1}		−1.358 065 (16)	−1.412 24 (66)
x_{l77}	/cm^{-1}			0.368 0 (10)
B_v	/MHz	1 415.186 085 (43)	1 421.301 735 (40)	1 427.292 9 (66)
d_{l57}	/MHz		0.478 880 (41)	0.478 4 (16)
d_{l77}	/MHz			0.023 9 (25)
D_v	/Hz	45.192 (11)	51.440 (14)	58.034 (14)
H_v	/μHz	26.94 (64)	30.6 (16)	42.0 (17)
q_5	/MHz	0.323 635 (66)	0.601 3 (13)	0.992 8 (23)
q_{5J}	/Hz	−0.053 (12)	−2.07 (16)	3.403 (24)
q_7	/MHz		1.905 93 (98)	1.871 9 (13)
q_{7J}	/Hz		−6.67 (14)	−2.380 (60)
q_{57}	/MHz			−0.225 47 (57)
r_{57}	/cm^{-1}		3.539 521 (23)	3.726 46 (76)
r_{57J}	/MHz		−0.968 773 (63)	−1.013 3 (18)
r_{57JJ}	/Hz		8.162 (23)	7.501 (19)
r_{57JJJ}	/μHz		−50.8 (29)	−94.2 (15)
σ	/kHz	18.5	21.1	23.3

* Während der Anpassung festgehalten.

erhalten werden. Eine Zusammenstellung aller experimentellen Linienpositionen sowie deren Ab-

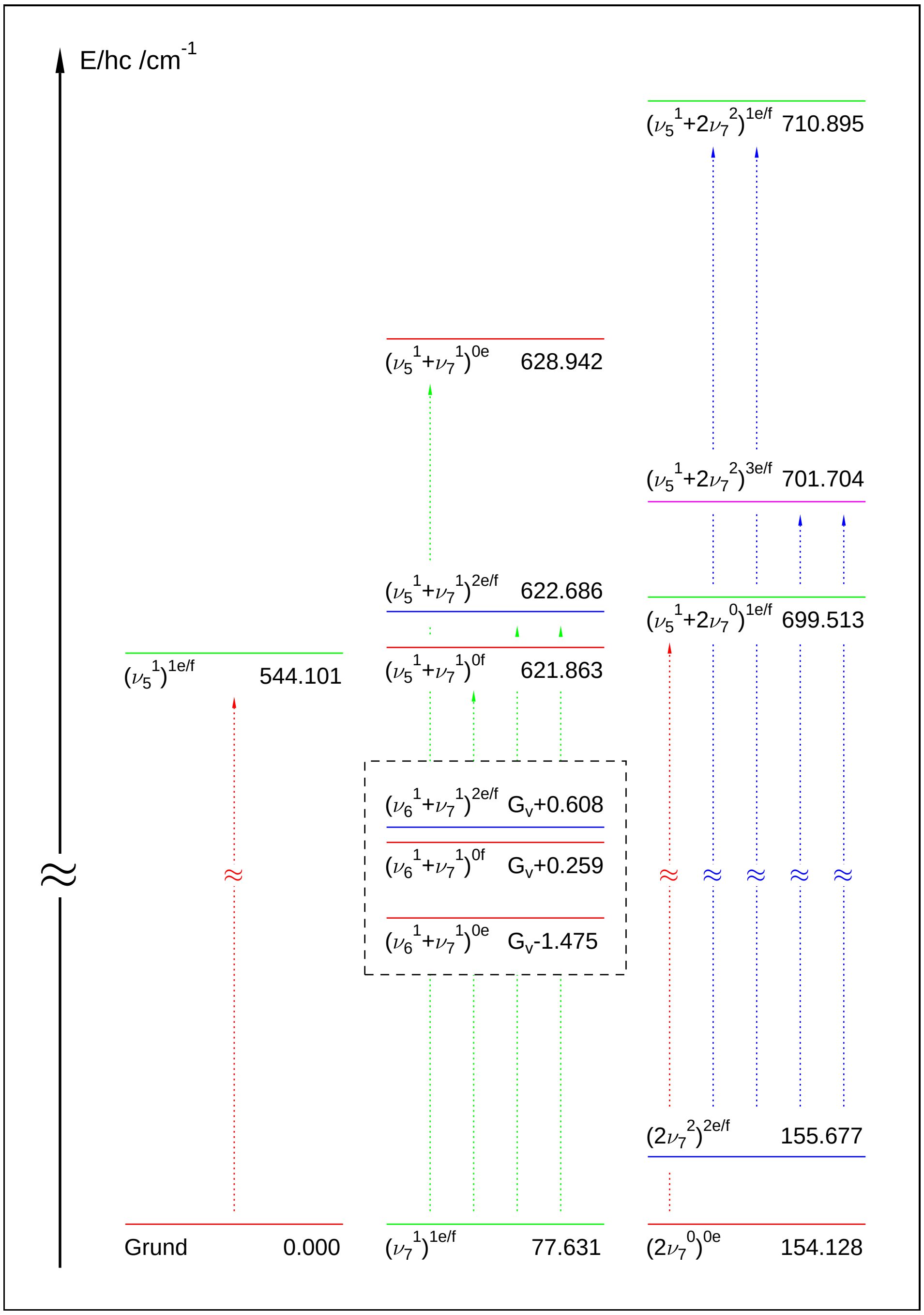


Abbildung 10.10 Vibrationstermschema der Zustände $\nu_5+n\nu_7$. Eingetragen sind jeweils die Termwerte aller analysierten Subzustände. Die gestrichelten Pfeile bezeichnen die beobachteten Vibrationsübergänge. Zum Vergleich sind in gleicher Skalierung zusätzlich auch die Termwerte der Subzustände des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ eingetragen.

weichung von der jeweils berechneten Linienposition ist in Anhang G aufgeführt.

Betrachtet man die Konstanten für die Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$, so fällt zunächst eine sehr deutliche und scheinbar irreguläre Veränderung der Konstanten q_{7J} und vor allem q_{5J} zwischen den einzelnen Zuständen auf. Solange jedoch nur für zwei Kombinationszustände experimentelle Daten zur Verfügung stehen, ist kaum zu beurteilen, ob diese Unregelmäßigkeit eine fundamentale Bedeutung hat oder nur durch die Vernachlässigung der in Gleichung (3.87) und (3.91) angegebenen Matrixelemente mit den Konstanten u_{tt} und $u_{t't}$

hervorgerufen wird. Dafür spricht, das sowohl die Konstanten q_{tJ} und $q_{t'J}$ als auch die Konstanten u_{tt} und $u_{t't}$ Beiträge beschreiben, die etwa in vierter Potenz von der Rotationsquantenzahl J abhängen; dagegen spricht, daß der Beitrag der entsprechenden Matrixelemente bei der Analyse des ν_7-Bandensystems vernachlässigbar gering war [13, 3]. Zweifelsohne von fundamentaler Bedeutung ist hingegen die drastische Zunahme der l-Typ-Verdopplungskonstante q_5 von 0.324 MHz im Zustand ν_5 über 0.601 MHz im Zustand $\nu_5 + \nu_7$ bis hin zu 0.993 MHz im Zustand $\nu_5 + 2\nu_7$. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß die l-Typ-Verdopplungskonstanten q_6 wie in Tabelle 10.2 gezeigt in den Zuständen ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ praktisch identisch sind.

Bemerkenswert ist auch, daß die Konstante x_{l57} in den Zuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ anders als in den ungestörten Kombinationszuständen eines regulär linearen Moleküls und anders als die Konstante x_{l67} im Zustand $\nu_6 + \nu_7$ ein negatives Vorzeichen hat. Zudem ist die Konstante r_{57} in den Zuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ betraglich um ein Vielfaches größer als die Konstante r_{67} im Zustand $\nu_6 + \nu_7$. Indem diese Konstanten jeweils den wesentlichen Anteil der vibratorischen l-Typ-Verdopplung beschreiben, ist also scheinbar die vibratorische l-Typ-Verdopplung bei gleichzeitiger Anregung der Knickschwingungen ν_5 und ν_7 sehr viel größer als bei gleichzeitiger Anregung der Knickschwingungen ν_6 und ν_7. Diese Eigenheiten, die sich bereits im vorangegangenen Abschnitt bei der qualitativen Interpretation des Spektrums angedeutet hatten, sind in Abbildung 10.10 nochmals illustriert. Gleichzeitig sind hier auch die im einzelnen beobachteten Vibrationsübergänge eingetragen.

Wie in Kapitel 7 dargelegt, ist von den Subzuständen des Knickschwingungs-Kombinationszustands $\nu_4 + \nu_5$ in einem linearen vieratomigen Molekül der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ mit der *out of plane* -Torsionsschwingung in einem gewinkelten vieratomigen Molekül korreliert, wohingegen der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ mit der höherliegenden der beiden *in plane* -Knickschwingungen in einem gewinkelten vieratomigen Molekül korreliert ist. Auf dieser Grundlage wäre es zunächst naheliegend, auch die außergewöhnlich große vibratorische l-Typ-Verdopplung zwischen den Subzuständen $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ und $(\nu_5 + \nu_7^1)^{0e}$ des Knickschwingungs-Kombinationszustands $\nu_5 + \nu_7$ in dem fünfatomigen Molekül OC_3S als ein Indiz für quasilineares Verhalten zu werten. Entsprechendes würde auch für den Knickschwingungs-Kombinationszustand $\nu_5 + 2\nu_7$ gelten. Schließlich ließe sich auch das negative Vorzeichen der Konstante x_{l57} in beiden Zuständen mit dieser Interpretation in Einklang bringen. Die Tatsache, daß die soeben beschriebene Irregularität nur in den Knickschwingungs-Kombinationszuständen $\nu_5 + n\nu_7$ auftritt, jedoch nicht im Knickschwingungs-Kombinationszustand $\nu_6 + \nu_7$, daß sich also die Knickschwingungen ν_5 und ν_7 sehr viel stärker beeinflussen als die Knickschwingungen ν_6 und ν_7, wäre dann so zu erklären, daß nach der von Nicolaisen und Christiansen durchgeführten Kraftfeld-Analyse sowohl die V-förmige Knickschwingung ν_7 als auch die W-förmige Knickschwingung ν_5 mit einer starken Änderung des CCC-Winkels einhergehen, wohingegen dieser bei der N-förmigen Knickschwingung ν_6 im wesentlichen unverändert bei 180° bleibt [14].

Tatsächlich dürfte das irreguläre Verhalten der Kombinationszustände $\nu_5 + n\nu_7$ aber zumindest zum großen Teil auf zufällige Fermi-Resonanzen zurückzuführen sein, auf eine Fermi-Resonanz des Subzustands $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ mit dem ersten angeregten Zustands der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 sowie analog auf eine Fermi-Resonanz der Subzustände $(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e/f}$ und vor allem $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e/f}$ mit den Subzuständen $(\nu_4 + \nu_7^1)^{1e/f}$. Nur so läßt sich verstehen, wieso etwa die spektroskopische Rotationskonstante im ersten angeregten Zustand der Streckschwingung ν_4 mit 1 414.376 0 (21) MHz rund 0.45 MHz *größer* ist als die spektroskopische Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand.[1] Zur Illustration sei in diesem Zusammenhang auf Abbildung 10.3 und 10.1 verwiesen. Auch sei daran erinnert, daß der erste angeregte Zustand der Streckschwingung ν_4 zusätzlich in zufälliger Coriolis-Resonanz mit dem Kombinationszustand $\nu_6 + 2\nu_7$ steht, die Subzustände $(\nu_4 + \nu_7^1)^{1e/f}$ zusätzlich in zufälliger Coriolis-Resonanz mit dem Kombinationszustand $\nu_6 + 3\nu_7$. Geschlossene quantitative Analysen der beiden Resonanz-Systeme $[(\nu_5 + \nu_7) \sim (\nu_4) \sim (\nu_6 + 2\nu_7)]$ und $[(\nu_5 + 2\nu_7) \sim (\nu_4 + \nu_7) \sim (\nu_6 + 3\nu_7)]$ konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht mehr durchgeführt werden, sind jedoch für die nähere Zukunft geplant. Festzuhalten bleibt vorerst, daß die effektiven Konstanten aus Tabelle 10.6 zwar geeignet sind, die experimentellen Linienpositionen innerhalb der experimentellen Unsicherheit zu reproduzieren, jedoch nur eine sehr begrenzte physikalische Bedeutung haben.

10.6 Literaturverzeichnis

[1] F. HOLLAND, M. WINNEWISSER, AND J. W. C. JOHNS, **The Far-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *Can. J. Phys.* **68**, 435–448 (1990).

[2] F. HOLLAND, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).

[3] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulen Trikohlenstoffoxidsulfid C_3OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).

[4] M. WINNEWISSER AND J. J. CHRISTIANSEN, **Detection of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulphide, C_3OS**, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 270–275 (1976).

[5] M. WINNEWISSER, E. W. PEAU, K. YAMADA, AND J. J. CHRISTIANSEN, **Analysis of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, in Highly Excited Bending States**, *Z. Naturforsch.* **36a**, 819–830 (1981).

[6] M. WINNEWISSER AND E. W. PEAU, **The Vibrational Energy Manifold of the Lowest Lying Bending Mode of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as Determined by Relative Intensity Measurements**, *Chem. Phys.* **71**, 377-387 (1982).

[7] M. WINNEWISSER AND E. W. PEAU, **The Structure of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as a Function of the Vibrational Quantum Number v_7, Determined by the Isotopic Substitution Method**, *Acta Phy. Hung.* **55**, 33–44 (1984).

[8] E. W. PEAU, **Zur Dynamik des Moleküls Trikohlenstoffoxidsulfid, C_3OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1979).

[9] M. WINNEWISSER AND F. HOLLAND, **Millimeter Wave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, OCCCS**, *Astron. Astrophys.* **157**, 19–22 (1986).

[10] F. HOLLAND, **Zur Chemie und Spektroskopie der linearen Moleküle O=C=C=C=S und S=C=C=C=S**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1985).

[11] 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).

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

[1] Kürzlich berichteten OKABAYASHI, K. TANAKA und T. TANAKA über ein ganz ähnliches Phänomen beim 3-Fluorpropinnitril FC_3N [22].

[13] M. WINNEWISSER, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).

[14] F. M. NICOLAISEN AND J. J. CHRISTIANSEN, **Infrared Spectra and Vibrational Assignment of Tricarbon Oxide Sulphide, C_3OS. Calculation of Normal Modes and Valence Force Constants**, *J. Mol. Struct.* **52**, 157–162 (1979).

[15] H. BOCK, R. DAMMEL, AND D. JACULI, **Gas-Phase Reactions 55. O=C=C=C=S: Synthesis and PE Spectrum**, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844–7846 (1986).

[16] F. HOLLAND AND M. WINNEWISSER, **The Mid-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 45–72 (1991).

[17] R. C. DE SELMS, C. J. FOX, AND R. C. RIORDAN, **Reactions of Squaric Acid and some Derivatives with Thionyl Chloride/N,N-Dimethylformamide**, *Tetrahedron Lett.* **10**, 781–782 (1970).

[18] A. H. SCHMIDT, A. AIMENE UND M. HOCH, **Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen, 6. Mitteilung. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Betainen aus vinylogen Dicarbonsäure-dichloriden. Neuartige Phosphor-, Arsen- und Schwefel-Betaine der Quadratsäure**, *Synthesis* **1984**, 754–757 (1984).

[19] 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).

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

[21] 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).

[22] T. OKABAYASHI, K. TANAKA, AND T. TANAKA, **Analysis of Rovibrational Resonances Observed in the Microwave Spectrum of FCCCN**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22–42 (1999).