

Kapitel 5

HOCHAUFLÖSENDE ROTATIONS- VIBRATIONS-SPEKTROSKOPIE AM CYANOFULMINAT

Als es LICHAU im Rahmen seiner Dissertation im Molekülspektroskopischen Laboratorium der Justus-Liebig Universität Gießen gelang [1], das *a*-Typ Rotationspektrum und das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung des Cyanofulminat-Moleküls (NCCNO) zu messen, erschien es erfolgversprechend, die bis dato noch nicht analysierten, sehr komplexen Streckschwingungs-Bandensysteme im mittleren Infrarot zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} zu messen und zu analysieren. Insbesondere die Erweiterung der Gießener Molekularstrahlanlage um eine leistungsfähige Mehrfachreflexionsanordnung (vgl. Kapitel 4) erschien erfolgversprechende FTIR-Experimente an Molekularstrahlen von Cyanofulminat zu ermöglichen. Diese Messungen sollten zumindest Aufschluß über die Lage der Fundamentalbanden, möglicherweise auch über die einiger *hot bands*, der in diesem Bereich liegenden Streckschwingungen liefern und somit einen Startpunkt zur Analyse der komplexen Raumtemperatur-Spektren bilden.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst einige Aspekte der Theorie der Molekülspektren eines linearen Moleküls beschrieben sowie eine Beschreibung der bisherigen spektroskopischen und theoretischen Arbeiten am Cyanofulminat (NCCNO) gegeben. Anschließend wird die Präparation des Pyrolysevorläufers 3,4-Dicyanofuroxan (NCCNO)₂ und die Aufzeichnung der Molekularstrahl- und Absorptionzellenspektren erläutert, bevor abschließend eine qualitative und quantitative Interpretation der Spektren folgt.

5.1 Theorie der Molekülspektren eines linearen Moleküls

In diesem Kapitel wird in Grundzügen die theoretische Beschreibung der Molekülspektren eines linearen Moleküls aufgezeigt werden. Die Ableitung des Rotations-Vibrations-Hamilton-Operators linearer Moleküle orientiert sich im wesentlichen an den Darstellungen von JENSEN [2], GORDY und COOK [3] sowie PAPOUŠEK und ALIEV [4]. Im Anschluß an dieses Kapitel folgt eine kurze Übersicht über die gängigen quantenchemischen *ab initio* -Rechenmethoden, auf die in folgenden Kapiteln Bezug genommen wird.

5.1.1 Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls

Nachdem durch Parallelachsentransformation das raumfeste Koordinatensystem in den Ursprung eines mitrotierenden molekülfesten Koordinatensystems überführt worden ist und dieses so gewählt wurde, daß es für den Trägheitstensor ein Hauptachsensystem bildet, kann die klassische kinetische Gesamtenergie eines N -atomigen Moleküls ganz allgemein formuliert werden zu

$$2T = \sum_{n=1}^N m_n (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n) (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_n) + \sum_{n=1}^N m_n \dot{\mathbf{r}}_n \dot{\mathbf{r}}_n + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{r}_n \times \dot{\mathbf{r}}_n . \quad (5.1)$$

- m_n : Masse des n -ten Kernes (Massepunkt) ,
- n : Laufzahl der Atomkerne bzw. Massepunkte,
- $\boldsymbol{\omega}$: Vektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- \mathbf{r}_n : momentaner Ortsvektor des n -ten Kernes im molekülfesten Koordinatensystem ,
- $\dot{\mathbf{r}}_n$: Schwingungsgeschwindigkeit des n -ten Kernes .

Der erste Term dieser Gleichung repräsentiert die kinetische Energie der Rotationsbewegung. Dieser Term kann nach der Einsteinschen Summationskonvention ausgedrückt werden als

$$T_{Rot} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta , \quad (5.2)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$T_{Rot} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^t \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (5.3)$$

- $\boldsymbol{\omega}$: Spaltenvektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- $\boldsymbol{\omega}^t$: transponierter Spaltenvektor der Winkelgeschwindigkeit ,
- \mathbf{I} : Trägheitstensor ,
- $\alpha, \beta = x, y, z$.

$I_{\alpha\beta}$ sind die momentanen Trägheits- und Deviationsmomente. Da sich, wie anhand der Abbildung 5.1 zu erkennen ist, die Vektoren \mathbf{r}_n und \mathbf{d}_n nur durch den konstanten Vektor \mathbf{a}_n unterscheiden, gilt unter Berücksichtigung von $\dot{\mathbf{r}}_n = \dot{\mathbf{d}}_n$:

$$2T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^t \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \sum_{n=1}^N m_n \dot{\mathbf{d}}_n \dot{\mathbf{d}}_n + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{d}_n \times \dot{\mathbf{d}}_n . \quad (5.4)$$

- \mathbf{d}_n : momentane Schwingungsauslenkung des n -ten Kernes aus der Gleichgewichtslage .

Der zweite Term in der obigen Gleichung stellt die kinetische Energie der Schwingung dar, wohingegen der dritte Term den *Coriolis*-Wechselwirkungsterm, also die Wechselwirkung von Rotation und Schwingung, repräsentiert. Transformiert man nun im folgenden Schritt sämtliche Energiebeiträge in geeignete Normalkoordinaten, so gilt für die klassische kinetische Energie der Rotation und Schwingung:

$$2T = \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_k \dot{Q}_k^2 + 2\boldsymbol{\omega} \sum_{k, l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l . \quad (5.5)$$

Q_k stellt die Normalkoordinate der k -ten Schwingung und Q_l die Normalkoordinate der l -ten Schwingung dar. Die Bezeichnungen Normalschwingung und Normalkoordinate kann man wie

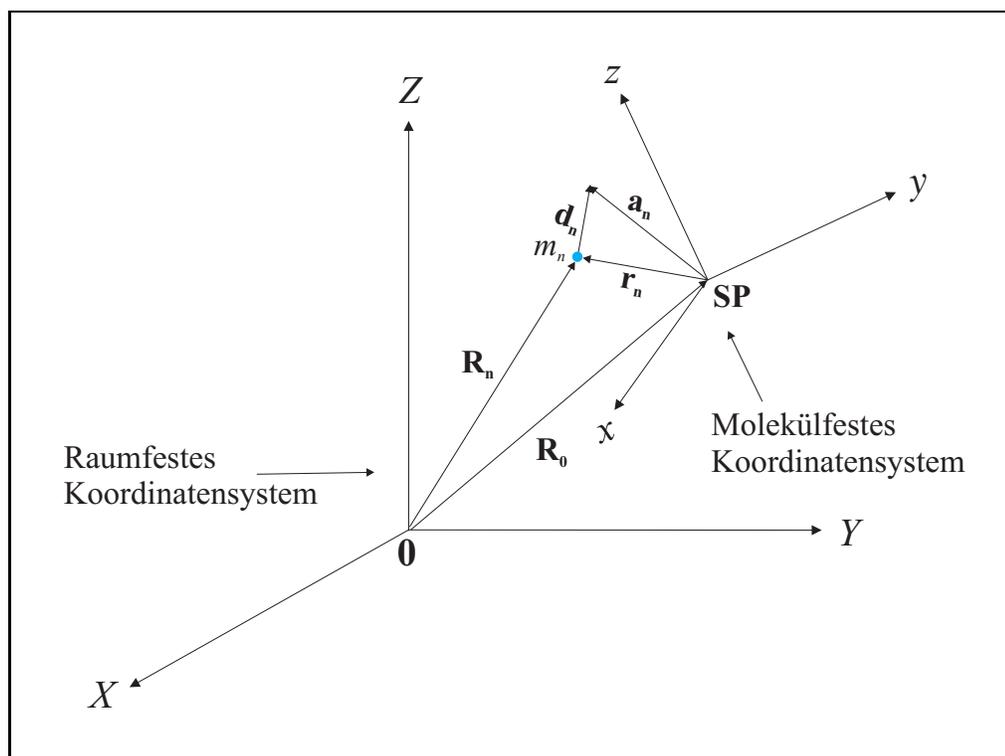


Abbildung 5.1 Das raum- und das molekülfeste Koordinatensystem. SP steht für den Schwerpunkt des Moleküls, m_n für den n -ten Massepunkt. Nach [2].

folgt verstehen: betrachtet man ein schwingungsfähiges Vielteilchensystem (N Massepunkte) von harmonischen Oszillatoren, so existiert ein Satz von $3N - 6$ bzw. $3N - 5$ Schwingungen, die völlig unabhängig voneinander sind, zwischen denen demzufolge kein Energiefluß stattfindet. Diese Klasse von Schwingungen werden als Normalschwingungen, die dazugehörigen Koordinaten als Normalkoordinaten bezeichnet.

Um nun im folgenden die klassische kinetische Energie eines Moleküls in einen Hamiltonoperator umzuformen, ist es notwendig, einen Ausdruck der kinetischen Energie als Funktion des linearen Impulses und des Drehimpulses zu finden. In der klassischen Mechanik wird der Drehimpuls \mathbf{L} eines rotierenden System durch das Vektorprodukt

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} \quad (5.6)$$

beschrieben. \mathbf{r} repräsentiert den Abstandsvektor zur Drehachse, \mathbf{P} den linearen Impuls. Der Vektor \mathbf{r} kann in seine Komponenten

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \quad (5.7)$$

zerlegt werden, wobei x, y, z molekülfeste kartesische Koordinaten darstellen. $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ sind Einheitsvektoren, die die momentane Richtung des molekülfesten Koordinatensystems festlegen. Der lineare Impuls \mathbf{P} kann ebenfalls in seine Komponenten zerlegt werden

$$\mathbf{P} = P_x\mathbf{i} + P_y\mathbf{j} + P_z\mathbf{k}, \quad (5.8)$$

und analog gilt:

$$\mathbf{L} = L_x\mathbf{i} + L_y\mathbf{j} + L_z\mathbf{k}. \quad (5.9)$$

Benutzt man nun die Definition des Vektorprodukts als Determinante

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} = (yP_z - zP_y)\mathbf{i} + (zP_x - xP_z)\mathbf{j} + (xP_y - yP_x)\mathbf{k}, \quad (5.10)$$

so ergeben sich durch Vergleich mit Gleichung (5.9) die einzelnen Komponenten des Drehimpulses zu:

$$\begin{aligned} L_x &= yP_z - zP_y, \\ L_y &= zP_x - xP_z, \\ L_z &= xP_y - yP_x. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die verschiedenen Komponenten des Drehimpulses werden in korrespondierende Drehimpulsoperatoren durch Berücksichtigung des linearen Impulsoperators \hat{P}_x

$$\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (5.12)$$

überführt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ y \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) - z \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) \right\}, \\ \hat{L}_y &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ z \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) - x \left(\frac{\partial}{\partial z}\right) \right\}, \\ \hat{L}_z &= \left(\frac{\hbar}{i}\right) \left\{ x \left(\frac{\partial}{\partial y}\right) - y \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \hbar &= h/2\pi = 1.05457266(63) \times 10^{-34} \text{ J s [5]}, \\ x, y, z &: \text{ kartesische Koordinaten im molekülfesten Koordinatensystem.} \end{aligned}$$

Die Drehimpulsoperatoren besitzen zwei wichtige Eigenschaften: Die Komponenten des Drehimpulsoperators kommutieren nicht untereinander:

$$\left[\hat{L}_j, \hat{L}_k \right] = i\hbar \hat{L}_l, \quad (5.14)$$

$$j, k, l = x, y, z,$$

dies bedeutet, daß nur eine Komponente des Drehimpulses exakt bestimmbar ist, die anderen Komponenten bleiben unbestimmt. Das Quadrat des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{L} kommutiert mit allen Drehimpulsoperatorkomponenten j

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_j \right] = 0. \quad (5.15)$$

Der Betrag des Gesamtdrehimpulses kann somit zusammen mit einer Komponente j exakt bestimmt werden; im allgemeinen wird die z -Komponente gewählt. Für die klassische kinetische Energie eines linearen Moleküls kann durch weiteres Umformen und Vereinfachen die folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + \mu \left[(L_x - P_x)^2 + (L_y - P_y)^2 \right], \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} P_k &: \text{ linearer Impuls der Schwingungsbewegung,} \\ \mu &= (I)^{-1}, \text{ inverser Trägheitstensor,} \\ P_x, P_y &: \text{ durch Schwingungen entlang den Achsen } x \text{ und } y \text{ induzierter Drehimpuls,} \\ L_x, L_y &: \text{ Rotationsdrehimpulse entlang der Achsen } x \text{ und } y. \end{aligned}$$

Aus dieser Beziehung leitete WATSON [6] den Hamilton-Operator der Kernbewegung ab:

$$\hat{H}_{\text{Rot-Vib}} = \frac{\mu}{2} \left[\left(\hat{L}_x - \hat{P}_x \right)^2 + \left(\hat{L}_y - \hat{P}_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \hat{P}_k^2 + V(Q). \quad (5.17)$$

$V(Q)$ stellt die in Normalkoordinaten formulierte Potentialfunktion dar, sie kann in einer Taylor-Reihe in den dimensionslosen Normalkoordinaten q_k ausgedrückt werden:

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \omega_k q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k=1}^{3N-5} \sum_{l=1}^{3N-5} \sum_{m=1}^{3N-5} \phi_{klm} q_k q_l q_m + \dots \quad (5.18)$$

ϕ_{klm} ist die sogenannte kubisch-anharmonische Potentialkonstante, sie ist definiert als

$$\phi_{klm} = \left(\frac{\partial^3 V(q)}{\partial q_k \partial q_l \partial q_m} \right)_0. \quad (5.19)$$

ω_k ist die harmonische Schwingungswellenzahl der k -ten Schwingung. Die dimensionslose Normalkoordinate q_k erhält man durch

$$q_k = \sqrt{\frac{2 \pi c \omega_k}{\hbar}} Q_k, \quad (5.20)$$

- q_k : dimensionslose Normalkoordinate der k -ten Schwingung,
- Q_k : Normalkoordinate der k -ten Schwingung,
- c : Vakuum-Lichtgeschwindigkeit, $c = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$ [5],

aus der Normalkoordinate Q_k [2].

5.1.2 Die Entwicklung des Hamiltonoperators

Entwickelt man die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und die potentielle Energie $V(Q)$ in einer Taylor-Reihe um die Gleichgewichtskonfiguration, so kann der Rotations-Vibrations-Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{Rot-Vib}}$ als Summe unendlich vieler Teiloperatoren dargestellt werden. Die verschiedenen Terme werden in bestimmte Teiloperatoren $\hat{h}_{n,m}$ zusammengefaßt, wobei n für die Potenz des Vibrationsoperators und m für die Ordnung des Rotationsoperators steht. Es gilt somit:

$$\hat{H}_{\text{Rot-Vib}} = \sum_{m=0}^2 \sum_n^{\infty} \hat{h}_{n,m}, \quad (5.21)$$

Der gesamte Rotations-Schwingungs-Hamiltonoperator setzt sich aus Schwingungs-, *Coriolis*- und Rotationstermen zusammen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Rot-Vib}} &= \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{3,0} + \hat{h}_{4,0} + \dots \quad \text{Vibrationsterme} \\ &+ \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{3,1} + \hat{h}_{4,1} + \dots \quad \text{Coriolisterme} \\ &+ \hat{h}_{0,2} + \hat{h}_{1,2} + \hat{h}_{2,2} + \dots \quad \text{Rotationsterme} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Operatoren gleicher Größenordnung werden nun wiederum zu einem Teiloperator \hat{H}_L zusammengefaßt. Die Größenordnung L eines Operators kann nach zwei unterschiedlichen Konventionen, den Konventionen von GOLDSMITH *et al.* [7]

$$L = n + m - 2, \quad (5.23)$$

Tabelle 5.1 Die Entwicklung des Rotations-Vibrations-Hamilton-Operators nach der Größenordnung L .

Ordnung L	Konvention nach OKA [8]	Konvention nach GOLDSMITH <i>et al.</i> [7]
0	$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0}$	$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{0,2}$
1	$\hat{H}_1 = \hat{h}_{3,0}$	$\hat{H}_1 = \hat{h}_{3,0} + \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{1,2}$
2	$\hat{H}_2 = \hat{h}_{4,0} + \hat{h}_{2,1} + \hat{h}_{0,2}$	$\hat{H}_2 = \hat{h}_{4,0} + \hat{h}_{3,1} + \hat{h}_{+2,2}$
\vdots	\vdots	\vdots
L	$\hat{H}_L = \hat{h}_{L+2,0} + \hat{h}_{L,1} + \hat{h}_{L-2,2}$	$\hat{H}_L = \hat{h}_{L+2,-0} + \hat{h}_{L+1,1} + \hat{h}_{L,2}$

und OKA [8]

$$L = n + 2m - 2, \quad (5.24)$$

bestimmt werden. In der Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Teiloperatoren \hat{H}_L aufgeführt. Der gesamte Rotations-Vibrations-Hamiltonoperator kann somit formuliert werden als:

$$\hat{H}_{Rot-Vib} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots = \sum_{L=0}^{\infty} \hat{H}_L. \quad (5.25)$$

Der Hamiltonoperator des starren Rotators und harmonischen Oszillators ergibt sich nach GOLDSMITH als Hamiltonoperator nullter Ordnung:

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_{2,0} + \hat{h}_{0,2} = \hat{H}_{Vib}^0 + \hat{H}_{Rot}^0 \quad (5.26)$$

$$= \frac{1}{2}hc \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (\hat{p}_k^2 + \hat{q}_k^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right). \quad (5.27)$$

I_a , I_b und I_c stellen die Hauptträgheitsmomente des Moleküls dar. Es existieren insgesamt sechs Möglichkeiten, die mitrotierenden Koordinatenachsen x , y und z mit den Hauptträgheitsachsen a , b und c zu bezeichnen. Diese sind in der Tabelle 5.2 aufgeführt. Der Hamiltonoperator eines harmonischen Oszillators lautet also:

$$\hat{H}_{Vib}^0 = \frac{1}{2}hc \sum_{k=1}^{3N-6} \omega_k (\hat{p}_k^2 + \hat{q}_k^2), \quad (5.28)$$

wohingegen der eines starren Rotators sich als

$$\hat{H}_{Rot}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{I_c} \right) \quad (5.29)$$

darstellt. q_k ist die dimensionslose Koordinate der k -ten Schwingung, \hat{p}_k stellt den Impulsoperator der k -ten Schwingung dar, und \hat{L}_j sind die Operatoren der verschiedenen Komponenten des Drehimpulses. I_a , I_b und I_c sind die auf die Hauptträgheitsachsen a , b und c bezogenen Trägheitsmomente, wenn die betrachteten Massepunkte sich in der Gleichgewichtslage befinden. Die Eigenwertgleichungen der Drehimpulsoperatoren sind gegeben durch [3]:

$$\hat{L}^2 |J, K, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, K, M\rangle, \quad (5.30)$$

$$\hat{L}_z |J, K, M\rangle = \hbar K |J, K, M\rangle, \quad (5.31)$$

$$\hat{L}_Z |J, K, M\rangle = \hbar M |J, K, M\rangle. \quad (5.32)$$

Tabelle 5.2 Zuordnung der Koordinatenachsen x , y und z zu den Hauptträgheitsachsen a , b und c .

	I ^r	II ^r	III ^r	I ^l	II ^l	III ^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Mit J wird die Rotationsquantenzahl bezeichnet, K stellt die Quantenzahl des auf die z -Achse projizierten Drehimpulses dar, wohingegen M die Projektion des Drehimpulses auf die Z -Achse des raumfesten Koordinatensystems beschreibt. Für die verschiedenen Quantenzahlen gilt nun:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.33)$$

$$K = J, J - 1, J - 2, \dots, -J,$$

$$M = J, J - 1, J - 2, \dots, -J, \quad (5.34)$$

$$|J, K, M\rangle = \psi_{J,K,M}.$$

$\psi_{J,K,M}$ steht für die gemeinsame Eigenfunktion der verschiedenen vertauschbaren Drehimpulsoperatoren. Die Matrixelemente der Operatoren lassen sich berechnen zu

$$\langle J, K, M | \hat{L}^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 J(J + 1), \quad (5.35)$$

$$\langle J, K, M | \hat{L}_z | J, K, M \rangle = \hbar K, \quad (5.36)$$

$$\langle J, K, M | \hat{L}_Z | J, K, M \rangle = \hbar M. \quad (5.37)$$

\hat{L}^2 setzt sich aus den Quadraten der verschiedenen Drehimpulsoperatorkomponenten zusammen:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (5.38)$$

\hat{L}_z^2 besitzt nur Diagonalelemente der Form

$$\langle J, K, M | \hat{L}_z^2 | J, K, M \rangle = \hbar^2 K^2, \quad (5.39)$$

wohingegen \hat{L}_x^2 und \hat{L}_y^2 sowohl endliche Diagonal- als auch Außerdiagonalelemente aufweisen. Für die Diagonalelemente gilt

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{L}_x^2 | J, K, M \rangle &= \langle J, K, M | \hat{L}_y^2 | J, K, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J + 1) - K^2], \end{aligned} \quad (5.40)$$

wohingegen man für die Nebendiagonalelemente

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{L}_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= \langle J, K, M | \hat{L}_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5.41)$$

findet. Identifiziert man die mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c des starren Rotators, so ergeben sich für den Hamiltonoperator des starren Rotators die folgenden Matrixelemente:

$$\langle J, K, M | \hat{H}_{Rot}^0 | J, K, M \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b} \right) [J(J + 1) - K^2] + \frac{2K^2}{I_c} \right\}, \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | \hat{H}_{Rot}^0 | J, K \pm 2, M \rangle &= \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Im Falle eines linearen Kreisels wäre das Trägheitsmoment entlang der c -Achse Null. Damit muß folglich auch die Quantenzahl K den Wert Null annehmen. Die Rotationsenergie E_{Rot} in Wellenzahleinheiten eines linearen starren Rotators ergibt sich folglich zu:

$$\frac{E_{Rot}}{hc} = B_v [J(J+1)] , \quad (5.44)$$

wobei B_v die vom Schwingungszustand abhängige Rotationskonstante des Moleküls beschreibt.

5.1.3 Korrektur der Eigenwerte eines linearen Moleküls: Der effektive Hamiltonoperator von YAMADA, BIRSS und ALIEV

Wenn bei der im letzten Abschnitt erläuterten Beschreibung des Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators auf störungstheoretischer Basis und dessen Entwicklung nach der Größenordnung L , Störungsterme höherer Ordnung berücksichtigt werden, um das reale Verhalten der Moleküle, wie beispielsweise den Einfluß der Zentrifugalverzerrung oder der Anharmonizität der Schwingungen auf die Gesamtenergie des Moleküls, besser beschreiben zu können, wird die explizite Behandlung sehr aufwendig. YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] wählten daher einen abstrakteren Ansatz zur Beschreibung des Rotations-Vibrations-Hamiltonoperators eines linearen Moleküls, bei der der effektive Hamiltonoperator nicht auf die physikalischen Größen des Moleküls zurückgeführt wird, sondern aus bestimmten Symmetriebedingungen abgeleitet wird. Dieser effektive Hamiltonoperator ist besonders geeignet für die Beschreibung hoch angeregter Knickschwingungen und Kombinationszustände. Es werden Operatorterme bis zu einer Größenordnung von $L = 10$ nach der Definition von OKA berücksichtigt. Der effektive Hamiltonoperator eines linearen Moleküls muß die folgenden Bedingungen erfüllen:

- reine Vibrationsoperatoren, die nur von einer Knickschwingung t abhängen, sind diagonal in der Quantenzahl l_t ¹.
- vibratorische Operatoren, die mehr als eine Knickschwingung beinhalten, besitzen Außerdiagonalelemente bezüglich l_t , sie sind jedoch immer diagonal bezüglich deren Summe K .
- reine Rotationsoperatoren sind diagonal bezüglich K .
- Vibrationsterme, die Knickschwingungsoperatoren ungerader Potenz enthalten, verschwinden, ebenso Rotations-Schwingungs-Terme, die Knickschwingungs- und Rotationsterme ungerader Potenz aufweisen.

Der Operator \hat{H}_d , der alle in l_t diagonalen Beiträge enthält, ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \hat{H}_d = & G_v + \sum_{t \leq t'} x_{l(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t') \\ & + [B_v + \sum_{t \leq t'} d_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) \\ & - [D_v + \sum_{t \leq t'} h_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^2 \\ & + H_v (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^3 . \end{aligned} \quad (5.45)$$

¹Da der Drehimpuls in Richtung der Molekülachse eines linearen Moleküls schwingungsinduziert ist, entspricht in einem linearen Molekül die Quantenzahl K der Summe aller Quantenzahlen l_t .

G_v	:	Schwingungstermwert,
$x_{l(tt')}$:	Beitrag der schwingungsinduzierten Drehimpulse zur Vibrationsenergie,
$d_{Jl(tt')}, h_{Jl(tt')}$:	Terme, die die l -Abhängigkeit der Rotationskonstanten beschreiben,
$\hat{p}_z(t), \hat{p}_z(t')$:	Operatoren der durch die Knickschwingungen induzierten Drehimpulse,
\hat{J}^2	:	Operator des Gesamtdrehimpulses,
\hat{J}_z^2	:	Summe aller Operatoren $\hat{p}_z(t, t')$.

Der Operator \hat{H}_0 der vibratorischen l -Typ Verdopplung wird beschreiben durch:

$$\hat{H}_0 = \sum_{t < t'} (r_{tt'} + r_{tt'J} \hat{J}^2 + r_{tt'JJ} \hat{J}^4) (\hat{L}_{++(i)} \hat{L}_{--(j)} + \hat{L}_{--(i)} \hat{L}_{++(j)}), \quad (5.46)$$

wohingegen für den Operator \hat{H}_2 der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung mit $\Delta K = \pm 2$ gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & \frac{1}{2} \sum_t (q_t + q_{tJ} \hat{J}^2) (\hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2) \\ & + \sum_{t, t'} q_{tt'} [\hat{L}_{++(t)} (\hat{L}_{--(t')})^2 \hat{J}_+^2 + \hat{L}_{--(t)} (\hat{L}_{++(t')})^2 \hat{J}_-^2] \\ & + \frac{1}{4} \sum_t \left[\sum_{t' \leq t''} q_{tt'(t'')} \hat{p}_z(t') \hat{p}_z(t''), \hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2 \right]_+, \end{aligned} \quad (5.47)$$

Der Operator der $\Delta K = \pm 4$ -Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_4 = \sum_{t \leq t'} u_{tt'} (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{++(t')} \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{--(t')} \hat{J}_+^4). \quad (5.48)$$

Die Operatoren $\hat{p}_z(t)$ beschreiben den schwingungsinduzierten Drehimpuls des Moleküls, die Operatoren \hat{J} sind Operatoren des Gesamtdrehimpulses, wobei für die Operatoren \hat{J}_\pm gilt:

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x + i \hat{J}_y. \quad (5.49)$$

Die Operatoren \hat{L}_{++} und \hat{L}_{--} ergeben sich aus den Koordinaten q_x und q_y des isotropen Potentials des zweidimensionalen Oszillators:

$$\hat{L}_{++} = \frac{(q_x + i q_y)^2 + (\hat{p}_x + i \hat{p}_y)^2}{4}, \quad (5.50)$$

$$\hat{L}_{--} = \frac{(q_x - i q_y)^2 + (\hat{p}_x - i \hat{p}_y)^2}{4}. \quad (5.51)$$

Wird das Produkt aus der Wellenfunktion eines symmetrischen Kreisels und eines isotrop-harmonischen Oszillators als Basis gewählt, so gilt im Falle einer angeregten Knickschwingung t für die von Null verschiedenen Matrixelemente, wenn man $K = l_t = l$ berücksichtigt:

$$\begin{aligned} E_{l,l} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \rangle = & G_v + x_{ll} l^2 + y_{ll} l^4 + z_{ll} l^6 + [B_v + d_{Jl} l^2 + h_{lJl} l^4] f(l, l) \\ & - [D_v + h_{Jl} l^2] f(l, l)^2 + H_v f(l, l)^3. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Für die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung findet man hingegen:

$$\begin{aligned} U_{l, l \pm 2} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \pm 2 \rangle = & \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tl} (l \pm 1)^2] \\ & \times \sqrt{(v_t \mp l)(v_t \pm l + 2)} f(l, l \pm 2), \end{aligned} \quad (5.53)$$

Die Matrixelemente der $\Delta l = \pm 4$ -Wechselwirkung lauten:

$$\begin{aligned} U_{l, l \pm 4} = \langle v_t, l_t | \hat{H} | v_t, l_t \pm 4 \rangle = & \frac{1}{4} u_{tt} \\ & \times \sqrt{(v_t \mp l - 2)(v_t \mp l)(v_t \pm l + 2)(v_t + l \pm 4)} f(l, l \pm 4). \end{aligned} \quad (5.54)$$

Die Variablen f sind im einzelnen gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 f(l, l) &= J(J+1) - l^2 \\
 f(l, l \pm 2) &= \sqrt{[J(J+1) - l(l \pm 1)] \times [J(J+1) - (l \pm 1)(l \pm 2)]} \\
 f(l, l \pm 4) &= f(l, l \pm 2) \times f(l \pm 2, l \pm 4) .
 \end{aligned} \tag{5.55}$$

Die verschiedenen Terme besitzen folgende Bedeutung:

- G_v : Schwingungstermwert ,
- B_v : Rotationskonstante ,
- D_v, H_v : Zentrifugalverzerrungskonstanten ,
- x_l, y_l, z_l : Beiträge erster und höherer Ordnung des schwingungsinduzierten Drehimpulses zur Vibrationsenergie ,
- d_{Jl}, h_{lJ} : Terme, die die l -Abhängigkeit der Rotationskonstanten beschreiben ,
- h_{Jl} : Term, der die l -Abhängigkeit der Zentrifugalverzerrungskonstanten beschreibt ,
- u_{tt} : Konstante zur Beschreibung der $\Delta l = \pm 4$ -Wechselwirkung ,
- q_t : l -Typ-Aufspaltungskonstante ,
- q_{tJ}, q_{tl} : Korrekturkonstanten zur Beschreibung des J - und l -abhängigen Teils der l -Typ-Aufspaltung ,
- v_t : Quantenzahl der t -ten Knickschwingung ,
- l : Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses .

An dieser Stelle ist anzumerken, daß im Falle quasilinearer Moleküle mit Knickschwingungen großer Amplitude die Reihenentwicklungen von $\mu_{\alpha\beta}$ und $V(q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration nur sehr langsam oder aber gar nicht konvergieren. Solche Moleküle lassen sich zwar zum Teil auch durch den oben genannten effektiven Hamiltonoperator beschreiben, wenn geeignete Terme höherer Ordnung zugefügt werden, eine physikalische Bedeutung dieser Konstanten ist jedoch dann oft nicht mehr gegeben. In solchen Fällen ist es daher nötig, das molekülfeste Koordinatensystem an die Knickbewegung großer Amplitude zu koppeln. Explizit wird dieser Ansatz in der Arbeit von LICHAU [1] vorgestellt.

5.1.4 Resonanzen beim linearen Molekül

Bei der Rotation eines linearen Moleküls muß im Falle der Anregung einer Knickschwingung ein schwingungsinduzierter Drehimpuls entlang der Molekülachse berücksichtigt werden. Dieser Drehimpuls wird durch die Quantenzahl l_t charakterisiert. Die Rotations-Schwingungsenergie eines isotrop-harmonischen Oszillators ist bezüglich l_t entartet. Geht man jedoch zu einem anharmonischen Oszillator und unstarren Rotator über, so müssen Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen berücksichtigt werden (*Coriolis*-Kraft), die zu einer Aufhebung der Entartung führen. Für $|l_t| = 1$ führt eine Resonanz der Energieniveaus zur sogenannten *l*-Typ-Verdopplung, für $|l_t| \geq 2$ spricht man von einer *l*-Typ-Resonanz. Auf Grundlage einer Störungsrechnung zweiter Ordnung stellt die *l*-Typ-Aufspaltungskonstante q_t eine vibrationsunabhängige Größe dar:

$$q_t = 2 \frac{B_e^2}{\nu_t} \left[1 + 4 \sum_j \zeta_{tj} \left(\frac{\nu_t^2}{\nu_j^2 - \nu_t^2} \right) \right] , \tag{5.56}$$

- q_t : l -Typ-Aufspaltungskonstante ,
 ν_t : Frequenz der t -ten Knickschwingung ,
 ν_j : Frequenzen der anderen j -ten Normalschwingungen ,
 ζ_{tj} : *Coriolis*-Wechselwirkungs-Konstante ,
 B_e : Rotationskonstante im Gleichgewichtszustand .

Für die Aufspaltung der verschiedenen $|l_t|$ -Subzustände kann man näherungsweise ableiten [1]:

$$\Delta_{(|l_t|=1)} = \frac{q_t (v_t + 1)}{2} \times J(J + 1) . \quad (5.57)$$

Auf gleichem Wege erhält man für die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Niveaus:

$$\Delta_{(|l_t|=2)} = \frac{q_t^2 (v_t + 0) (v_t + 2)}{32x_l} \times [J(J + 1)]^2 \quad (5.58)$$

und analog für die Aufspaltung der $|l_t| = 3$ -Niveaus:

$$\Delta_{(|l_t|=3)} = \frac{q_t^3 (v_t - 1) (v_t + 1) (v_t + 3)}{2 (32x_l)^2} \times [J(J + 1)]^3 . \quad (5.59)$$

Wie man anhand der Gleichungen (5.57) bis (5.59) erkennt, wirkt sich die l -Typ-Verdopplung aufgrund ihrer J -Abhängigkeit direkt auf die effektive Rotationskonstante eines Subzustandes aus, wohingegen die l -Typ-Resonanz sich nur bei den Zentrifugalverzerrungskonstanten bemerkbar macht. Diese Abhängigkeit bildet eine wichtige Hilfe für die Zuordnung der Serien verschiedener Subzustände des NCCNO Moleküls.

Fallen in einem Molekül die Frequenz ν_i einer Grundschwingung und die Frequenz $\nu_j + \nu_t$ einer Kombinationsschwingung zufällig näherungsweise zusammen, so kommt es bei übereinstimmenden Symmetrien zu einer Aufspaltung der beteiligten Energieniveaus. Dies bezeichnet man als *Fermi*-Resonanz. Sie wurde erstmals 1931 im Ramanspektrum des CO₂-Moleküls beobachtet [10]. Verantwortlich für diese Resonanz ist Anharmonizität der Normalschwingungen. Das Auftreten einer *Fermi*-Resonanz äußert sich in einem Beitrag erster Ordnung zur Energie des Moleküls. Mittels einer störungstheoretischen Näherung erster Ordnung können die Eigenwerte der gestörten Zustände ϵ_{kn} aus den Energien $E_k^{(0)}$ und $E_n^{(0)}$ der ungestörten Zustände berechnet werden. Dies erfolgt durch das Lösen der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} E_k^{(0)} - \epsilon & W_F \\ W_F & E_n^{(0)} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 . \quad (5.60)$$

Die Eigenwerte der gestörten Zustände berechnen sich somit zu:

$$\epsilon_{kn} = \frac{E_k^{(0)} + E_n^{(0)}}{2} \pm \sqrt{4W_F^2 + \Delta E_{kn}^2} , \quad (5.61)$$

mit $\Delta E_{kn} = E_k^{(0)} - E_n^{(0)}$. Das Matrixelement W_F bezeichnet man als den sogenannten *Fermi*-Parameter. Eine Streckschwingung ν_i kann in Resonanz mit einer Knickschwingung ν_t treten, wenn ein Matrixelement

$$W_F = \left\langle v_i, v_t^{l_t} \left| \hat{H} \right| v_i - 1, (v_t + 2)^{l_t} \right\rangle \quad (5.62)$$

$$= W_e \sqrt{(v_t + 2)^2 - l_t^2} \frac{\sqrt{v_i}}{2} \quad (5.63)$$

$$= -\frac{\phi_{itt}}{\sqrt{2}} \sqrt{(v_t + 2)^2 - l_t^2} \frac{\sqrt{v_i}}{2} \quad (5.64)$$

existiert [11]. ϕ_{itt} ist die kubische Kraftkonstante, über die die Normalschwingungen gekoppelt sind. Wechselwirken zwei Schwingungen zufällig miteinander, die keinerlei Entartung aufweisen, so gilt für das Matrixelement:

$$W_F = \langle v_i, v_t | \hat{H} | v_i - 1, v_t + 2 \rangle \quad (5.65)$$

$$= \frac{\phi_{itt}}{2} [(v_t + 1)(v_t + 2) \left(\frac{v_i}{2}\right)]. \quad (5.66)$$

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Matrixelemente in erster Näherung keine Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J zeigen, somit vom Rotationszustand des Moleküls unabhängig sind. Aufgrund der unterschiedlichen Zentrifugalverzerrung in den an der Resonanz beteiligten Schwingungszuständen ist somit die *Fermi*-Wechselwirkung abhängig vom Rotationszustand. Die Stärke der Wechselwirkung hängt von der energetischen Separation der beteiligten Energieniveaus und der Größe des Matrixelementes W_F ab. Treten zwei Energieniveaus in Resonanz zueinander, so bezeichnet man dies auch als *Fermi*-Diade, bei mehreren Energieniveaus spricht man hingegen von einer *Fermi*-Polyade.

Coriolis-Resonanzen können dann auftreten, wenn durch die während einer Streckerschwingung wirkenden *Coriolis*-Kräfte eine Knickbewegung gleicher Frequenz induziert wird. Die *Coriolis*-Kraft \mathbf{F}_c ergibt sich aus dem Vektorprodukt des Vektors der Winkelgeschwindigkeit und des Vektors der durch die Schwingungsverrückung der Kerne erzielten Geschwindigkeit:

$$\mathbf{F}_c = 2 m_n (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}_n), \quad (5.67)$$

- \mathbf{F}_c : *Coriolis*-Kraft,
- m_n : Masse des n -ten Massepunktes,
- $\boldsymbol{\omega}$: Vektor der Winkelgeschwindigkeit,
- $\dot{\mathbf{r}}_n$: Schwingungsgeschwindigkeit des n -ten Massepunktes.

Diese induzierte Knickbewegung kann nun mit der in der Rotationsebene liegenden Knickschwingung wechselwirken, so daß die Entartung der Knickschwingungsniveaus aufgehoben wird. Der Aufspaltungseffekt ist jedoch nur dann groß, wenn sich die Schwingungsfrequenzen der Streck- und Knickschwingung nicht sehr stark unterscheiden. Die *Coriolis*-Resonanz-Matrixelemente sind rotationsabhängig und koppeln lediglich $\Delta l = \pm 1$ -Zustände. In der Abbildung 5.2 ist die Wechselwirkung einer asymmetrischen Streckerschwingung und einer Knickschwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls dargestellt. Die Pfeile geben die mit der Streckerschwingung verbundenen Bewegungsrichtungen an, die nicht ausgefüllten Kreise deuten die durch die *Coriolis*-Kraft induzierten Verrückungen an. Die Matrixelemente des Resonanzoperators lauten [4]:

$$\langle v_i - 1, v_t^{l_t}, l \mid \hat{H} \mid v_i, (v_t - 1)^{\pm l_t}, l \pm 1 \rangle = -\Omega_{it} B_y \zeta_{i,t}^y [v_i (v_t \mp l_t)]^{\frac{1}{2}} [(J \mp l) (J \pm l \pm 1)]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.68)$$

wobei für Ω_{it} gilt:

$$\Omega_{it} = \left[(\omega_i + \omega_t) / 2 (\omega_i \omega_t)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (5.69)$$

$\zeta_{i,t}^y$ repräsentiert die *Coriolis*-Kopplungskonstante der beiden Normalschwingungen, B_y die Rotationskonstante und ω die Wellenzahl der Schwingung.

5.1.5 Die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten

Bevor im Detail auf die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten der verschiedenen Subbanden eines linearen Moleküls eingegangen wird, sollen zunächst einige wichtige Begriffe zur

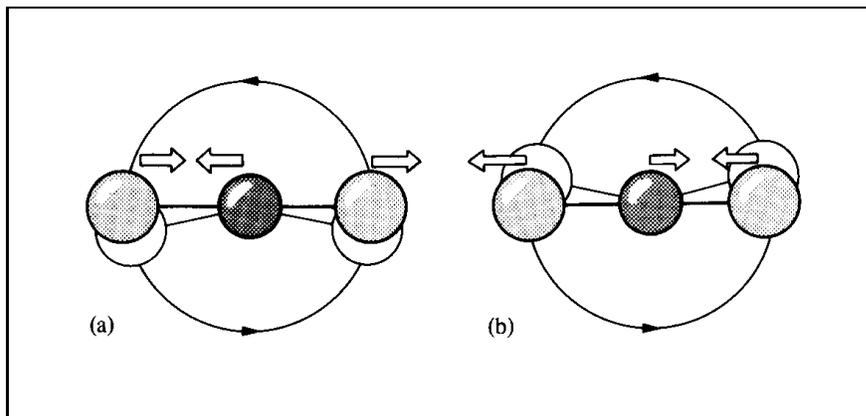


Abbildung 5.2 Coriolis-Wechselwirkung zwischen einer asymmetrischen Streckerschwingung und einer Knickschwingung eines dreiatomigen linearen Moleküls. Die Pfeile geben die mit der Streckerschwingung verbundenen Verrückungen der Atome an. Die durch die Coriolis-Kräfte induzierten Verrückungen sind durch die nicht ausgefüllten Kugeln angedeutet.

Beschreibung linearer Moleküle erläutert werden. Die durch die Schwingungsquantenzahlen v_i gekennzeichneten Zustände eines Moleküls bezeichnet man als Schwingungszustände, wohingegen die durch die Schwingungsquantenzahlen v_i und vibratorische Drehimpulsquantenzahlen l_t , mit den dazugehörigen Paritäten e oder f, bezeichneten Zustände als Schwingungs-Subzustände benannt werden. Nach BROWN *et al.* [12] werden die Rotations-Schwingungsniveaus eines Schwingungs-Subzustandes zu Niveaus der Symmetrie e oder f zusammengefaßt. Niveaus der Parität $+(-J)^J$ erhalten die Kennzeichnung e wohingegen Niveaus der Parität $-(-J)^J$ die Bezeichnung f erhalten.

Unter einer Bande soll im folgenden alle Übergänge zwischen zwei Schwingungszuständen und unter einer Subbande die Übergänge zwischen zwei Schwingungs-Subzuständen verstanden werden. Als Fundamentalbände bezeichnet man Übergänge zwischen einem Grundzustand und einem einfach angeregten Zustand, heiße Banden (*hot bands*) sind Übergänge von einem angeregten Zustand in einen höher angeregten. Einzelne Rotations-Vibrations-Linien werden als P(J)-, Q(J)- oder R(J)-Zweig-Linie bezeichnet. Die Rotationsquantenzahl J bezieht sich jeweils auf das untere Vibrations-Niveau.

Nachdem eine NCCNO-Subbande zugeordnet war, wurden Reihenentwicklungskonstanten mittels

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_c + B'_{ps} J'(J' + 1) - B''_{ps} J''(J'' + 1) - D'_{ps} [J'(J' + 1)]^2 \\ & + D''_{ps} [J''(J'' + 1)]^2 + H'_{ps} [J'(J' + 1)]^3 + H''_{ps} [J''(J'' + 1)]^3 + \dots \end{aligned} \quad (5.70)$$

bestimmt. $\tilde{\nu}$ repräsentiert die gemessene Übergangswellenzahl, $\tilde{\nu}_c$ das Zentrum der Subbande und B_{ps} die Rotationskonstante. D_{ps} und H_{ps} sind die Zentrifugalverzerrungskonstanten. Die Bezeichnung *ps* steht für Reihenentwicklung (engl., power series). Die einfach gestrichelten Größen repräsentieren Konstanten des oberen Zustandes, wohingegen die doppelt gestrichelten Größen Konstanten des unteren Zustandes darstellen. Für den Rotations-Schwingungstermwert $T(J)$ eines Subzustandes gilt somit:

$$T(J) = G_c + B_{ps} J(J + 1) - D_{ps} [J(J + 1)]^2 + H_{ps} [J(J + 1)]^3 + \dots \quad (5.71)$$

G_c stellt den Schwingungstermwert des Subzustandes dar. Die Reihenentwicklungskonstanten sind physikalisch nur bedingt aussagekräftig, da weder notwendige Resonanzen, wie die l -Typ-

Verdopplung und die l -Typ-Resonanz, noch zufällige Resonanzen wie *Fermi*- oder *Coriolis*-Resonanzen bei der Anpassung berücksichtigt werden. Das Ziel der Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten ist die einfache und schnelle Reproduktion von Lineinpositionen bekannter bzw. die Extrapolation noch zu identifizierender Rotations-Vibrations-Übergänge.

Durch die Verwendung von Reihenentwicklungskonstanten höherer Ordnung kann es unter Umständen gelingen, die Linienpositionen von *global* gestörten Subbanden befriedigend zu reproduzieren. Von einer *globalen* Störung spricht man, wenn alle Rotations-Schwingungs-Übergänge einer Bande gestört sind. Im Falle von *lokalen* Störungen, bei denen nur einige Rotations-Schwingungs-Übergänge einer Subbande gestört sind, ergibt eine Anpassung von Reihenentwicklungskonstanten meist ein nur sehr unbefriedigendes Ergebnis. Um dennoch Konstanten ausreichender Güte bestimmen zu können, wurden Übergänge im Bereich dieser *lokalen* Störungen im Fit mit Null gewichtet.

Von sämtlichen NCCNO-Subbanden im mittleren Infrarot wurden auf diesem Wege Reihenentwicklungskonstanten bestimmt, da praktisch sämtliche Vibrationszustände *lokal* und *global* gestört sind. Dies ist in Anbetracht des Vorhandenseins einer niedrigliegenden Knickschwingung, der CCN-Knickschwingung ν_7 , nicht sehr verwunderlich, führt diese doch zu einer sehr hohen Zustandsdichte und damit zu einer sehr großen Zahl potentieller Resonanzpartner in den untersuchten Wellenzahlenbereichen.

5.2 Gängige quantenchemische *ab initio* -Berechnungen

Im Zuge der stark wachsenden Rechenleistung moderner Computer, werden in zunehmenden Maße *ab initio* -Berechnungen zur Voraussage einer Vielzahl von Moleküleigenschaften wie beispielsweise Molekülstrukturen, harmonischen Schwingungsfrequenzen oder Schwingungspotentialfunktionen herangezogen. Mit diesen Informationen kann der moderne Chemiker in die Lage versetzt werden, unbekannte Moleküle durch Vergleich der experimentellen Eigenschaften mit den theoretisch berechneten zu identifizieren. Da im Rahmen dieser Arbeit immer wieder auf quantenchemische Molekülberechnungen Bezug genommen wird, soll im folgenden kurz auf wichtige Konzepte und Begriffe von *ab initio* -Berechnungen eingegangen werden. Die Darstellung orientiert sich an dem Skriptum von JENSEN [13] und der Arbeit von LICHAU [1].

Durch die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgt zunächst eine Separation der elektronischen Schrödinger-Gleichung und der Kern-Schrödinger-Gleichung. Die elektronische Schrödinger-Gleichung beschreibt die Bewegung von U Elektronen im elektrischen Feld von W Kernen. Diese Annahme erscheint sinnvoll, da sich die sehr leichten Elektronen sehr viel schneller als die schwereren Kerne bewegen. Die Elektronen folgen praktisch trägheitslos der Kernbewegung. Das Ziel von *ab initio* -Berechnungen ist die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung

$$\left[\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) \right] \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) \quad (5.72)$$

oder anders formuliert

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e). \quad (5.73)$$

- \hat{T}_e : Operator der kinetischen Energie der Elektronen,
 \hat{H}_e : elektronischer Hamiltonoperator,
 $V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$: potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung,
 $\mathbf{R}_n^{(0)}$: festgehaltene Kernkoordinaten,
 \mathbf{r}_e : Elektronenkoordinaten,
 $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$: Energie-Eigenwerte der Elektronen,
 $\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$: elektronische Wellenfunktion.

Drückt man den gesamten elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_e in atomaren Einheit aus, so gilt:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^U \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^U \sum_{n=1}^W \frac{Z_n}{r_{in}} + \sum_{i=1}^U \sum_{j>1}^U \frac{1}{r_{ij}}. \quad (5.74)$$

- ∇^2 : Quadrat des Nabla-Operators, Bildung der zweiten Ableitungen nach den Elektronenkoordinaten,
 Z_n : Ladungszahl des Kernes n ,
 $r_{i\alpha}$: Abstand des i -ten Elektrons vom α -ten Kern,
 r_{ij} : Abstand zwischen dem i -ten und j -ten Elektron,
 i, j : Laufzahl der Elektronen,
 n : Laufindex der Kerne.

Der erste Term in Gleichung (5.74) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen und der dritte die Abstoßungsenergie der Elektronen. Um die Gesamtenergie für eine feste Kerngeometrie zu berechnen, muß zusätzlich ein Term

$$\hat{H}_{NNI} = \sum_{n=1}^W \sum_{n'>n}^W \frac{Z_n Z_{n'}}{R_{nn'}} \quad (5.75)$$

berücksichtigt werden, der die Kern-Kern-Wechselwirkung beschreibt. Die Berechnung der Energieeigenwerte der elektronischen Schrödingergleichung (5.73) für verschiedene Kerngeometrien liefert die Potentialfunktion des Moleküls. Am Minimum dieser Funktion besitzt das Molekül die sogenannte r_e -Struktur.

Da die Gleichung (5.73) für Moleküle nicht explizit gelöst werden kann, müssen Verfahren zur näherungsweise Lösung verwendet werden, die im einzelnen kurz vorgestellt werden.

5.2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren (HF)

Bei der Hartree-Fock-Methode wird als Modellfunktion der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes eines Moleküls eine einzige Slater-Determinante Ψ^{HF} verwendet:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{U}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\mathbf{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_3)\beta(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_U)\alpha(U) & \phi_1(\mathbf{r}_U)\beta(U) & \phi_2(\mathbf{r}_U)\alpha(U) & \cdots & \phi_U(\mathbf{r}_U)\beta(U) \end{vmatrix}. \quad (5.76)$$

Dies ist die einfachste Beschreibung eines U -Elektronensystems durch Einelektronenfunktionen $\phi_a(r_i)\alpha$ bzw. $\phi_a(r_i)\beta$, die das Pauli-Prinzip erfüllen. α und β sind die Elektronenspinfunktionen. Die sogenannten Raumfunktionen $\phi_a(r_i)$ beschreibt man als Linearkombinationen von bekannten orthogonalen Funktionen $\chi_\mu(r_i)$ mit den Linearkoeffizienten $C_{\mu a}$:

$$\phi_a(r_i) = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu a} \chi_\mu(r_i). \quad (5.77)$$

Die k Funktionen $\chi_\mu(r_i)$ bezeichnet man auch als sogenannten Basissatz. Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens ist es, bei einem gegebenen Satz von Basisfunktionen die Koeffizienten $C_{\mu a}$ so zu variieren, daß der Erwartungswert der Slater-Determinante minimal wird. Der Erwartungswert wird dabei umso kleiner sein, je mehr Basisfunktionen k verwendet werden. Da es jedoch prinzipiell nicht möglich ist, die exakte Wellenfunktion durch eine Slater-Determinante zu beschreiben, wird der Erwartungswert der Energie immer größer sein als der tatsächliche Wert.

Die Hartree-Fock-Theorie beschreibt die Elektronenwechselwirkung als die Wechselwirkung eines Elektrons mit einer diffusen Ladungswolke, durch die die gemittelte Verteilung der anderen Elektronen beschrieben wird. Die Bewegungen der verschiedenen Elektronen werden somit als unabhängig, d. h. nicht korreliert, angesehen, was nicht der tatsächlichen physikalischen Situation entspricht. Sämtliche aufwendigeren Näherungslösungen der Schrödingergleichung versuchen auf unterschiedlichem Wege, diese Elektronenkorrelation zu beschreiben.

5.2.2 Störungsrechnungen n -ter Ordnung nach Møller-Plesset (MP n)

Die Berechnungen nach Møller-Plesset basieren auf einer störungstheoretischen Beschreibung n -ter Ordnung der Elektronen-Korrelationsenergie. Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e kann geschrieben werden als:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^{(0)} + \lambda \hat{H}_e^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}_e^{(2)} + \dots, \quad (5.78)$$

wobei λ ein Störparameter zwischen Null und Eins ist und $\hat{H}_e^{(n)}$ Störoperatoren n -ter Ordnung des ungestörten elektronischen Hamiltonoperators $\hat{H}_e^{(0)}$ darstellen. Analog kann man für die Energieeigenwerte E_m ableiten

$$E_m = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots. \quad (5.79)$$

Die Eigenfunktionen ψ_m des Hamilton-Operators lassen sich als Linearkombinationen der Wellenfunktionen des ungestörten Zustandes $\psi_k^{(0)}$ darstellen:

$$\psi_m = \sum_k c_{km}(\lambda) \psi_k^{(0)}. \quad (5.80)$$

Analog zu den Eigenwerten können auch die Entwicklungskoeffizienten in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$c_{km} = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)} \lambda + c_{km}^{(2)} \lambda^2 + \dots. \quad (5.81)$$

Für den Beitrag des Störterms erster Ordnung kann man

$$E_m^{(1)} = \left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle \quad (5.82)$$

ableiten, wohingegen die Korrekturen zweiter Ordnung durch

$$E_m^{(2)} = \left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(2)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle + \sum_{k \neq m} \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_k^{(0)} \right\rangle \left\langle \psi_k^{(0)} \left| \hat{H}_e^{(1)} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (5.83)$$

gegeben sind. Bei der Störungsrechnung nach Møller-Plesset wird nun $\hat{H}_e^{(0)}$ so gewählt, daß die Slater-Determinante des elektronischen Grundzustandes und der angeregten Zustände Eigenfunktionen dieses Operators sind; somit beschreiben die Störoperatoren $\hat{H}_e^{(n)}$ die Elektronenkorrelation. Häufig oszillieren die berechneten Energien von MP n -Rechnungen um den tatsächlichen Wert und konvergieren erst langsam mit zunehmender Ordnung n .

5.2.3 Die Dichtefunktionalberechnungen

Im Falle der Dichtefunktionaltheorie wird die Energie eines Moleküls als Funktional der Elektronendichte formuliert. Die elektronische Energie E wird in vier Terme aufgesplittet:

$$E = E^T + E^N + E^R + E^{XC}. \quad (5.84)$$

- E^T : kinetische Energie der Elektronen,
- E^N : Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kernen
und zwischen den Elektronen und den Kernen,
- E^R : Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons mit den restlichen Elektronen,
- E^{XC} : Beiträge zur Energie durch den Elektronenspin und die Elektronenkorrelation.

Der Energiebeitrag E^{XC} kann in einen Austauschterm E^X und einen Korrelationsterm E^C aufgeteilt werden:

$$E^{XC} = E^X + E^C. \quad (5.85)$$

Im Jahre 1988 publizierte BECKE [14] einen Ansatz für den Austauschterm auf Grundlage der Elektronendichte ρ , im gleichen Jahr wurde von LEE, YANG und PARR [15] eine Beziehung für die Elektronenkorrelation entwickelt. Man spricht daher auch von sogenannten *BLYP*-Berechnungen:

$$E^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\mathbf{r}, \quad (5.86)$$

$$E^C = -a \int \frac{\rho + b\rho^{-2/3} (t_{HF} - 2t_W) e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} d\mathbf{r}. \quad (5.87)$$

x steht für den Gradienten der Elektronendichte, γ ist eine Konstante, t_W steht für die lokale Weizsäcker-Dichte, t_{HF} für die lokale Hartree-Fock-Dichte der kinetischen Energie. Mit der *BLYP*-Methode sind auch relativ große Moleküle berechenbar geworden, allerdings stellt sie kein echtes *ab initio* -Verfahren dar, da einige empirisch bestimmte Parameter in die Berechnungen mit eingehen.

5.2.4 Konfigurationswechselwirkung (CI)- und Coupled-Cluster (CC)-Berechnungen

Bei der Theorie der Konfigurationswechselwirkung (CI) wird die Modell-Wellenfunktion Ψ^{CI} als Linearkombination von Slater-Determinanten $\Psi_i^{HF}(r)$ formuliert:

$$\Psi^{CI} = c_0 \Psi^{HF} + \sum_i c_i \Psi_i^{HF} + \sum_{i''} c_{i''} \Psi_{i''}^{HF} + \sum_{i'''} c_{i'''} \Psi_{i'''}^{HF} + \dots \quad (5.88)$$

Die Koeffizienten c_i werden so optimiert, daß der Erwartungswert der Modellfunktion möglichst klein wird. Die außerdiagonalen Elemente der Hamilton-Matrix

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi_1^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi^{HF} \rangle & \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_1^{HF} \rangle & \dots & \langle \Psi_{1'}^{HF} | \hat{H}_e | \Psi_{1'}^{HF} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (5.89)$$

repräsentieren Wechselwirkungen der verschiedenen durch die Slater-Determinanten beschriebenen Zuständen. Man unterscheidet verschiedene Niveaus der CI-Berechnungen: Bei der CISD-Berechnung werden einfach und zweifach angeregte Zustände berücksichtigt, bei CISDTQ werden auch dreifache- und vierfache Substitutionen einbezogen. Solche Berechnungen sind allerdings sehr aufwendig, daher wurde die CISD(TQ)-Methode entwickelt, bei der nur bedingt drei- und vierfache Anregungen berücksichtigt werden.

Bei der Coupled-Cluster-(CC)-Methode werden Korrelationsbeiträge von Vier-Teilchen-Wechselwirkungen durch Wechselwirkungen von zwei Zwei-Teilchen-Systemen beschrieben. Solche Systeme bezeichnet man als Cluster, sie bestehen aus einem Elektronenpaar. Im Vergleich zur CI-Methode werde also Vierfchanregungen durch zwei Zweifchanregungen und Sechsfchanregungen durch drei Zweifchanregungen beschrieben. Man spricht somit von CCD- und CCSDT-Berechnungen. Bei der vereinfachten CCSD(T)-Methode werden sowohl einfache als auch zweifache Anregungen berücksichtigt, mit Hilfe der Störungstheorie werden auch dreifach substituierte Slaterdeterminanten einbezogen. Bei dem QCI-Verfahren handelt es sich um ein vereinfachtes CC-Verfahren. Näheres dazu findet man bei SCUSERIA und LEE [16].

5.2.5 Die Basissätze

Die meisten *ab initio*-Berechnungen benutzen Basissätze, die aus Gauß-Typ-Funktionen aufgebaut sind (GTO, Gauß Type Orbitals). Man unterscheidet unkontrahierte Gauß-Orbitale, die aus einem primitiven Gauß-Orbital besteht, und kontrahierte Gauß-Orbitale, die Linearkombinationen von mehreren primitiven Gauß-Orbitalen sind. Werden zwei primitive Gauß-Orbitale verwendet, so spricht man von einem STO-2G Basissatz, bei dreien von STO-3G. Bei den einfachsten Hartree-Fock-Berechnungen verwendet man für jedes Atom so viele Basisfunktionen, daß die Elektronen des Atoms durch diese Ein-Elektronen-Funktionen beschrieben werden können und sich der Basissatz aus s -, p -, d -, ... Funktionen zusammensetzt. Diese Basisfunktionen bezeichnet man als den minimalen Basissatz. Für die Atome Li und Be benötigt man beispielsweise eine $1s$ - und $2s$ -Funktion, in der Praxis werden jedoch noch die Basisfunktionen $2p$ dazugenommen. Minimale Basissätze sind für eine präzise Beschreibung der elektronischen Konfiguration nicht allzu geeignet. Es existieren zwei verbesserte Basissätze:

- Bei den sogenannten *split valence*-Basissätzen werden für die Kern- und Valenzschalen unterschiedliche Basissätze verwendet. Bsp.: Der Basissatz 3-21G besteht aus einem STO-3G Basissatz für die Kernschalen und für die Valenzschale aus zwei primitiven lokalisierten Orbitalen und einem delokalisierten Satz unkontrahierter Orbitale. Anisotrope Ladungsverteilungen werden allerdings nicht sehr gut beschrieben.

Tabelle 5.3 Korrelationskonsistente polarisierte Basissätze für die Elemente der zweiten Periode [17].

Elemente	Bezeichnung	primitive Orbitale	kontrahierte Orbitale
Li - Ne	cc-pVDZ	(9s4p1d)	[3s2p1d]
	cc-pVTZ	(10s5p2d1f)	[4s3p2d1f]
	cc-pVQZ	(12s6p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
	cc-pV5Z	(14s8p4d3f2g1h)	[6s5p4d3f2g1h]

- Bei den *Polarisations*-Basissätzen werden zusätzliche primitive Orbitale mit höherer l -Quantenzahl in der Valenzschale berücksichtigt. Bei dem 6-31G*-Basissatz werden ab der zweiten Periode sechs d -Funktionen verwendet, bei 6-31G** werden bei den Atomen H bis Ar noch drei primitive p -Typ-Gauß-Orbitale verwendet.

DUNNING [17] hingegen entwickelte die sogenannten korrelationskonsistenten (cc, engl., correlation consistent) Basissätze, die eine systematische Annäherung an das Basissatz-Limit durch sukzessive Vergrößerung des Basissatzes erlauben. Der Begriff korrelationskonsistent impliziert, daß jede Vergrößerung des Basissatzes im gleichen Maße zur Korrelationsenergie beiträgt. Für die Elemente der zweiten Periode werden n 1s-, n 2p-, n 3d-, $(n-1)$ 4f-, $(n-2)$ 5g- und $(n-3)$ 6h-Orbitale verwendet. Im Falle von $n = 1$ spricht man von einem double-zeta-Basissatz, für $n = 2$ von einem triple-zeta Basissatz.

Mittels primitiven s - und p -Orbitalen werden durch Hartree-Fock-Optimierungen die Orbitalkoeffizienten ermittelt. Diese primitiven Funktionen werden dann um die oben genannten Korrelations-Terme ergänzt und die Orbitalkoeffizienten mit einer CI-Berechnung weiter optimiert. Abschließend werden die primitiven s - und p -Orbitale kontrahiert. In der Tabelle 5.3 sind die korrelationskonsistenten polarisierten Basissätze für die Atome der zweiten Periode aufgeführt. Da die l -Quantenzahl größer als eins ist, tragen die Basissätze die Beschreibung polarisiert.

5.3 Überblick über bisherige Arbeiten am Cyanofulminat

Obwohl Cyanofulminat (NCCNO) schon seit mehr als 30 Jahren in der organischen Chemie als Reagenz in 1,3-dipolaren Cycloadditionen bekannt ist [18, 19], ist dessen Nachweis erst vor etwas mehr als 10 Jahren mittels Matrix-Isolationsspektroskopie gelungen. Die Spektroskopie von NCCNO in der Gasphase wird hingegen erst seit einigen Jahren betrieben. Im folgenden wird zunächst auf die bisherigen niedrig- und hochauflösenden spektroskopischen Arbeiten am NCCNO-Molekül eingegangen, bevor die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und erzielten Ergebnisse im Detail erläutert werden.

5.3.1 Spektroskopische und theoretische Untersuchungen

Im Jahre 1987 gelang es MAIER und TELES [20] erstmals, Cyanofulminat (NCCNO) pyrolytisch darzustellen, zusammen mit Argon auf einem 10 K kalten Fenster zu kondensieren und zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} mittels niedrig auflösender FTIR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Spektroskopie von NCCNO in der Gasphase ist eng mit den Namen PASINSZKI und WESTWOOD verbunden. Im Jahre 1995 gelang es ihnen, NCCNO in der Gasphase mittels Photoelektronen-, niedrigauflösender FTIR- und Photoionisations-Massenspektroskopie nachzuweisen [21]. In einem spektralen Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} nahmen sie ein FTIR-Spektrum mit 0.5 cm^{-1} Auflösung auf und konnten sechs der sieben Fundamentalschwingungen

Tabelle 5.4 Experimentelle [20, 22] und berechnete [22] Bandenlagen von NCCNO.

Zuordnung	Gasphase	Matrix	QCISD	QCISD(T)
ν_1 $\nu(\text{CNO})_{\text{as}}$	2328 cm^{-1}	2356 cm^{-1}	2526 cm^{-1}	2445 cm^{-1}
ν_2 $\nu(\text{NC})$	2192 cm^{-1}	2192 cm^{-1}	2306 cm^{-1}	2231 cm^{-1}
ν_3 $\nu(\text{CNO})_{\text{s}}$	1442 cm^{-1}	1445 cm^{-1}	1456 cm^{-1}	1460 cm^{-1}
ν_4 $\nu(\text{CC})$	722 cm^{-1}		736 cm^{-1}	733 cm^{-1}
ν_5 $\delta(\text{CNO})$	511 cm^{-1}		502 cm^{-1}	475 cm^{-1}
ν_6 $\delta(\text{NCC})$	409 cm^{-1}	407 cm^{-1}	438 cm^{-1}	405 cm^{-1}
ν_7 $\delta(\text{CCN})$			94 cm^{-1}	54 cm^{-1}

identifizieren, die in der Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Im Jahre 1996 folgte eine umfangreichere ergänzende Arbeit von PASINSZKI und WESTWOOD [22], die darüberhinaus spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten Spektralbereich und umfangreiche quantenchemische *ab initio*-Berechnungen enthielt.

Sowohl die Konturen der Streckschwingungsbanden als auch die *ab initio*-Berechnungen deuten auf eine sehr niedrigliegende CCN-Knickschwingung großer Amplitude mit möglicherweise quasilinearem Verhalten hin. Die quantenchemischen Berechnungen auf QCISD- und QCISD(T)-Niveau mit dem Popleschen Basissatz 6-31G* lieferten ein sehr anharmonisches Knickschwingungspotential, das sehr flach und breit ist, jedoch keine Barriere zur Linearität aufweist. Die folgenden Potentialfunktionen $V(\rho)$ als Funktion des CCN-Bindungswinkels ρ wurden ermittelt:

$$V(\rho)_{\text{QCISD}} = 0.3694 \rho^2 + 1.1 \times 10^{-4} \rho^4, \quad (5.90)$$

$$V(\rho)_{\text{QCISD(T)}} = 0.076 \rho^2 + 1.1 \times 10^{-4} \rho^4 + 1.7 \times 10^{-8} \rho^6. \quad (5.91)$$

Gerade die Berechnung auf QCISD(T)-Niveau liefert ein sehr anharmonisches Potential mit erheblichem quartischen Anteil. Die harmonische Wellenzahl der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung wurde zu 94 cm^{-1} bzw. 54 cm^{-1} berechnet. Sämtliche berechneten Bandenlagen sind in der Tabelle 5.4 aufgeführt. Eine Berechnung der Verteilung der potentiellen Energie auf die verschiedenen Schwingungsfreiheitsgrade (PED, engl., Potential Energy Distribution) auf Grundlage von unskalierten QCISD-Kraftkonstanten zeigt, daß die symmetrische und asymmetrische CNO-Streckschwingung ν_3 und ν_1 in guter Näherung jeweils als reine NO- bzw. CN-Schwingung beschrieben werden können. Die PED-Werte der anderen Schwingungen deuten auf starke Kopplungen dieser Schwingungen hin.

Das Photoelektronen-Spektrum zeigt keine Aufspaltung der in einem regulär linearen Molekül entarteten π -Orbitale. In einer späteren Veröffentlichung von GUO *et al.* [23] wurde die Zuordnung der CNO-Knickschwingung ν_5 korrigiert. Die Lage der ν_5 -Bande wurde dann zu 422 cm^{-1}

Tabelle 5.5 Ermittelte spektroskopische Konstanten von NCCNO für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände (ν_4) , $(\nu_5 + \nu_6)$, (ν_6) und $(\nu_6 + \nu_7)$ [23].

	$\tilde{\nu}_c / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	$D / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$	$q / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$q_D / 10^{-12} \text{cm}^{-1}$
(GS)	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)		

Tabelle 5.6 Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener NCCNO-Isotopomere [24].

	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

bestimmt. Im Laufe ihrer spektroskopischen Untersuchungen stellten PASINSZKI und WESTWOOD fest, daß das NCCNO-Molekül gar nicht so instabil ist, wie zunächst erwartet. Bei einem Druck von rund 60 Pa in ihrer IR-Absorptionszelle nahm die Konzentration von NCCNO erst nach zwei Stunden um rund 90 % ab, so daß das NCCNO-Molekül besser als semi-stabil bezeichnet werden sollte.

Im gleichen Jahr wurde von GUO *et al.* [23] im Laboratorium von P. BERNATH erstmals ein hochaufgelöstes FTIR-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot von 200 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 0.005 cm⁻¹ aufgenommen. NCCNO wurde durch die Pyrolyse seines Dimers Dicyanofuroxan (NCCNO)₂ generiert und im langsamen Fluß durch die IR-Absorptionszelle gepumpt. Aus dem äußerst komplexen Spektrum, das eine Liniendichte von rund 100 Linien pro cm⁻¹ aufweist, konnte die Lage der CC-Streckschwingungsfundamentalen ν_4 zu 714 cm⁻¹ und das Bandenzentrum der NCC-Knickschwingungsfundamentalen ν_6 zu 404 cm⁻¹ bestimmt werden. Eine Bande um 490 cm⁻¹, die zunächst als CNO-Knickschwingungsfundamentale identifiziert wurde, konnte der Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$ zugeordnet werden, da keinerlei Hinweise auf einen Q-Zweig im Spektrum entdeckt werden konnte. Aus dieser Kombinationsbande wurde die Lage der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 zu 86 cm⁻¹ abgeschätzt. Eine Bande um 826 cm⁻¹ konnte der Kombinationsbande $\nu_5 + \nu_6$ zugeordnet werden. Daraus wurde das Bandenzentrum der nicht direkt beobachteten CNO-Knickschwingungsfundamentalen ν_5 auf 422 cm⁻¹ geschätzt. In der Tabelle 5.5 sind die ermittelten spektroskopischen Konstanten der verschiedenen Schwingungszustände aufgeführt.

Die symmetrische und asymmetrische CNO-Streckschwingung ν_1 und ν_3 sowie die NC-Streckschwingung ν_2 konnten nicht im Detail analysiert werden, da die Struktur der Absorptionsbanden wegen des Auftretens zahlreicher *hot bands* in Verbindung mit der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 zu komplex ist.

Ende des Jahres 1996 wurde von BRUPBACHER *et al.* [24] ein Fourier-Transform-Mikrowellenspektrum eines gepulsten NCCNO-Molekularstrahles zwischen 4 GHz und 23 GHz aufgenommen. Das erhaltene *a*-Typ-Rotationsspektrum von NCCNO im Schwingungsgrundzustand entsprach

Tabelle 5.7 Experimentelle [24] und berechnete Kernabstände [22] von NCCNO.

	Exp. r_s	MP3 6-31G*	QCISD 6-31G*	QCISD(T) 6-31G*	B3-LYP 6-31G*
$r(\text{N-C})/\text{Å}$	1.160 6	1.162	1.171	1.180	1.169
$r(\text{C-C})/\text{Å}$	1.363 3	1.375	1.379	1.373	1.361
$r(\text{C-N})/\text{Å}$	1.157 4	1.162	1.169	1.179	1.172
$r(\text{N-O})/\text{Å}$	1.193 3	1.197	1.212	1.212	1.198

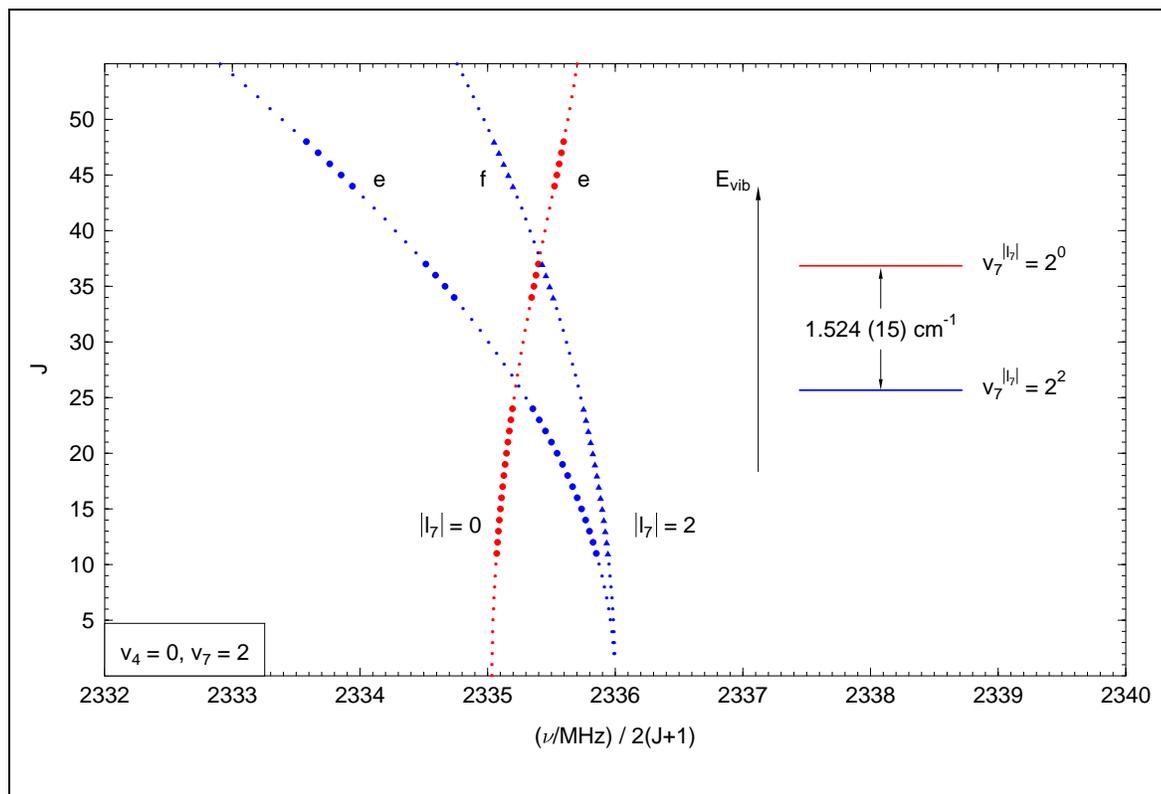


Abbildung 5.3 Fortrat-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung ν_7 . l_7 ist die Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses. Entnommen aus [1].

dem Spektrum eines regulär linearen Moleküls. Aus den Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten der Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O konnte eine r_s -Struktur bestimmt werden. Unter der Annahme einer linearen Gleichgewichtsgeometrie wurden so die verschiedenen, in der Tabelle 5.7 aufgelisteten, Kernabstände ermittelt. Die Position des zentralen Kohlenstoffatoms wurde aus der Schwerpunktsbedingung abgeleitet. Da die errechneten Kernabstände keinerlei Anomalien aufweisen, wurde dies als Indiz für eine lineare Gleichgewichtsgeometrie gewertet, wobei jedoch quasilineares Verhalten nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden konnte.

LICHAU [1] gelang es im Jahre 1998, sowohl das a -Typ-Rotationsspektrum im Millimeterwellen- und Sub-Millimeterwellenbereich als auch das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO zu messen und zu analysieren. Das a -Typ-Rotationsspektrum sah zunächst wie das Rotationsspektrum eines regulär linearen Moleküls aus. Erst die genauere Betrachtung des Fortrat-Diagrammes von NCCNO in angeregten Zuständen der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 lieferte den entscheidenden Hinweis auf eine Anomalie. Bei einem Fortrat-Diagramm wird die Rotationsquantenzahl J gegen die durch die Division der experimentellen Übergangsfrequenz ν durch $2(J+1)$ erhaltene effektive Rotationskonstante aufgetragen. Die Übergänge eines Subzustandes bilden dabei eine mehr oder weniger stark gekrümmte vertikale Linie, eine sogenannte Serie. Wie anhand der Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen ist, ist die Serie des Subzustandes $(v_7 = 2)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, wohingegen die des Subzustandes $(v_7 = 2)^{2e}$ nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt ist. Daraus leitete LICHAU ab, daß der Termwert der Subzustände $(v_7 = 2)^{2e/f}$ kleiner ist als der des Subzustandes $(v_7 = 2)^{0e}$. Offensichtlich handelt es sich somit um eine deutlich anharmonische CCN-Knickbewegung, die NCCNO zu-

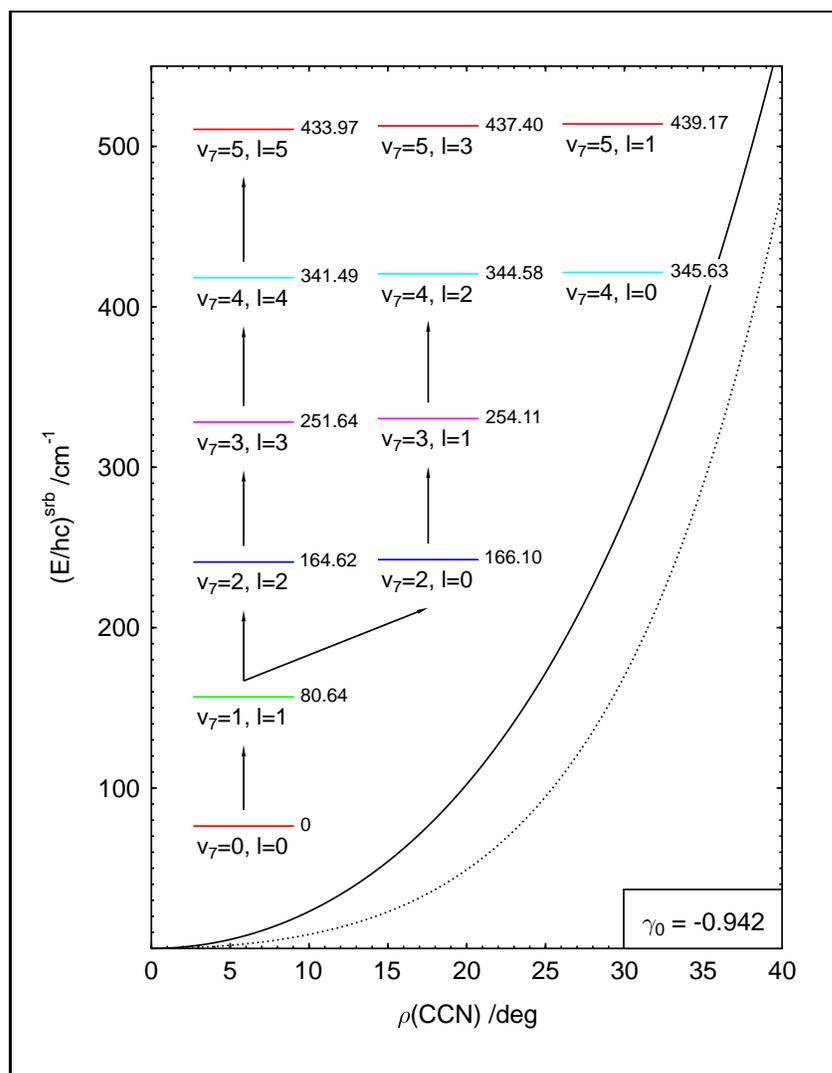


Abbildung 5.4 Angepaßte Potentialfunktion für die CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO und erhaltene Termwerte nach LICHAU [1]. Die gepunktete Linie entspricht der von PASINSZKI und WESTWOOD berechneten Potentialfunktion [22]. γ_0 ist der aus der Analyse bestimmte Quasilinearitätsparameter (siehe Text). Entnommen aus [1].

mindest zu einem leicht quasilinearen Molekül macht. Die Analyse des FIR-Spektrums von NCCNO bestätigte die Interpretation des Millimeterwellenspektrums. LICHAU konnte auf diese Weise das Termschema der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 bis zum fünffach angeregten Zustand aufbauen. Eine Analyse dieser Knickschwingung nach dem Modell eines halbstarren Knickschwingers ergab eine Potentialfunktion mit einem deutlich quartischen Beitrag. Die ermittelte Potentialfunktion wurde bestimmt zu:

$$V(\rho)/\text{cm}^{-1} = 728.30(80)(\rho/\text{rad})^2 + 915.4(23)(\rho/\text{rad})^4. \quad (5.92)$$

Der quadratische und der quartische Beitrag liegen somit in der gleichen Größenordnung. In der Abbildung 5.4 ist die an die experimentellen Daten angepasste Potentialfunktion abschließend graphisch dargestellt. Aus den experimentellen Termwerten bestimmte LICHAU den Quasilinearitätsparameter zu $\gamma_0 = -0.939$, die Analyse lieferte einen Wert von $\gamma_0 = -0.942$. Der Parameter γ_0 wurde im Jahre 1976 von YAMADA und M. WINNEWISSER [25] zur Quantifizierung der Qua-

silinearität eingeführt. Es gilt:

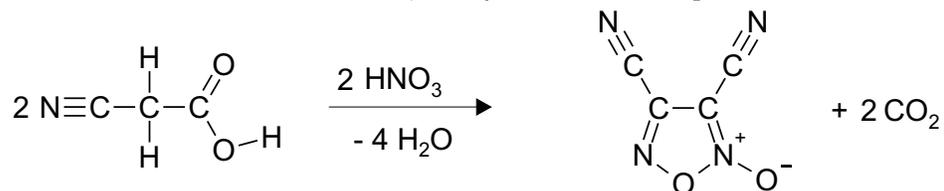
$$\gamma_0 = 1 - 4 \frac{E_1}{E_0}, \quad (5.93)$$

wobei E_1 für die Energie des niedrigsten Zustandes mit $K_a = 1$ bzw. $l = 1$ und E_0 für die Energie des niedrigsten angeregten Zustandes mit $K_a = 0$ bzw. $l = 0$ steht. Dieser Parameter kann Werte von -1 für ein regulär lineares bis $+1$ für ein gewinkeltes Molekül annehmen.

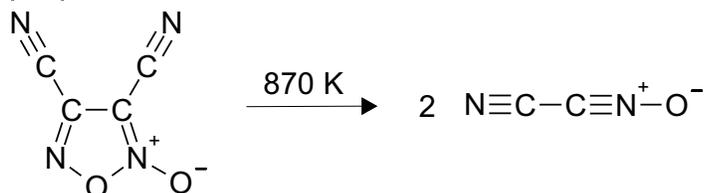
5.4 Präparation des Pyrolysevorläufers

Die Präparation des NCCNO-Moleküls erfolgte sowohl für die FTIR-Messungen in der 3 m-Absorptionszelle als auch für die Molekularstrahlungsmessungen pyrolytisch. Ausgangspunkt ist das 3,4-Dicyanofuroxan, das in Anlehnung an die Beschreibung von PASINSZKI und WESTWOOD [22, 23] als Pyrolysevorläufer verwendet wurde. Die explizite Beschreibung der Darstellung dieses Pyrolysevorläufers findet man bei [1].

Nach PARKER *et al.* [26] wird Cyanoessigsäure mit rauchender Salpetersäure und katalytischen Mengen an rauchender Schwefelsäure zu 3,4-Dicyanofuroxan umgesetzt:



Nach Reinigung der Reaktionslösung und Abtrennung des Lösungsmittels fällt das Reaktionsprodukt in guter Ausbeute als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von rund 40°C aus. Im nächsten Schritt erfolgt die Pyrolyse des Vorläufers nach:



Auf die genauen experimentellen Bedingungen der Pyrolyse wird in den nächsten Kapiteln eingegangen werden.

5.5 Messung des FTIR-Spektrums von NCCNO im mittleren Infrarot

Wie bereits eingehend im vorigen Kapitel dargelegt wurde, konnte bis dato das Rotations-Schwingungs-Spektrum des NCCNO-Moleküls im mittleren Infrarot, das bereits von GUO *et al.* [23] aufgenommen wurde, nicht analysiert werden, da aufgrund der niedrigliegenden CCN-Knickschwingung und der somit zahlreich auftretenden *hot bands* eine Bestimmung der Bandenzentren der Fundamentalbanden und weiterer Subbanden nicht möglich war. Darüber hinaus waren die spektroskopischen Konstanten angeregter ν_7 -Knickschwingungszustände unbekannt. Sie wurden erst im Jahre 1998 von LICHAU durch Messungen im Bereich der Millimeterwellen und des fernen Infrarot im Molekülspektroskopischen Laboratorium des Physikalisch-Chemischen-Instituts der Justus-Liebig Universität ermittelt [1]. Zur Bestimmung der Banden-

zentren der Fundamentalbanden, möglicherweise auch der von *hot bands*, wurden zunächst FTIR-Messungen von NCCNO-Molekularstrahlen durchgeführt, bevor das NCCNO-Molekül in der 3 m-Absorptionszelle gemessen wurde. Bevor eingehend auf die Analyse der MIR-Spektren von NCCNO eingegangen wird, werden zuvor die experimentellen Bedingungen der Messungen in der Absorptionszelle und der Molekularstrahlapparatur vorgestellt.

5.5.1 Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums von NCCNO in der 3 m-Absorptionszelle

In Anlehnung an die Experimente von GUO *et al.* [23] wurden im Gießener Laboratorium Absorptionsmessungen an NCCNO in einer Absorptionszelle mit verbesserter instrumenteller Auflösung durchgeführt, die Spektren mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis lieferten. NCCNO wurde, wie bereits erwähnt, durch Pyrolyse von 3,4-Dicyanofuroxan dargestellt. Ein kleiner Kolben, in dem sich der Vorläufer befand, wurde mittels eines Young-Hahnes mit dem Pyrolyserohr aus Quarz verbunden. Die horizontale Pyrolysezone wurde mit einem 7 cm langen Röhrenofen, einem Ersatzheizelement eines HammerlötKolbens der Firma ERSA², auf rund 870 K geheizt. Das Pyrolyserohr wurde mittels Normalschliff-Duranglasrohren mit der Absorptionszelle verbunden, so daß der Abstand zwischen der Pyrolysezone und dem Einlaß der Absorptionszelle rund einen halben Meter betrug. An die Absorptionszelle war eine flüssig-Stickstoff-gekühlte Kühlfalle und ein aus einer Rotations- und Treibmittelpumpe bestehender Pumpstand angeschlossen, der mit einem Teflonventil von der Zelle abgetrennt werden konnte. Das Teflonventil und der Young-Hahn wurden nun ein wenig geöffnet, so daß sich ein langsamer Fluß durch die Zelle einstellte. Der Substanzdruck in der Zelle betrug rund 0.03 mbar. Auf eine Kühlung der Zelle wurde verzichtet.

Zur Aufnahme des Bandensystems der asymmetrischen CN-Streckschwingung ν_1 um 2350 cm^{-1} und der NC-Streckschwingung ν_2 um 2200 cm^{-1} wurde der Globar als Strahlungsquelle verwendet, wobei der Aperturdurchmesser auf 1.3 mm begrenzt wurde. Zur Teilung des parallelen IR-Strahles wurde ein Si:CaF₂-Strahlenteiler verwendet, als Detektor fungierte ein InSb-Halbleiter-Detektor. Fenstermaterial der Absorptionszelle war CaF₂. Über Nacht wurden unter sehr langsamen Flußbedingungen insgesamt 397 Scans bei Raumtemperatur erhalten, die addiert wurden. Da die zu erwartende Doppler-Verbreiterung bei 2200 cm^{-1} rund $3.3 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ betrug, wurde mit einer instrumentellen Auflösung von $3.0 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ gemessen. In der Tabelle 5.8 sind die Meßparameter nochmals zusammengefaßt.

Das für NCCNO in diesem spektralen Bereich erhaltene Interferogramm wurde durch eine Fourier-Transformation in ein Spektrum überführt. Durch anschließende Division mit einem zuvor aufgenommenen Hintergrundspektrum wurde ein Transmissionsspektrum berechnet. Durch anschließendes Postzerofilling wurde die Anzahl der Interferogrammpunkte vervierfacht und erneut ein Transmissionsspektrum, das den Namen ZTJETBGS.1 trägt, berechnet. Diese OPUS³-Datei befindet sich auf einer separaten *Compact Disc* im File NCCNO.a.zip unter dem Verzeichnis FTIR/Zelle/NCCNO/TFILE. Das Transmissionsspektrum ZTJETBGS.1 wurde anhand von CO-Rotations-Schwingungs-Übergängen [27] kalibriert. In der Tabelle 5.9 sind die Kalibrationsdaten aufgeführt. Die Kalibrationsdatei ztjetbgs.cal befindet sich ebenfalls auf der beigegeführten *Compact Disc* im File NCCNO.a.zip unter dem Verzeichnis FTIR/Zelle/NCCNO/CAL. Zudem wurde mit dem Standard-Peakfinder von OPUS eine Linienliste, ZTJETBGS.PLI, mit den Übergangswellen-

²ERSA Löttechnik GmbH, 97877 Wertheim

³OPUS Spektroskopiesoftware, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, 76189 Karlsruhe

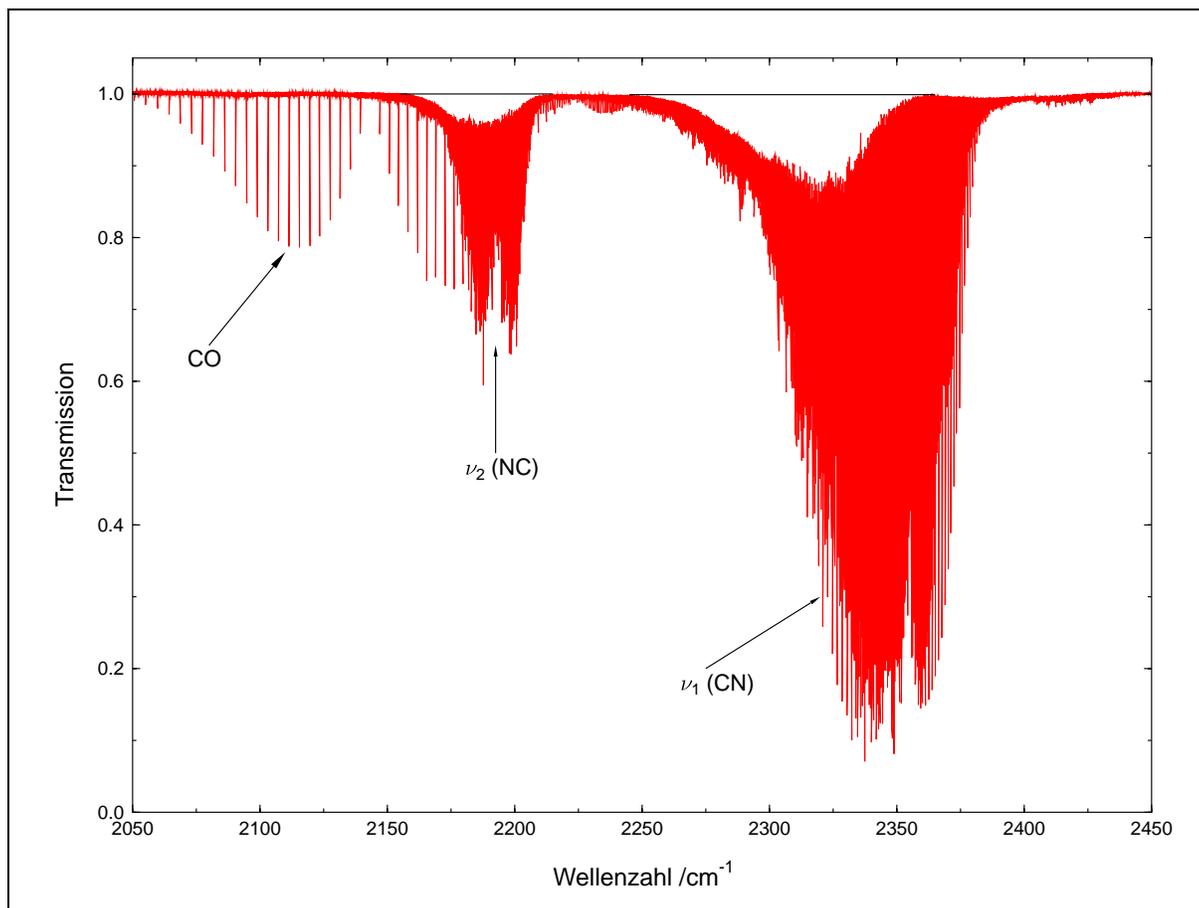


Abbildung 5.5 Das Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 2 050 cm^{-1} und 2 450 cm^{-1} . Das NCCNO befand sich in der 3 m-Zelle bei einer Temperatur von rund 298 K. Der Substanzdruck betrug 0.03 mbar, die instrumentelle Auflösung wurde mit 0.003 cm^{-1} etwas größer als die bei dieser Temperatur zu erwartende Doppler-Verbreiterung gewählt. Insgesamt wurden 397 Scans aufgenommen. Die in dem Spektrum eingezeichneten schwarzen Linien kennzeichnen den zu erwartenden Verlauf der Basislinie und verdeutlichen, daß aufgrund der enormen Liniendichte sowohl die ν_2 - als auch die ν_1 -Bande nicht vollständig aufgelöst sind.

zahlen aller ermittelten Rotations-Vibrations-Übergänge erstellt. Rund 18 000 Linienpositionen wurden insgesamt erhalten, dies entspräche im Falle von vollständig aufgelösten Bandensystemen einer Liniendichte von rund 130 Linien pro Wellenzahl im Bereich von 2 280 cm^{-1} bis 2 380 cm^{-1} und rund 100 Linien pro Wellenzahl im Bereich von 2 160 cm^{-1} bis 2 210 cm^{-1} . Die Unsicherheit der Linienpositionen wurde zu $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. In der Abbildung 5.5 ist dieses Transmissionsspektrum dargestellt. Deutlich zu sehen sind die nicht vollständig rotationsaufgelösten Bandensysteme der schwächeren NC-Streckschwingung und der asymmetrischen CN-Streckschwingung. Die Bande um 2 130 cm^{-1} stammt von CO, das als Nebenprodukt bei der Pyrolyse entsteht.

Die Messung des Bandensystems der symmetrischen NO-Streckschwingung ν_3 bei rund 1 450 cm^{-1} wurde unter sehr ähnlichen Bedingungen gemessen. Mit rund 0.055 mbar wurde der Substanzdruck in der Absorptionszelle ein wenig höher gewählt. Da die zu erwartende Dopplerverbreiterung sich zu rund $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ errechnete, wurde die experimentelle Auflösung auf $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ festgelegt. Die CaF_2 -Fenster der Zelle wurden durch KBr-Fenster ersetzt, der Si: CaF_2 -Strahlenteiler durch einen Ge:KBr-Strahlenteiler, zudem wurde ein mit flüssigem Heli-

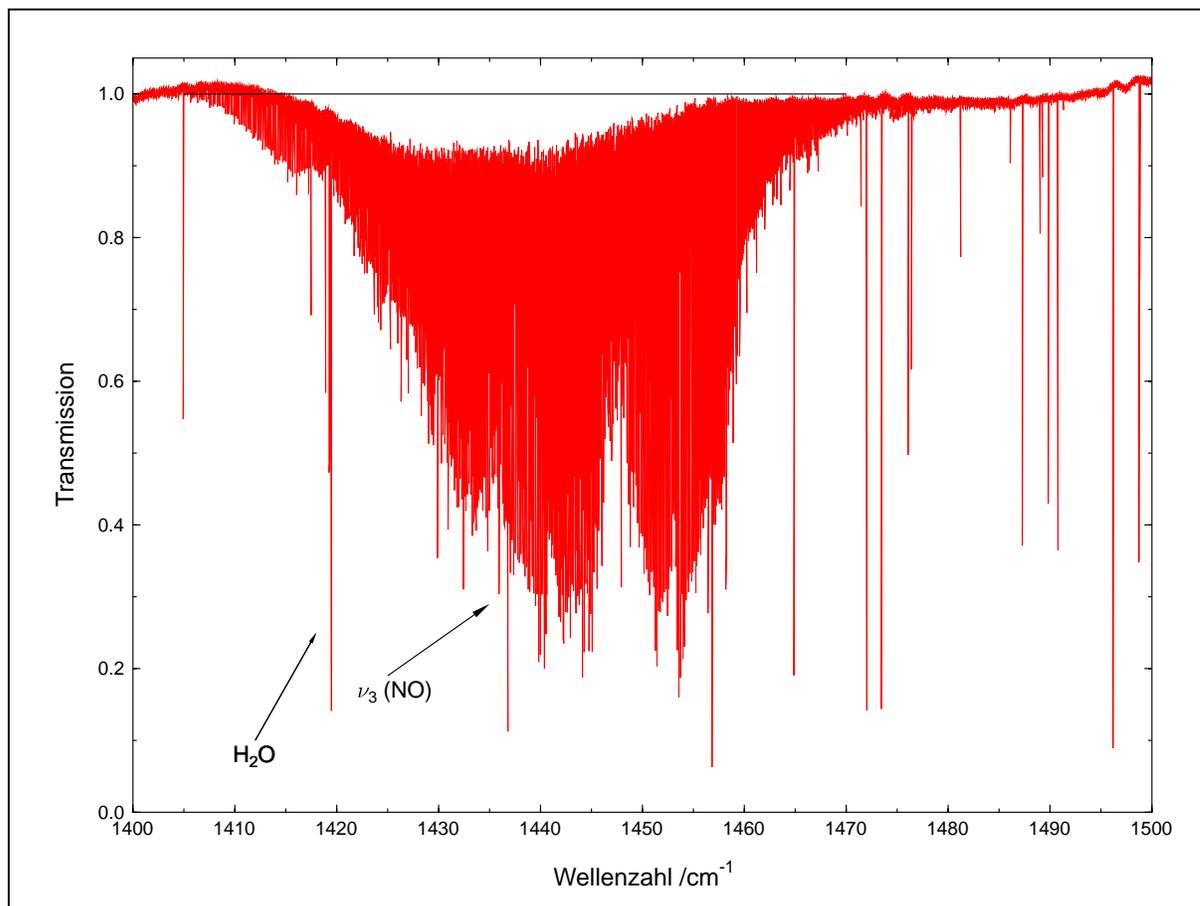


Abbildung 5.6 Das Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} . Das NCCNO befand sich in der 3 m-Zelle bei einer Temperatur von rund 298 K. Der Substanzdruck betrug 0.055 mbar , die instrumentelle Auflösung wurde mit 0.002 cm^{-1} etwas größer als die bei dieser Temperatur zu erwartende Doppler-Verbreiterung gewählt. Insgesamt wurden 320 Scans aufgenommen. Die in dem Spektrum eingezeichnete schwarze Linie kennzeichnet den zu erwartenden Verlauf der Basislinie und verdeutlicht, daß aufgrund der hohen Liniendichte das NO-Streckschwingungsbandensystem ν_3 nicht vollständig aufgelöst ist. Die einzelnen starken Absorptionslinien stammen von Wasser-Absorptionen in diesem Bereich.

um gekühlter GeCu-Detektor für die Messungen verwendet. Die genauen Meßbedingungen sind der Tabelle 5.8 zu entnehmen. Die Spektrenaufarbeitung erfolgte auf die bereits geschilderte Weise. Das nach dem Postzerofilling berechnete Spektrum ZTJETBDS.1 wurde mittels OCS-Linienpositionen [27] kalibriert. Die Kalibrationsparameter sind in der Tabelle 5.9 aufgelistet. Insgesamt wurden rund 7150 NCCNO-Linienpositionen, die in der Datei ZTJETBDS.PLI zu finden sind, bestimmt. Das Transmissionsspektrum ZTJETBDS.1, die Kalibrationsdatei ztjetbes.cal und die Peakliste ZTJETBDS.PLI befinden sich ebenfalls auf der beigegeführten *Compact Disc*. Wie die anderen Bandensysteme, so ist auch dieses Bandensystem nicht vollständig rotationsaufgelöst; die sich ergebende Liniendichte von rund 70 Linien pro Wellenzahl im Intervall von 1400 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} ist daher in Wirklichkeit höher. Wegen der geringeren Linienbreite in diesem spektralen Bereich wurde die Genauigkeit einer Linienposition zu $1.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ angesetzt.

Aufgrund der starken Überlagerung der verschiedensten Rotations-Vibrations-Übergänge wurde dieses Bandensystem darüber hinaus mit der Peakfinder-Routine der Spektroskopiesoftware

Tabelle 5.8 Meßparameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von NCCNO.

	1 400 cm ⁻¹ bis 1 500 cm ⁻¹	2 050 cm ⁻¹ bis 2 450 cm ⁻¹
Strahlungsquelle	Globar	Globar
Apertur	1.3 mm	1.3 mm
Meßbereich	988 - 1 974 cm ⁻¹	1 860 - 2 790 cm ⁻¹
Strahlenteiler	Ge:KBr	Si:CaF ₂
Detektor	GeCu-Photoleiter	InSb-Halbleiter
opt. Filter	#3, 1 100 - 1 800 cm ⁻¹	#5, 1 950 - 2 750 cm ⁻¹
elektronische Filter	1 066 - 2 290 cm ⁻¹	1 698 - 3 001 cm ⁻¹
Fenster	KBr	CaF ₂
instrum. Auflösung	0.002 cm ⁻¹	0.003 cm ⁻¹
Anzahl der Scans	320	397
optische Weglänge	3.02 m	3.02 m
Temperatur	298 K	298 K
Substanzdruck	0.030 mbar	0.055 mbar

HILRAPSS99 [28] bearbeitet. Mit diesem Programm gelingt es unter bestimmten Voraussetzungen, einzelne Rotations-Vibrations-Linien in stark überlagerten Bereichen zu identifizieren. Das Programm benötigt als Startinformation den Typ der Linienprofilfunktion, die minimale Transmission der schwächsten Rotations-Vibrations-Linien, und die Halbwertsbreite einer vollständig aufgelösten Rotations-Vibrations-Linie. Mit diesen Informationen wird ein berechnetes Spektrum so an das experimentelle Spektrum angepaßt, daß die Abweichungen minimal werden (vgl. auch Kapitel 6). Insgesamt wurden mit diesem Programm rund 14 000 Linienpositionen ermittelt, die im Verzeichnis HILRAPSS in der Datei ZTJETBDH.ASC zu finden sind. In der Abbildung 5.6 ist das Transmissionsspektrum von NCCNO von 1 400 cm⁻¹ bis 1 500 cm⁻¹ dargestellt. Bei den starken Linien handelt es sich um Absorptionen von Wasser aus atmosphärischem Restgas in den Spektrometer-Kammern.

Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang D. Diese Files befinden sich auf der beigelegten *Compact Disc*.

Tabelle 5.9 Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBDS.1 und ZTJETBGS.1.

	ZTJETBDS.1	ZTJETBGS.1.
Kalibrationsdatei	: ztjetbes.cal	ztjetbgs.cal
Kalibration	: OCS (extern), 37 OCS-Linien, von 1 686 - 1 727 cm ⁻¹	CO (intern), 7 CO-Linien, von 2 086 - 2 170 cm ⁻¹
Kalibrationsfaktor	: 1.000 001 160 0 (10)	1.000 001 240 0 (10)
Standardabweichung der Anpassung /cm ⁻¹	: 1.43 × 10 ⁻⁵	4.31 × 10 ⁻⁶ cm ⁻¹

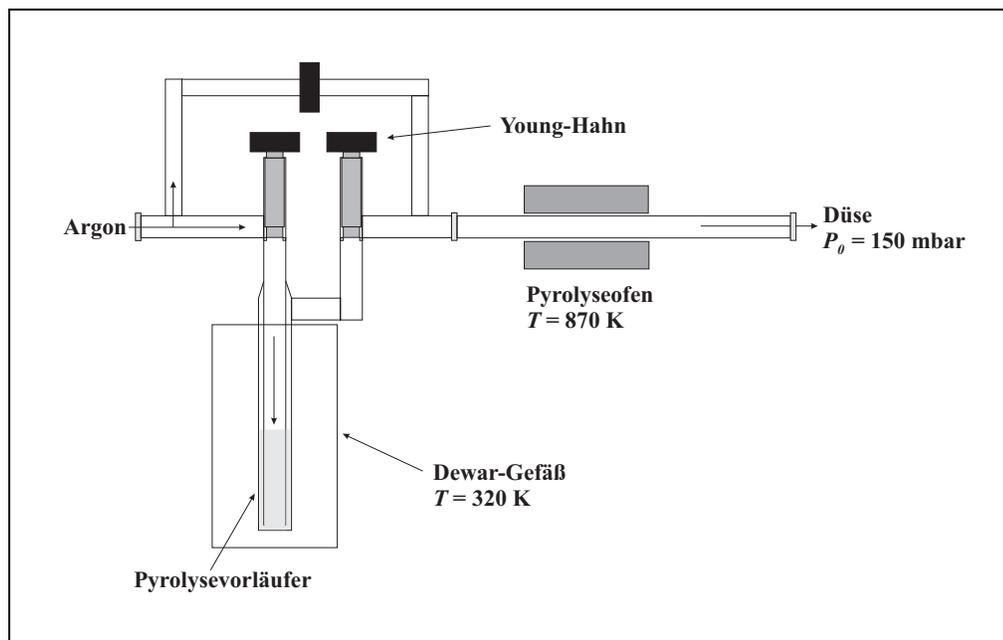


Abbildung 5.7 Schematische Darstellung der NCCNO-Pyrolyseapparatur.

5.5.2 Durchführung der Messungen des MIR-Spektrums eines NCCNO-Molekülstrahles

Aufgrund des bereits angesprochenen Zuordnungs-Problems der Fundamentalbanden der Streck-schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} sowie deren *hot bands* wurden Molekularstrahlexperimente mit NCCNO durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Pyrolysevorrichtung ist in der Abbildung 5.7 dargestellt. Der NCCNO-Vorläufer 3,4-Dicyanofuroxan wurde in einer sehr schmalen Kühlfalle bei rund 320 K zum Schmelzen gebracht. Im Inneren der Kühlfalle befand sich ein sehr schmales Glasrohr, das fast bis zum Boden der Kühlfalle reichte. Durch dieses Glasrohr wurde Argon mit einem Druck von rund 150 mbar durchgeströmt, der mittels des ersten Young-Hahnes der Kühlfalle und eines weiteren Reduzierventils eingeregelt wurde. Das Argon durchströmte den flüssigen Vorläufer und auf diese Weise wurden größere Mengen desselbigen mitgerissen. Dieses Gasgemisch wurde dann extern in einem Quarzrohr bei rund 870 K pyrolysiert. Dazu wurde derselbe 7 cm lange Röhrenofen wie bei den Messungen in der Absorptionszelle verwendet. Das Pyrolyserohr wurde mit einem rund 3 m langen Teflonschlauch an die Einlaßvorrichtung der Düse angeschlossen. Zur Expansion dieses Gasgemisches wurde eine Edelstahllochdüse mit 0.3 mm Durchmesser verwendet.

Unter Berücksichtigung der sehr divergenten Expansion wurde die instrumentelle Auflösung auf 0.008 cm^{-1} begrenzt. Mit dieser Auflösung wurde sowohl das Bandensystem der symmetrischen NO-Streckschwingung ν_3 als auch die Bandensysteme der NC- und CN-Streckschwingung ν_2 bzw. ν_1 gemessen. Im Bereich um 1450 cm^{-1} wurden insgesamt 60 Scans aufgenommen, im Bereich der anderen Streckschwingungen wurden 160 Scans addiert. Die instrumentellen Meßparameter entsprechen den in der Tabelle 5.8 angegebenen Werten. Die Transmissionsfiles tragen die Bezeichnung ZTJETADF.1 ($2100 - 2500\text{ cm}^{-1}$) bzw. ZTJETBBS.1 ($1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$) und befinden sich auf der beigegeführten *Compact Disc* unter NCCNO.a.zip im Verzeichnis FTIR/JET/NCCNO/TFILE. Die dazugehörigen Linienlisten weisen die Endung PLI auf und befinden sich im Verzeichnis FTIR/JET/NCCNO/PLI, die Kalibrationsfiles ztjetadf.cal und ztjetbes.cal befinden sich im Verzeichnis CAL. In der Tabelle 5.10 sind die Kalibrationsdaten aufgeführt. Die

Tabelle 5.10 Parameter zur Kalibration der Transmissionsfiles ZTJETBBS.1 und ZTJETADF.1.

	ZTJETBBS.1	ZTJETADF.1.
Kalibrationsdatei	: ztjetbes.cal	ztjetadf.cal
Kalibration	: OCS (extern), 37 OCS-Linien, von 1 686 – 1 727 cm ⁻¹	CO ₂ über CO (extern), 8 CO ₂ -Linien, von 2 351 – 2 371 cm ⁻¹
Kalibrationsfaktor	: 1.000 001 160 0 (10)	1.000 001 240 0 (10)
Standardabweichung der Anpassung /cm ⁻¹	: 1.43 × 10 ⁻⁵	9.38 × 10 ⁻⁷ cm ⁻¹

Kalibration wurde anhand von OCS- und CO-Kalibrationslinien durchgeführt [27]. Der Hintergrunddruck in der Expansionskammer betrug rund 4.5×10^{-4} Torr, der Partialdruck des Vorläufers war nicht exakt bekannt, er betrug schätzungsweise 5 mbar.

Die Rotationstemperatur der NCCNO-Moleküle wurde unter Berücksichtigung von Gleichung (4.39) zu (7.3 ± 1.5) K bestimmt. Diese Rotationstemperatur entspricht ungefähr der unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Rotationstemperatur des N₂O-Moleküls (vgl. Kapitel 3.2.2.3). Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß bei einer höheren Pyrolysetemperatur von rund 920 K und einer wesentlich kürzeren Teflonverbindung zur Expansionsdüse von rund 1.5 m, das Absorptionssignal von NCCNO zwar ein wenig zunahm, jedoch kam es sehr schnell zur Verstopfung der Düse durch Dimerisierung von NCCNO und durch die Ablagerung von nicht pyrolysiertem Vorläufer. Nach rund 6 Scans mußte die Expansionskammer geöffnet und die Düse mit Aceton gereinigt werden. Bei niedrigerer Pyrolysetemperatur und längeren Zuleitungen konnten problemlos 20 bis 30 Scans mit einer Auflösung von 0.008 cm⁻¹ ohne Unterbrechung aufgenommen werden. Zur weiteren Minimierung des Ablagerungsproblems wurden darüberhinaus Messungen mit der heizbaren Kapillardüse durchgeführt. Die Kapillartemperatur wurde auf 300 K, 348 K, 373 K und 413 K eingestellt, jedoch konnten keinerlei NCCNO-Absorptionen in den Spektren entdeckt werden. Die Verbreiterung der Rotations- und Vibrationsverteilung kann nicht der Grund dafür sein, da ein Vergleich von Testmessungen an CO₂ bei 300 K, unter gleichen Bedingungen zwischen Loch- und Kapillardüse durchgeführt, vergleichbare Absorptionen bei nahezu übereinstimmenden Rotationstemperaturen von rund 23 K aufzeigte. Diese Spektren sind in der Abbildung 5.8 dargestellt.

Entscheidend sind vielmehr die Flußbedingungen durch die Kapillare. Während bei den CO₂-Messungen bei gleichem Vordruck P_0 auch vergleichbare Hintergrunddrücke P_1 in der Expansionskammer herrschten, unterschieden sich im Falle der NCCNO-Messungen die Drucke in der Expansionskammer um einen Faktor zwei bis drei. Der NCCNO-Durchsatz durch die Kapillare war somit wesentlich kleiner. Zum anderen kann vermutet werden, daß sich das NCCNO in der Kapillare zu einem gewissen Teil zersetzt. Des weiteren wurde auch die direkte Pyrolyse des NCCNO-Vorläufers in der Kapillardüse bei rund 840 K probiert. Diese Experimente führten erwartungsgemäß zu keinem Ergebnis, da vermutlich das NCCNO in großem Maße in der Kapillare zersetzt wird, darüberhinaus eine starke Zunahme der Population angeregter Rotations- und Vibrationszustände mit Erhöhung der Düsensentemperatur einhergeht, somit eine Verteilung der Absorption auf eine Vielzahl von Übergängen stattfindet (vgl. Kapitel 3.2.2.4). Zudem ist der Substanzfluß verglichen zu einer Expansion durch die Lochdüse wesentlich geringer.

Eine Auflistung sämtlicher Dateinamen der Hintergrundspektren, der einzelnen Meßblöcke, der

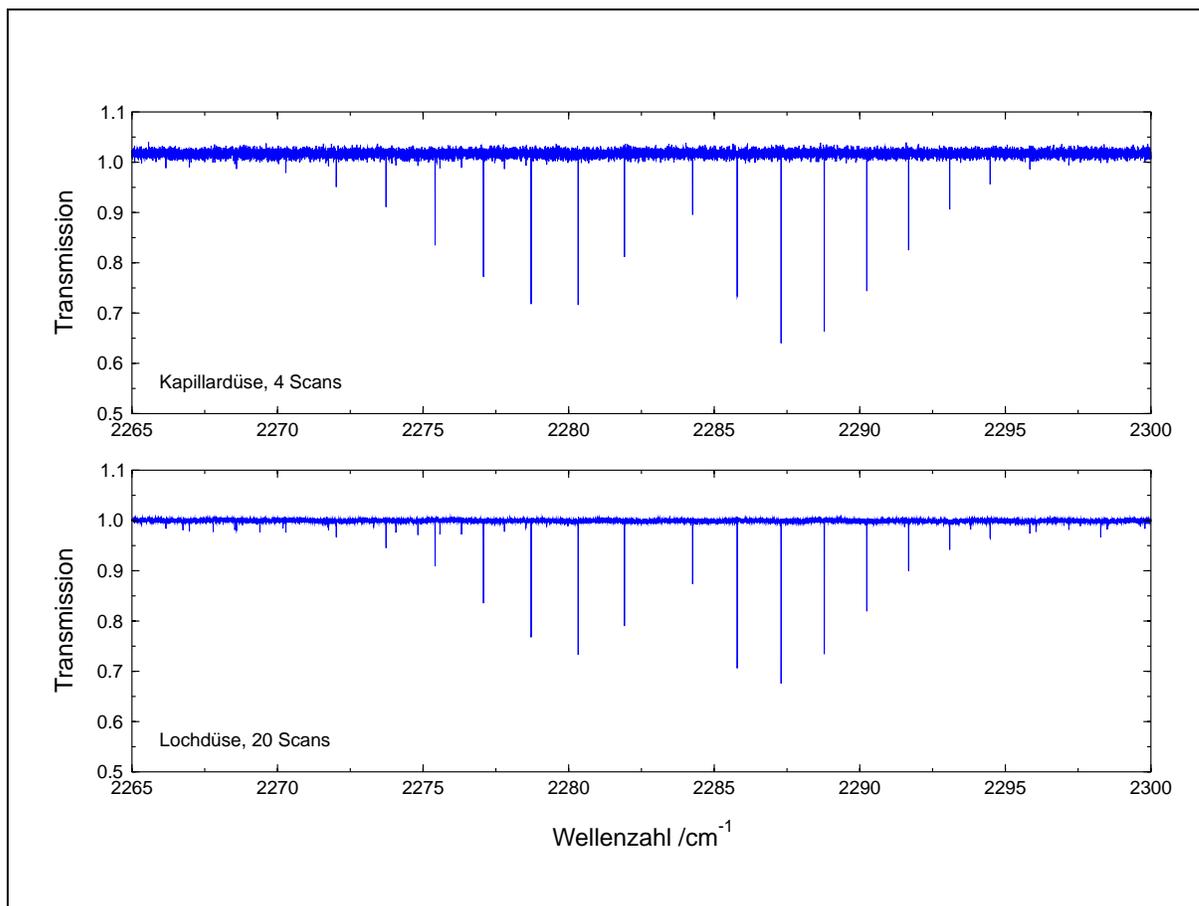


Abbildung 5.8 Ausschnitt aus dem FTIR-Spektrum eines CO_2 -Molekularstrahls. Dargestellt ist der Übergang $(\nu_3) - (GS)$ von $^{13}\text{CO}_2$, da die CO_2 -Bande $(\nu_3) - (GS)$ durch Übergänge von warmen, im Spektrometer befindlichen CO_2 überlagert ist. Sowohl die Expansion durch die Kapillardüse (oben) als auch durch die Lochdüse (unten) ergab eine Rotationstemperatur von rund 23 K. Die instrumentelle Auflösung betrug $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Kalibrationsdateien, der Peaklisten und der Transmissionfiles finden sich im Anhang D. Diese Files befinden sich ebenfalls auf der beigefügten *Compact Disc*.

5.6 Zuordnung der Rotations-Vibrations-Übergänge

Im Jahre 1996 gelang es GUO *et al.* [23], die in einem spektralen Bereich von 400 cm^{-1} bis 720 cm^{-1} befindlichen Fundamentalbanden der CC-Streckschwingung ν_4 , der CNO-Knickschwingung ν_5 und NCC-Knickschwingung ν_6 zu analysieren. Zwei Jahre später konnte LICHAU [1] das FIR-Spektrum von NCCNO um 80 cm^{-1} aufnehmen und ein Energietermschema bis zur fünffach angeregten CCN-Knickschwingung ν_7 aufbauen. Im Spektralbereich von 1000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} besitzt das NCCNO-Molekül drei weitere Streckschwingungs-Bandensysteme, die von GUO *et al.* [23] gemessen wurden, aufgrund der enorm hohen Liniendichte jedoch nicht analysiert werden konnten (vgl. Abbildung 5.9).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Bandensysteme untersucht. Es handelt sich um das intensitätsstärkste Bandensystem der CN-Streckschwingung ν_1 bei 2353 cm^{-1} , um das Bandensystem der NC-Streckschwingung ν_2 um 2192 cm^{-1} , das, wie aus niedrigaufgelösten Messungen hervorgeht, eine rund zehnmals kleinere Absorbanz aufweist und das Bandensystem der NO-

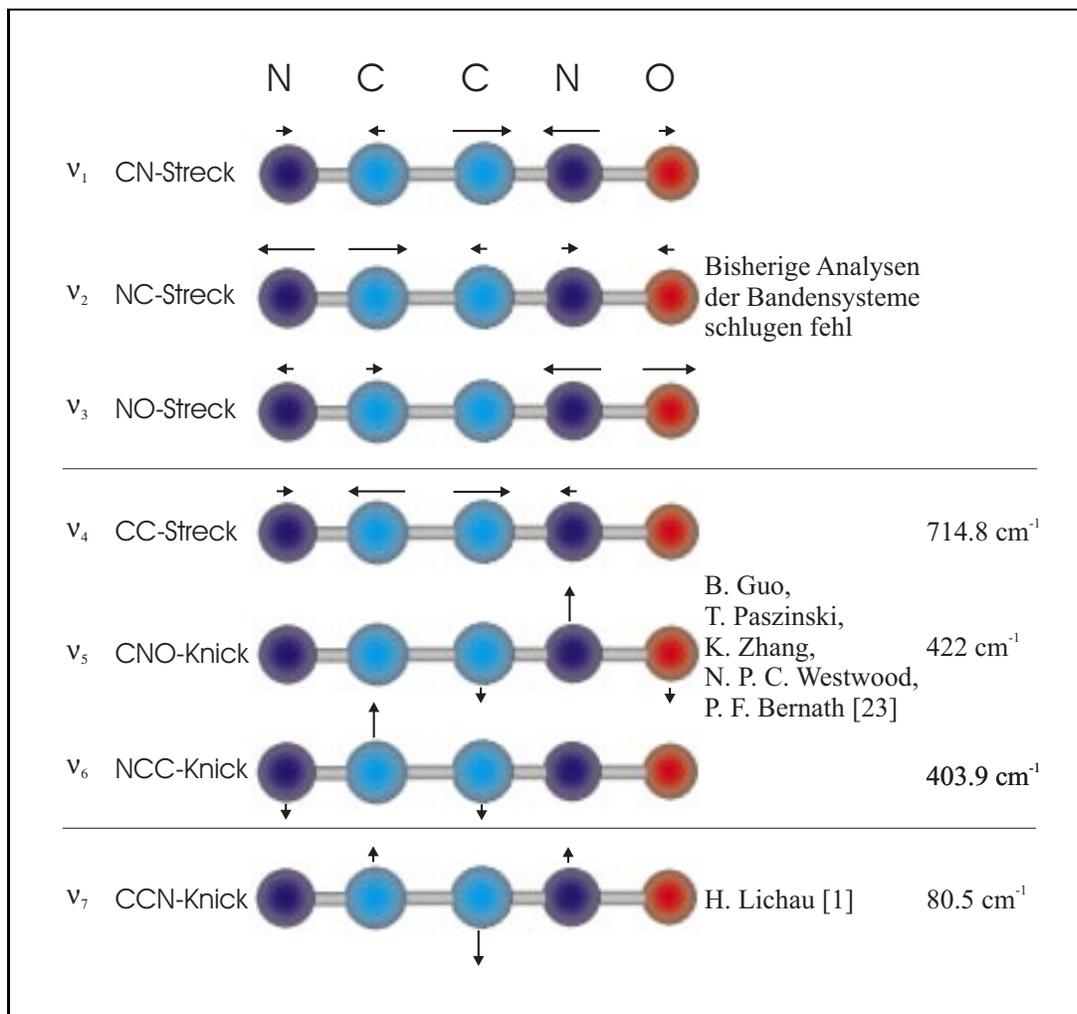


Abbildung 5.9 Die bis zu dieser Arbeit analysierten Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls.

Streckschwingung ν_3 bei 1447.5 cm^{-1} , das halb so intensiv ist wie das ν_1 -Bandensystem. Die Bandensysteme dieser Streckschwingungen werden durch die Fundamentalübergänge und durch *hot bands* aus angeregten Zuständen der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 bestimmt. Im Falle der Fundamentalbanden handelt es sich um

- Parallelübergänge: $\Sigma^+ - \Sigma^+$ mit $l = 0$, $\Delta l = 0$ und $\Delta J = \pm 1$. Es findet keine Änderung der Parität statt, daher gibt es nur R- und P-Zweige.

Für die *hot bands* gilt:

- $l \neq 0$ mit $\Delta l = 0$. $\Pi - \Pi$ -, $\Delta - \Delta$ - usw. Übergänge ohne Paritätsänderung, daher treten wiederum nur P- und R-Zweige auf.

Q-Zeige sind in diesen Spektren nur bei einer Änderung der l -Quantenzahl zu erwarten, also etwa bei Obertönen, die allerdings merklich intensitätsschwächer sein sollten. Mit den erhaltenen NCCNO-Molekularstrahlspektren konnten erstmals die Fundamentalbanden identifiziert und die Bandenzentren sowie die J -Zuordnung bestimmt werden. Mit diesen Informationen wurden die aus den Messungen in der 3 m-Absorptionszelle erhaltenen Daten analysiert und höhere Rotationszustände zugeordnet. Aufgrund der offensichtlich sehr niedrigen Rotations- und Vibrationstemperaturen konnten jedoch keinerlei Informationen über *hot bands* in den Molekularstrahlungsmessungen gewonnen werden. Versuche, durch die Verwendung einer Schlitzdüse oder eines anderen Trägergases (Helium bzw. Stickstoff) einen wärmeren Molekularstrahl zu erzeugen

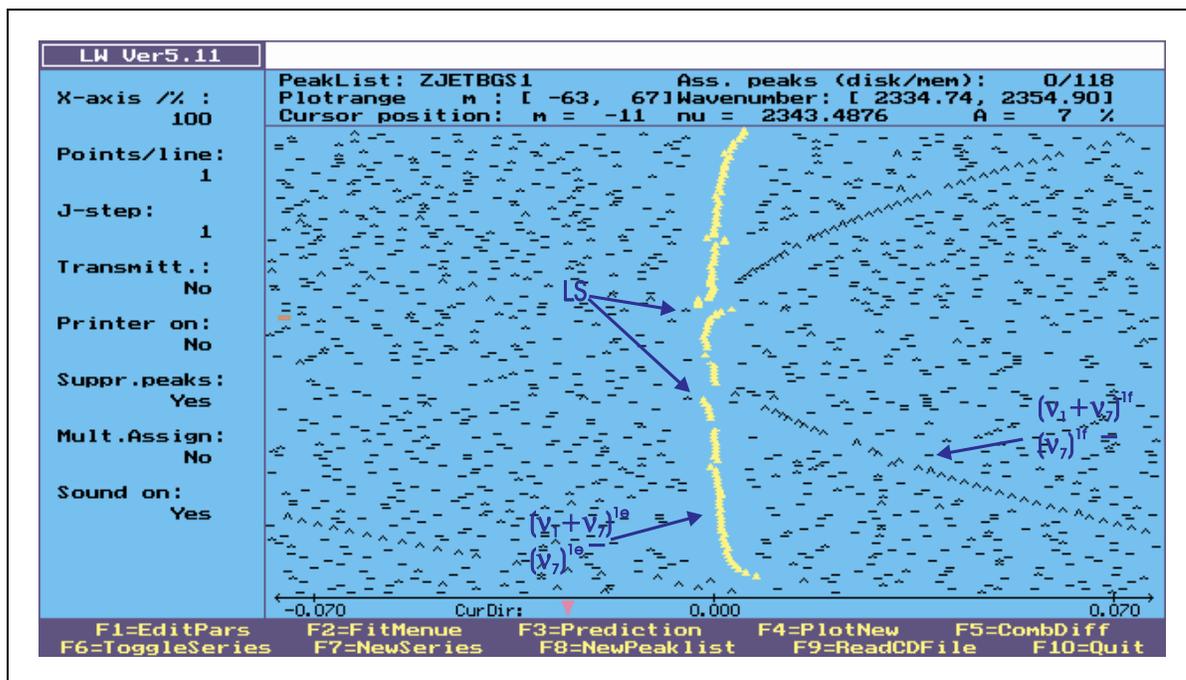


Abbildung 5.10 Loomis-Wood-Diagramm des bei Raumtemperatur gemessenen ν_1 -Bandensystems von NCCNO. Markiert ist eine Subbande der ersten hot band $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$. Das Symbol LS markiert die lokalen Störungen der Bande.

und somit Übergänge aus angeregten Zuständen der ν_7 -Knickschwingung zu erhalten, schlugen fehl. Offensichtlich wurde bei diesen Versuchen die Population so stark auf angeregte Rotations-Vibrations-Zustände verteilt, daß keinerlei NCCNO-Absorptionen mehr zu erkennen waren.

Weitere Zuordnungen erfolgten mit dem Programm LW51 [29], das nach dem Verfahren von LOOMIS und WOOD [30] arbeitet. Bei diesem Verfahren werden dem Spektrum Abschnitte der Länge $2B_{ps}''$ entnommen und diese untereinander gesetzt. Bei geeigneter Wahl der Reihenentwicklungskonstanten kann man die P(J)- und R(J)-Linien einer Subbande als vertikale Serien erkennen. Die Übergangswellenzahl $\tilde{\nu}$ einer Subbande ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_c + (2B_{ps}'' + \Delta B_{ps})m + (\Delta B_{ps} - \Delta D_{ps})m^2 - [2(D_{ps}'' + \Delta D_{ps}) - 2H_{aver}]m^3 \\ & - (\Delta D_{ps} - 3\Delta H_{ps})m^4 + 6H_{aver}m^5 + \Delta H_{ps}m^6. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Es gilt hierbei $\Delta B_{ps} = B_{ps}' - B_{ps}''$, $\Delta D_{ps} = D_{ps}' - D_{ps}''$, $\Delta H_{ps} = H_{ps}' - H_{ps}''$ und $H_{aver} = 1/2 (H_{ps}' + H_{ps}'')$. $\tilde{\nu}_c$ stellt das Zentrum der Subbande dar, die Größen mit '' beziehen sich auf das untere und die mit ' auf das obere Energieniveau. m steht für die Rotationsquantenzahl, es gilt

Tabelle 5.11 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Niveaus der Knickschwingung ν_7 von NC-CNO nach LICHAU [1].

Subzustand	G_c/cm^{-1}	B_{ps}/cm^{-1}	$D_{ps}/10^{-9}\text{cm}^{-1}$	$H_{ps}/10^{-12}\text{cm}^{-1}$
(GS)	0	0.077 086 606 3 (21)	4.781 5 (69)	0.006 642 (47)
$(\nu_7)^{1e}$	80.524 105 2 (88)	0.077 445 450 8 (15)	5.457 24 (51)	0.007 980 (36)
$(\nu_7)^{1f}$	80.524 261 (10)	0.077 590 078 3 (14)	6.175 (46)	0.01 238 3 (32)
$(2\nu_7)^{0e}$	166.118 19 (18)	0.077 887 672 (32)	-5.321 (11)	-0.362 25 (75)
$(2\nu_7)^{2e}$	164.605 61 (34)	0.077 920 998 (57)	18.26 (19)	0.382 8 (13)
$(2\nu_7)^{2f}$	164.604 250 9 (99)	0.077 920 516 7 (18)	6.640 45 (61)	0.012 509 (44)

$m = -J''$ im P-Zweig und $m = J'' + 1$ im R-Zweig. Das Programm LW51 übernimmt die Aufteilung und das Untereinandersetzen des Spektrums. Dieses wird in Form einer Linienliste, die die Linienpositionen und die relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge enthält, eingelesen. Durch die Wahl geeigneter Startkonstanten können zueinandergehörende Rotations-Vibrations-Übergänge als vertikale Serie erkannt werden. Die einzelnen Linien werden mit einem Cursor markiert und mit einer least-square-Anpassung die Konstanten aus Gleichung (5.94) an die markierten Linienpositionen angepaßt. Oftmals erkennt man dann weitere zur Subbande gehörende Übergänge, so daß nach weiteren Iterationen die gesamten Rotations-Vibrations-Übergänge einer Subbande zugeordnet werden können. In der Abbildung 5.10 ist das LW-Diagramm des ν_1 -Bandensystems von NCCNO dargestellt. In der markierten Subbande sind deutlich einige *lokale* Störungen zu sehen.

Die korrekte J -Zuordnung einer Subbande wurde durch Vergleich der mit LW51 angepaßten Reihenentwicklungskonstanten der unteren Ausgangs-Zustände mit den aus den LICHÄUSCHEN Daten [1] bestimmten Reihenentwicklungskonstanten der verschiedenen angeregten Zustände der Knickschwingung ν_7 sichergestellt. Die bis zur zweifach angeregten Knickschwingung ν_7 bestimmten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.11 aufgeführt.

An dieser Stelle soll kurz auf die Notation der Schwingungszustände des NCCNO-Moleküls eingegangen werden. Diese werden durch die sieben Schwingungsquantenzahlen ($\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4 \nu_5 \nu_6 \nu_7$) gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im folgenden die Schwingungszustände durch die Bezeichnungen der angeregten Schwingungsmoden beschrieben. Der Kombinationszustand aus angeregter ν_7 - und ν_1 -Schwingung trägt demnach die Bezeichnung $(\nu_1 + \nu_7)$. Ein Übergang vom Grundzustand (GS, engl., Ground State) in diesen Kombinationszustand wird somit durch $(\nu_1 + \nu_7) - (GS)$ beschrieben. Die Schwingungs-Subzustände werden zusätzlich mit der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses und der Symmetrie des Rotations-Schwingungsniveaus des Schwingungs-Subzustandes (e oder f) in der Form $(\nu_1 + \nu_7)^{l_7 \text{ e,f}}$ beschrieben.

5.7 Analyse des Bandensystems der NO-Streckschwingung ν_3

In der Abbildung 5.11 sind sowohl Ausschnitte des Transmissionsspektrums des NCCNO-Molekularstrahls als auch des bei Raumtemperatur aufgenommenen NCCNO-Spektrums dargestellt. Wie man erkennt, gelang es durch den drastischen Abkühlungseffekt der Überschallexpansion das ν_3 -Bandensystem des semi-stabilen NCCNO-Moleküls vollständig aufgelöst zu messen (vgl. auch mit Abbildung 5.6). Das Molekularstrahl-Spektrum des kalten NCCNO, das eine Rotationstemperatur von (7.3 ± 1.5) K aufweist, beinhaltet Rotations-Schwingungs-Übergänge der NO-Streckschwingung ν_3 bis rund $J'' = 15$. Die in der Abbildung erkennbaren starken Wasser-Absorptionen sind auf zwischenzeitliche Probleme mit dem Interferometer-Vakuum zurückzuführen. In den Abbildungen 5.12 bis 5.14 sind vergrößerte Ausschnitte des P- und R-Zweiges der ν_3 -Fundamentalbande zwischen 1445.2 und 1449.8 cm^{-1} dargestellt, die die durch die Kühlung bedingte drastische Vereinfachung des Spektrums dokumentieren. Das Bandenzentrum der ν_3 -Fundamentalbande konnte aus den Molekularstrahlmessungen zu $1447.46324(15) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Wie man anhand den Abbildungen erkennt, zeigt das bei Raumtemperatur aufgenommene NCCNO-Spektrum im Bereich des Bandenzentrums keine interpretierbare Struktur. Im R-Zweig zeigt dieses Spektrum eine Struktur, die bis zu $J'' = 6$ zugeordnet werden kann, wohingegen im P-Zweig aufgrund von Überlagerungen mit anderen Banden ebenfalls

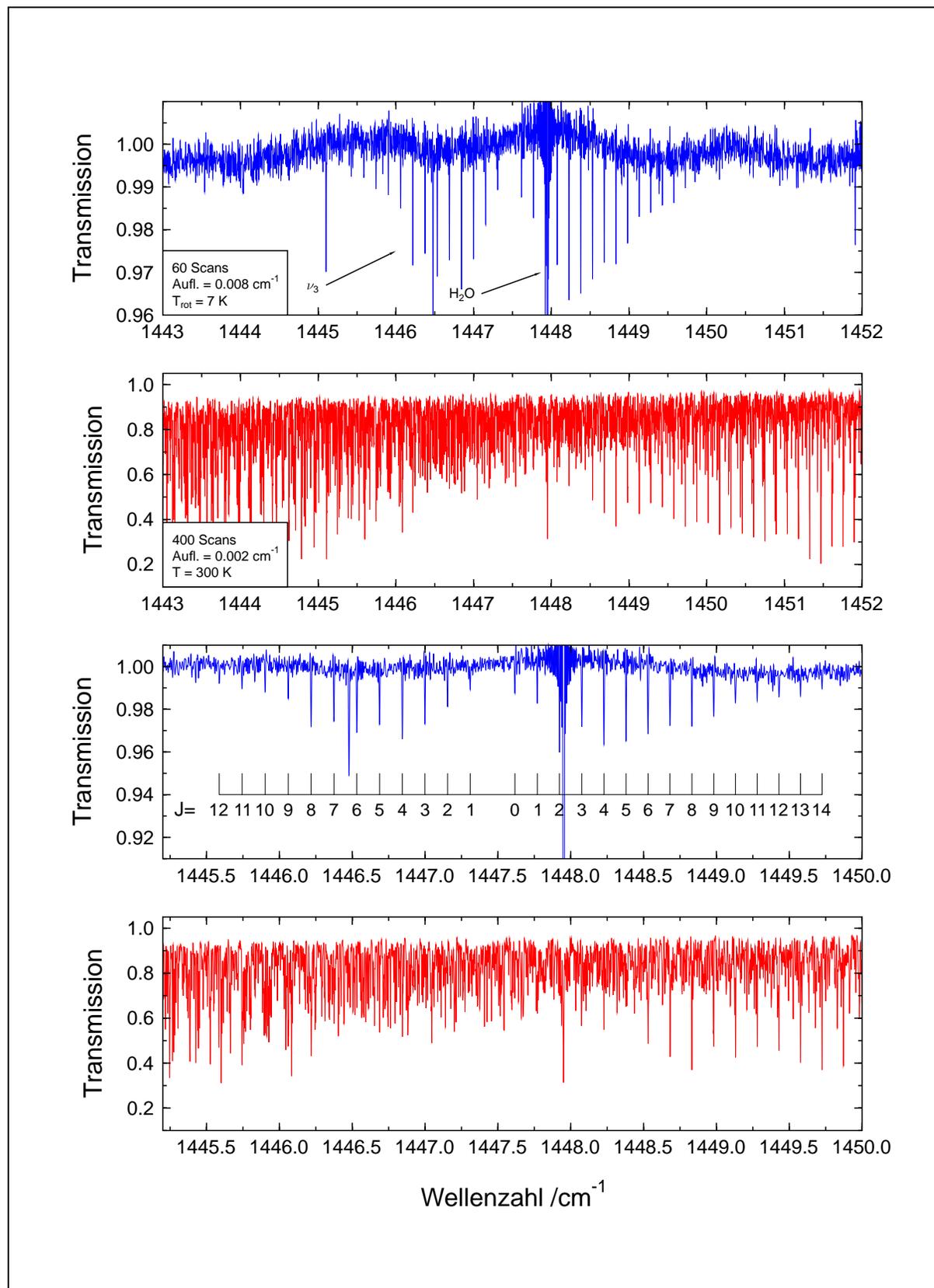


Abbildung 5.11 Zwei Ausschnitte aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Jeweils blau gezeichnet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls, wohingegen jeweils der gleiche Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrums rot gekennzeichnet ist. Die aus dem Molekularstrahlspektrum gewonnene J -Zuordnung ist ebenfalls eingezeichnet.

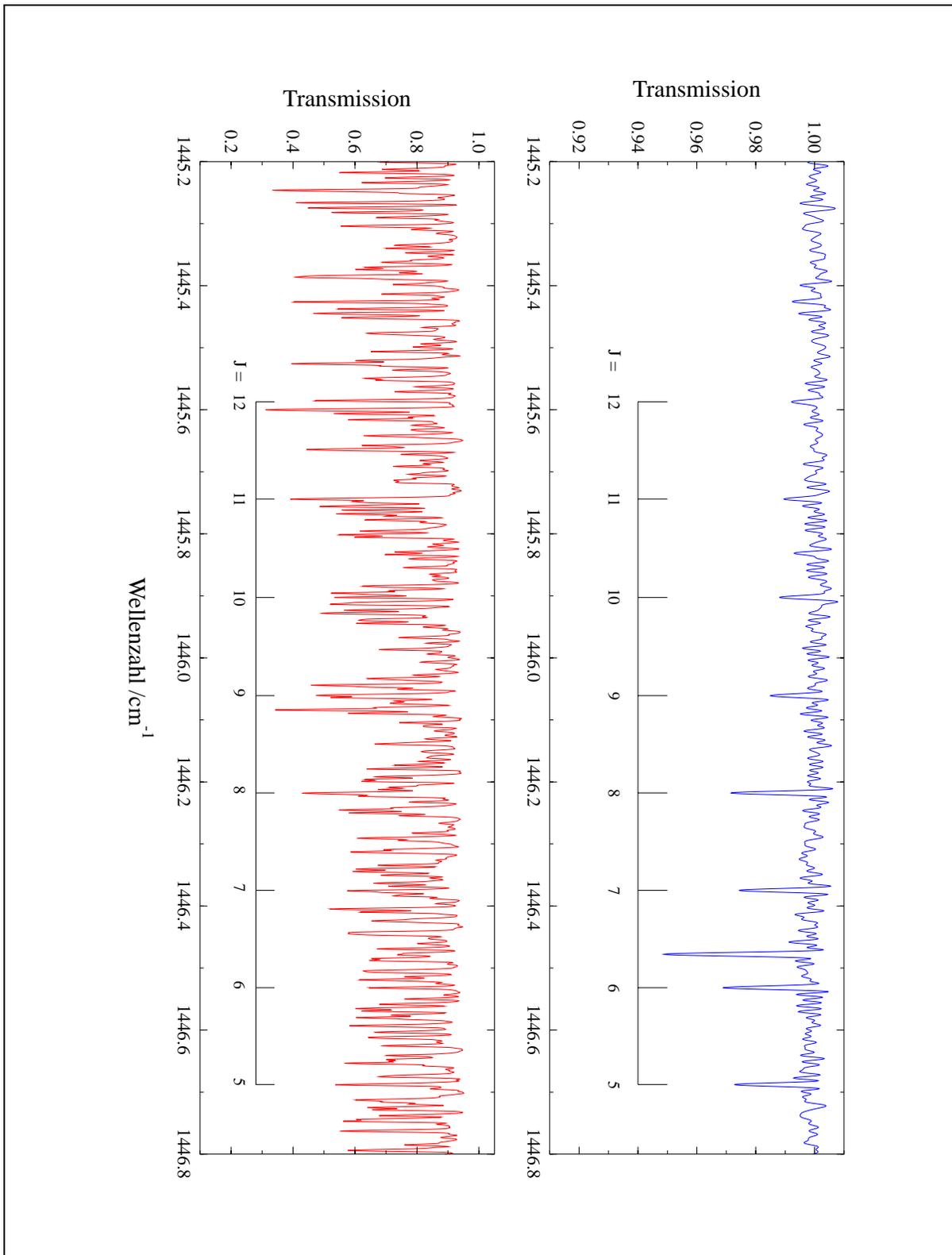


Abbildung 5.12 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet ist wiederum das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Aufgrund der Divergenz des Molekularstrahls wurde mit einer instrumentellen Auflösung von 0.0080 cm^{-1} gemessen. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist rot gekennzeichnet und wurde mit einer instrumentellen Auflösung von 0.0020 cm^{-1} gemessen, wobei die Doppler-Verbreiterung in diesem Bereich rund 0.0022 cm^{-1} beträgt. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [P(12)–P(5) von $(\nu_3) - (GS)$].

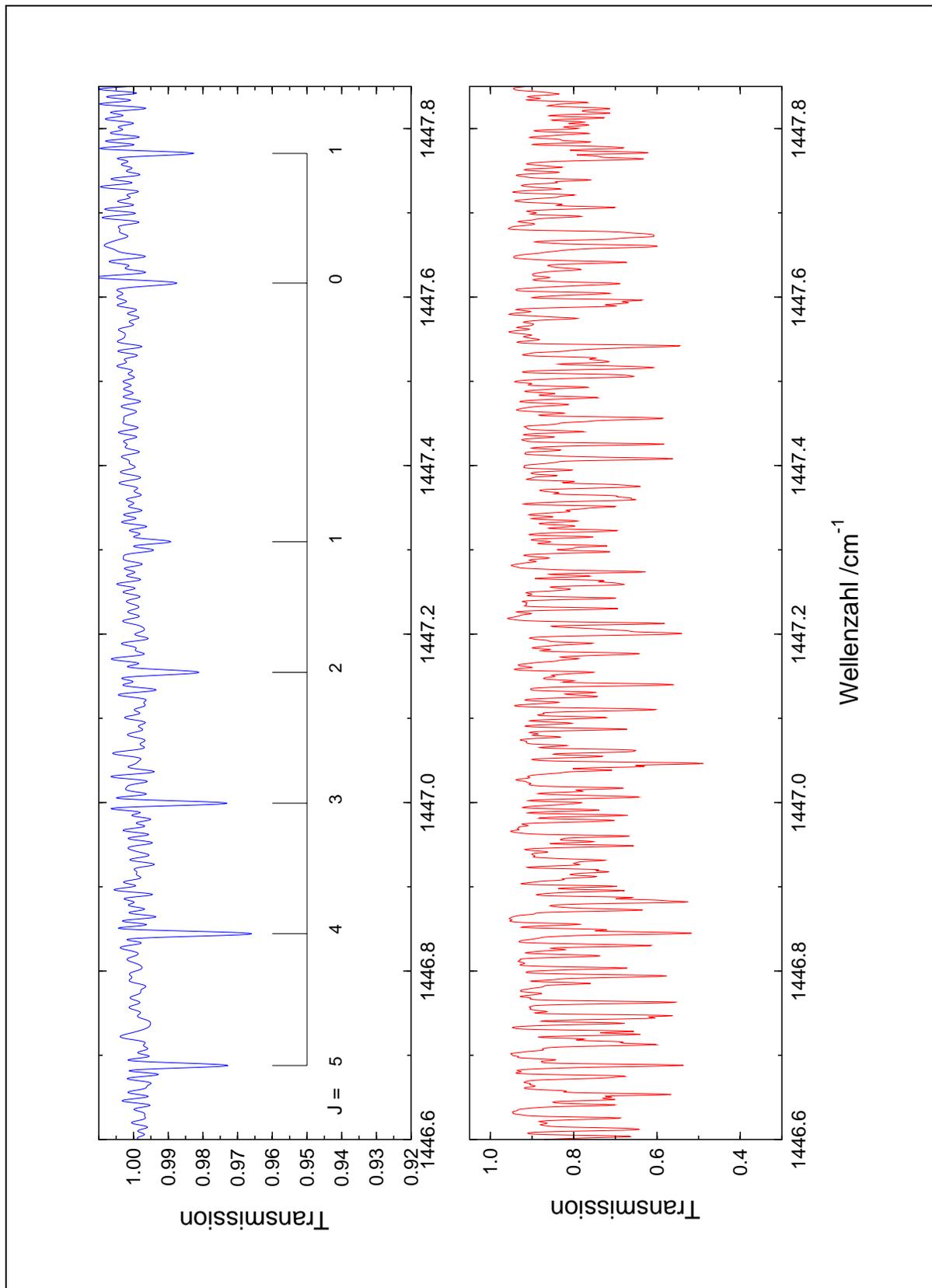


Abbildung 5.13 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet ist wiederum das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [P(5)–R(1) von $(\nu_3) - (GS)$]. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist rot gekennzeichnet.

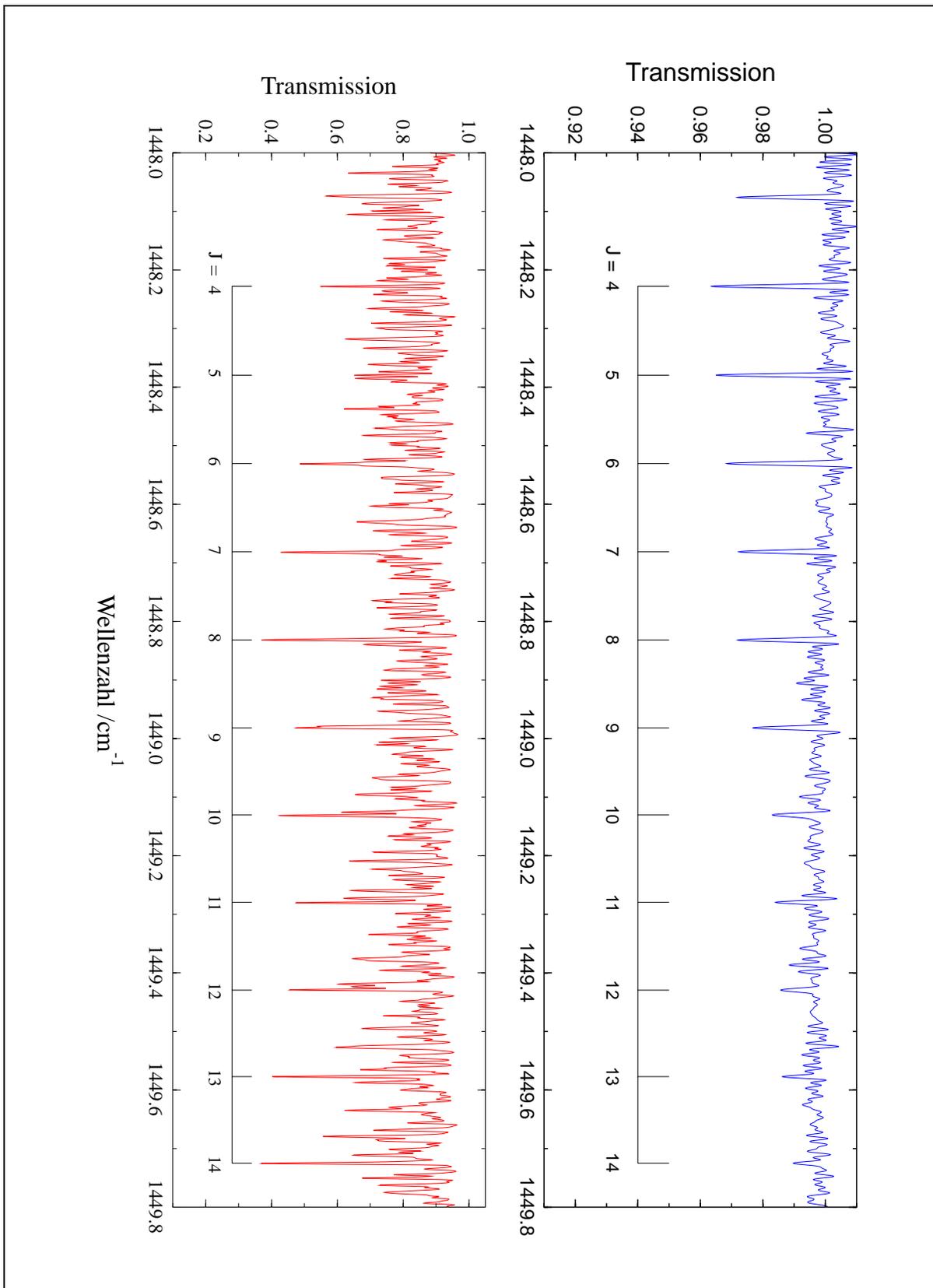


Abbildung 5.14 Vergrößerter Ausschnitt aus dem Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Blau gezeichnet das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Schwingungs-Übergänge der ν_3 -Fundamentalbande [R(4)–R(14) von $(\nu_3) - (GS)$]. Das bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrum ist wiederum rot gekennzeichnet.

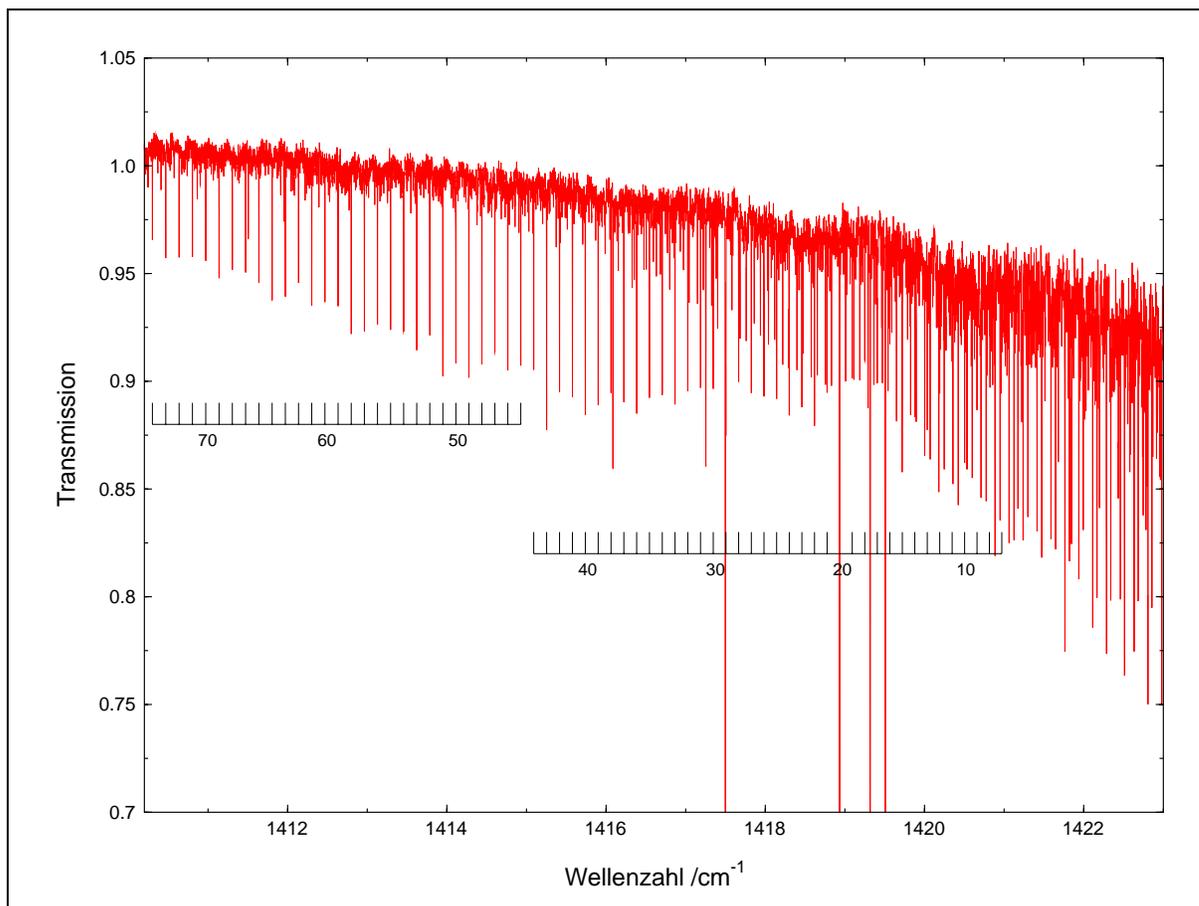


Abbildung 5.15 Ausschnitt der bei Raumtemperatur erhaltenen $2\nu_4$ -Bande von NCCNO. Dargestellt ist der P-Zweig der Bande. Einige der zugeordneten Rotations-Vibrations-Übergänge im P-Zweig der Bande sind ebenfalls eingezeichnet. Instrumentelle Auflösung: 0.0020 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0022 cm^{-1} .

eine klare Strukturierung der Bande bei niedrigen Rotationsquantenzahlen nicht zu erkennen ist. Die erst durch die aufwendigen Molekularstrahlmessungen ermöglichte eindeutige Zuordnung der ν_3 -Bande lieferte den Ansatzpunkt zur Analyse weiterer Banden im ν_3 -Bandensystem des bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrums. Zunächst konnten in diesem Spektrum höhere Rotationszustände des Überganges (ν_3) – (GS) zugeordnet werden. Dort konnten mühelos Übergänge bis $J'' = 35$ im P- und R-Zweig identifiziert werden, der Intensitätsverlauf der einzelnen Rotations-Vibrations-Linien deutete jedoch darauf hin, daß eigentlich auch Übergänge aus höheren Rotationszuständen zu sehen sein müßten. Nach längerem Suchen konnten mit dem Programm LW51 diese Übergänge bis $J'' = 75$ auch gefunden werden. Das Problem mit der Zuordnung der Übergänge aus höheren Rotationszuständen ist auf eine starke *globale* und *lokale* Störungen der Bande durch mehrere unbekannte Resonanzpartner zurückzuführen. Das Ausmaß dieser Störungen nimmt mit der Rotationsquantenzahl J deutlich zu, daher wurden lediglich aus den Molekularstrahl-Daten Reihenentwicklungskonstanten bestimmt, die in der Tabelle 5.12 aufgeführt sind.

Die Abschätzung des harmonischen Termwertes der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$ ergibt einen Betrag von rund 1429.5 cm^{-1} . Dieser Schwingungszustand sollte also prinzipiell in der Lage sein, durch eine *Fermi*-Typ-Resonanz mit dem einfach angeregten NO-Streckschwingungszustand (ν_3) in Wechselwirkung zu treten. Nach längerer Suche wurde um

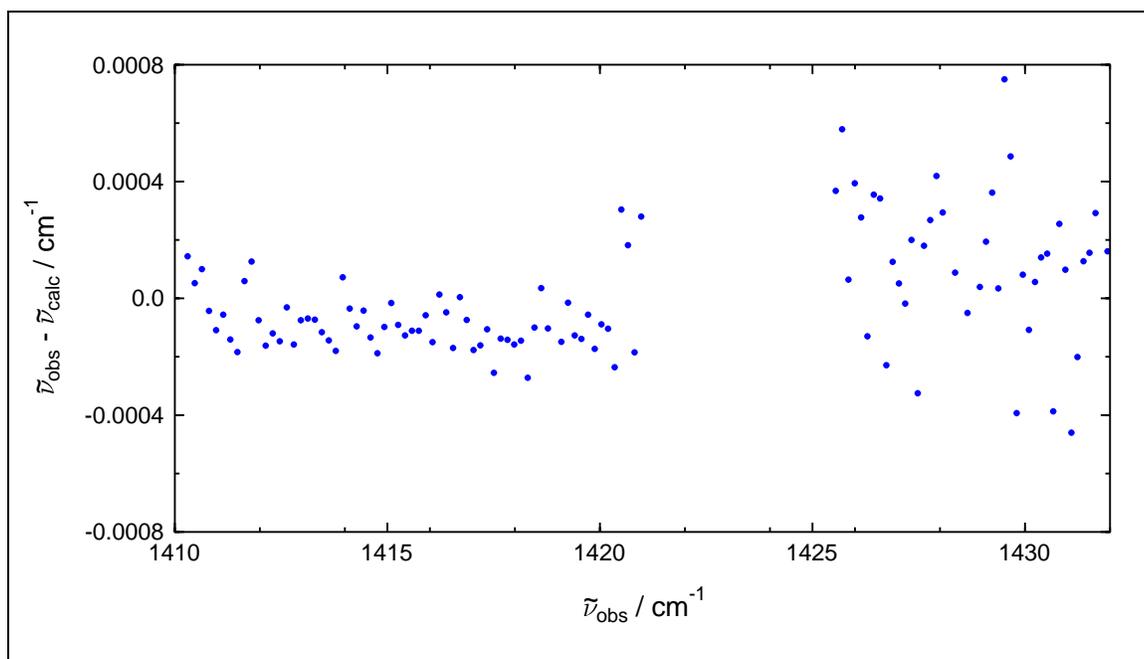


Abbildung 5.16 Darstellung der Differenzen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$.

1422 cm^{-1} eine sehr intensitätsschwache Bande gefunden, deren Reihenentwicklungskonstanten darauf hindeuteten, daß es sich um einen Übergang vom Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Streckschwingungszustand handelt. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese Bande keinerlei *globale* oder *lokale* Störungen aufweist, somit als möglicher Resonanzpartner der ν_3 -Schwingung nicht in Frage kommt. Die in der Abbildung 5.16 dargestellte Differenz der beobachteten und berechneten Linienpositionen der $2\nu_4$ -Bande zeigen nur leichte systematische Abweichungen von einer statistischen Verteilung. Aufgrund der deutlich geringeren Transmission der Rotations-Vibrations-Linien im R-Zweig sind dort die Abweichungen vom berechneten Wert größer. Die aus der Anpassung erhaltenen Reihenentwicklungskonstanten des unbekannteren unteren Zustandes stimmen sehr gut mit den aus den LICHAU-Schen Daten ermittelten Konstanten des Grundzustandes überein. Die Rotationskonstante des oberen Zustandes B'_{ps} ist deutlich kleiner als die des Grundzustandes. Mit den Daten von LICHAU [1] und GUO *et al.* [23] wurde eine lineare Extrapolation der Rotationskonstante B'_{ps} für den zweifach angeregten Zustand der ν_4 -Schwingung durchgeführt. Die ermittelten und berechneten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.12 aufgeführt. Die Differenz zwischen extrapoliertem und experimentell bestimmter Rotationskonstante ist mit rund $3.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ doch sehr deutlich. Man muß jedoch berücksichtigen, daß es sich bei dem NCCNO-Molekül um ein sehr flexibles Molekül handelt, bei dem harmonische Näherungen nur bedingt brauchbar sind, somit eine lineare Extrapolati-

Tabelle 5.12 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Zustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.

Zustand	G_c / cm^{-1}	B_{ps} / cm^{-1}	D_{ps} / 10^{-9} cm^{-1}	H_{ps} / 10^{-12} cm^{-1}	σ / 10^{-4} cm^{-1}
(GS) [1]	0	0.077 086 606 3 (21)	4.781 5 (69)	0.006 642 (47)	
(ν_3)	1 447.463 24 (15)	0.076 875 1 (15)			5.44
(ν_4) [23]	714.753 941 (57)	0.077 024 82 (35)	4.583 (30)		
$(2\nu_4)$ (calc)	1 429.5	0.076 963			
$(2\nu_4)$ (obs)	1 422.053 879 (51)	0.076 991 441 (52)	4.954 (11)		2.20

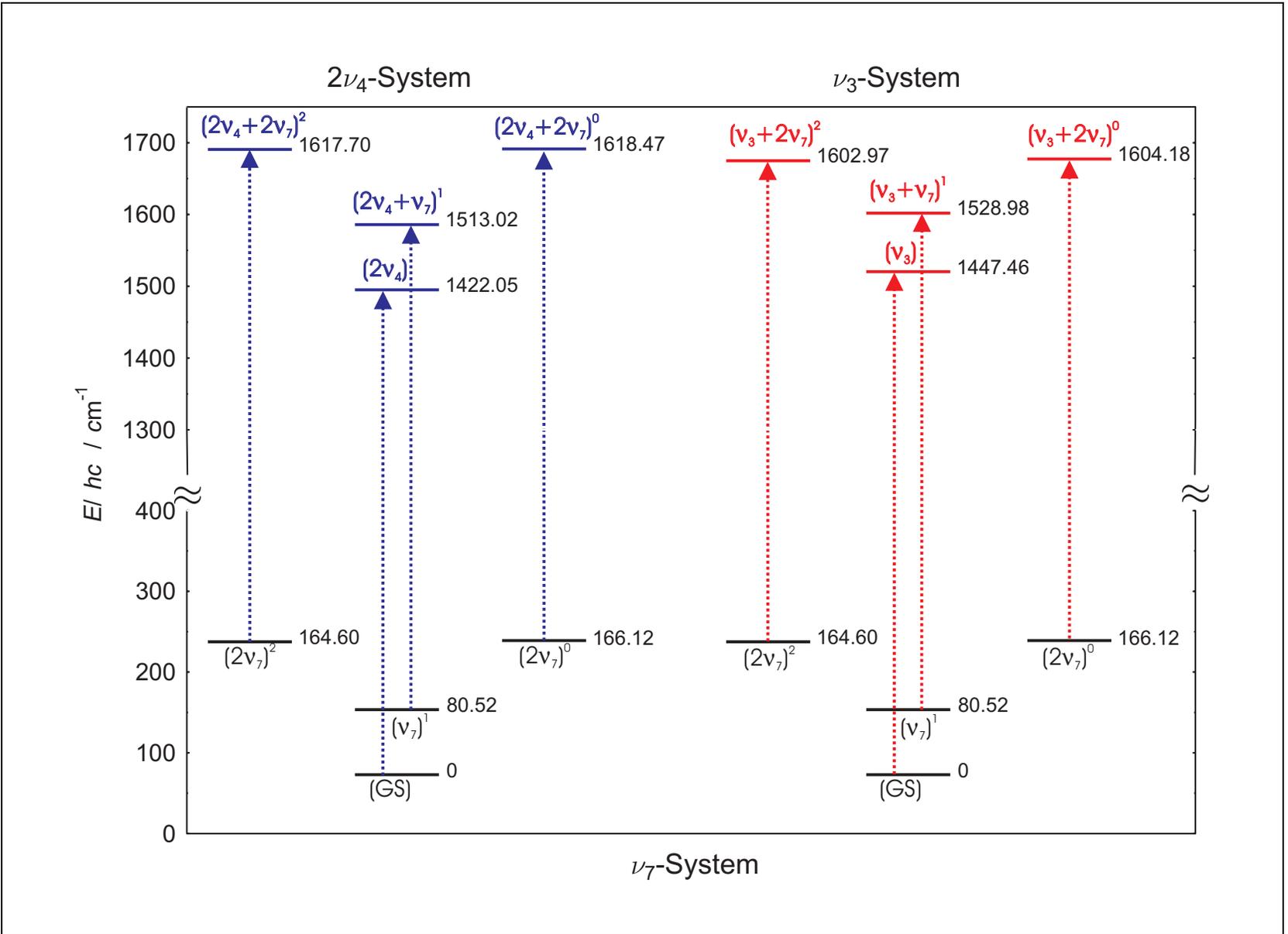


Abbildung 5.17 Ermittelte Vibrations-Übergänge im Termwerteschema der NO-Streckschwingung ν_3 und der CC-Streckschwingung $2\nu_4$ von NCCNO. Blau gezeichnet sind Übergänge im $2\nu_4$ -System, rot Übergänge in Zustände der ν_3 -Schwingung.

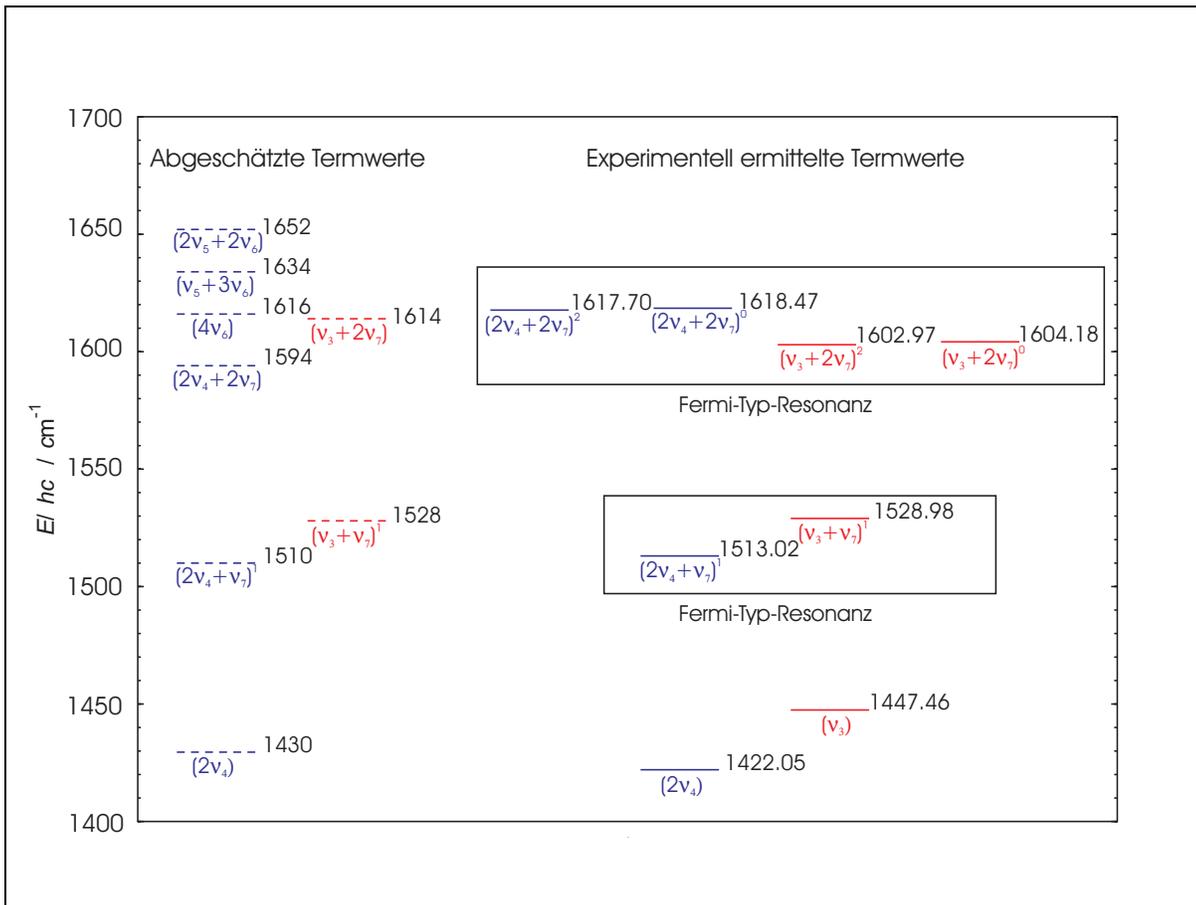


Abbildung 5.18 Ausschnitt aus dem Termwerteschema des NCCNO-Moleküls zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} .

on der Rotationskonstante mit einem deutlichen Fehler behaftet sein kann. Die Differenz zwischen extrapoliertem und ermitteltem Termwert beträgt rund 7.5 cm^{-1} . Diese Anharmonizität erscheint durchaus realistisch. Letztendlich erscheint die Zuordnung der zweifach angeregten CC-Streckschwingung $2\nu_4$ sehr plausibel. Die Suche nach einem Resonanzpartner des ersten angeregten NO-Streckschwingungszustandes (ν_3) blieb bisher ohne Ergebnis.

Im Verlauf der weiteren Analyse dieses Bandensystems konnten *hot bands* aus angeregten Zuständen der niedrigstliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 identifiziert werden. Die vorläufig zugeordneten und analysierten Übergänge im Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 sind in der Abbildung 5.17 schematisch dargestellt. Es handelt sich im einzelnen um Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand (*GS*) in die Zustände (ν_3), ($2\nu_4$) und um Übergänge aus einfach und zweifach angeregten Knickschwingungszuständen (ν_7), ($2\nu_7$) in die Kombinationszustände ($\nu_3 + \nu_7$), ($\nu_3 + 2\nu_7$) bzw. ($2\nu_4 + \nu_7$), ($2\nu_4 + 2\nu_7$). Bis auf das Bandensystem ($2\nu_4$) – (*GS*) sind sämtliche Banden mehr oder weniger stark *global* und *lokal* gestört. Einige der in Frage kommenden Resonanzpartner der Kombinationszustände ($\nu_3 + \nu_7$) sowie ($\nu_3 + 2\nu_7$) sind in der Abbildung 5.18 aufgeführt.

Auf der linken Seite des Diagramms sind die durch Addition der harmonischen Termwerte erhaltenen Vibrationsenergien möglicher Resonanzpartner aufgeführt. Mit ($2\nu_4$) wird der zweite angeregte CC-Streckschwingungszustand bezeichnet, (ν_5) steht für den ersten angeregten Zustand der CNO-Knickschwingung, ($2\nu_6$) für den zweiten angeregten NCC-Knickschwingungszustand.

Auf der rechten Seite des Diagramms sind die experimentell ermittelten Termwerte der bisher identifizierten Resonanzpartner aufgeführt. Wie bereits erwähnt wurde, steht der erste angeregte Zustand der NO-Streckschwingung (ν_3) nicht oder nur sehr schwach in Resonanz mit dem zweifach angeregten Schwingungszustand der CC-Streckschwingung ($2\nu_4$). Der Kombinationszustand ($\nu_3 + \nu_7$) wechselwirkt über eine anharmonische Resonanz, eine *Fermi*-Typ-Resonanz, mit dem Schwingungszustand ($2\nu_4 + \nu_7$) (siehe Abbildung 5.18). Die Zuordnung der Subbanden $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ erfolgt durch die Ermittlung des Bandentyps und des Intensitätsverlaufs der Subbanden. Da im Spektrum keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein eines starken Q-Zweiges innerhalb dieser Subbanden existiert und der untere Zustand zweifelsfrei als (ν_7) zugeordnet werden kann, muß es sich um einen $\Delta l = 0$ -Übergang handeln. Damit konnte eine *Coriolis*-Resonanz zwischen den betrachteten Zuständen ausgeschlossen werden. Sowohl die Abschätzung des harmonischen Termwertes des Schwingungszustandes ($2\nu_4 + \nu_7$) als auch die relative Intensität der analysierten Subbanden deuten darauf hin, daß die getroffenen Zuordnung plausibel ist. Zudem weisen die $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden durchweg kleinere Transmissionswerte auf als die $(\nu_3 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden, was ebenfalls plausibel ist.

Damit steht fest, daß sich die Zustände ($2\nu_4 + \nu_7$) und ($\nu_3 + \nu_7$) in wesentlichem Maße durch eine *Fermi*-Typ-Resonanz stören (vgl. Abbildung 5.18). Dabei sind natürlich andere, schwächere *Fermi*-Typ- oder *Coriolis*-Typ-Resonanzen durch unbekannte Resonanzpartner nicht auszuschließen. In Anbetracht der hohen Zustandsdichte im Bereich um 1400 cm^{-1} erscheint deren Existenz zumindest sehr wahrscheinlich.

Auf analoge Weise wurde auch das Resonanzpaar ($2\nu_4 + 2\nu_7$) und ($\nu_3 + 2\nu_7$) zugeordnet, das ebenfalls ein *Fermi*-Typ-Resonanzpaar bildet. Natürlich sind auch in diesem Falle Resonanzen durch unbekannte Partner, sogenannter *dark states*, nicht auszuschließen, worauf noch ausführlich eingegangen wird.

5.7.1 Das $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ -Resonanzsystem von NCCNO

Um zunächst einen qualitativen Eindruck des Ausmaßes der Wechselwirkung der Schwingungszustände ($\nu_3 + \nu_7$) und ($2\nu_4 + \nu_7$) zu bekommen, deren Termwerte sich um einen Betrag von rund 16 cm^{-1} unterscheiden, wurde dieses *Fermi*-Typ-Resonanzpaar zunächst mit dem Verfahren der sogenannten reduzierten Termwerte analysiert. Dieses Verfahren erlaubt es, Störungen graphisch anschaulich darzustellen und die Wechselwirkungsverhältnisse der Schwingungszustände zu klären.

Die Abbildung 5.19 veranschaulicht, wie ein oberer Schwingungszustand durch eine Resonanz gestört wird. Denkbar wäre es nun, eine Resonanz durch das Auftragen der Rotations-Vibrations-Termwerte als Funktion von $J(J+1)$ [vgl. Gleichung (5.71)] gemäß $T(J) = G_c + B_{ps} J(J+1)$ sichtbar zu machen. Diese Verfahren würde jedoch zu einer derart großen Steigung (B_{ps}) führen, daß eine Störung der Rotations-Vibrations-Niveaus nicht mehr erkennbar wäre. Daher sind andere Verfahren erforderlich, um die Steigung der Kurve in ein vergleichbares Verhältnis zur Störung zu setzen. Man erreicht dies durch Subtraktion geeigneter Rotationstermwerte von dem Rotations-Vibrations-Termwert $T(J)$. Es existieren drei verschiedene Modelle [31], bei denen vom experimentell ermittelten Rotations-Vibrations-Termwert, im folgenden mit $T_m(J)$ bezeichnet, ein geeigneter Rotations- und teilweise auch ein Vibrationsbeitrag subtrahiert wird, so daß die Störungen sichtbar werden. Die erhaltenen reduzierten Termwerte werden dann graphisch gegen $J(J+1)$ aufgetragen.

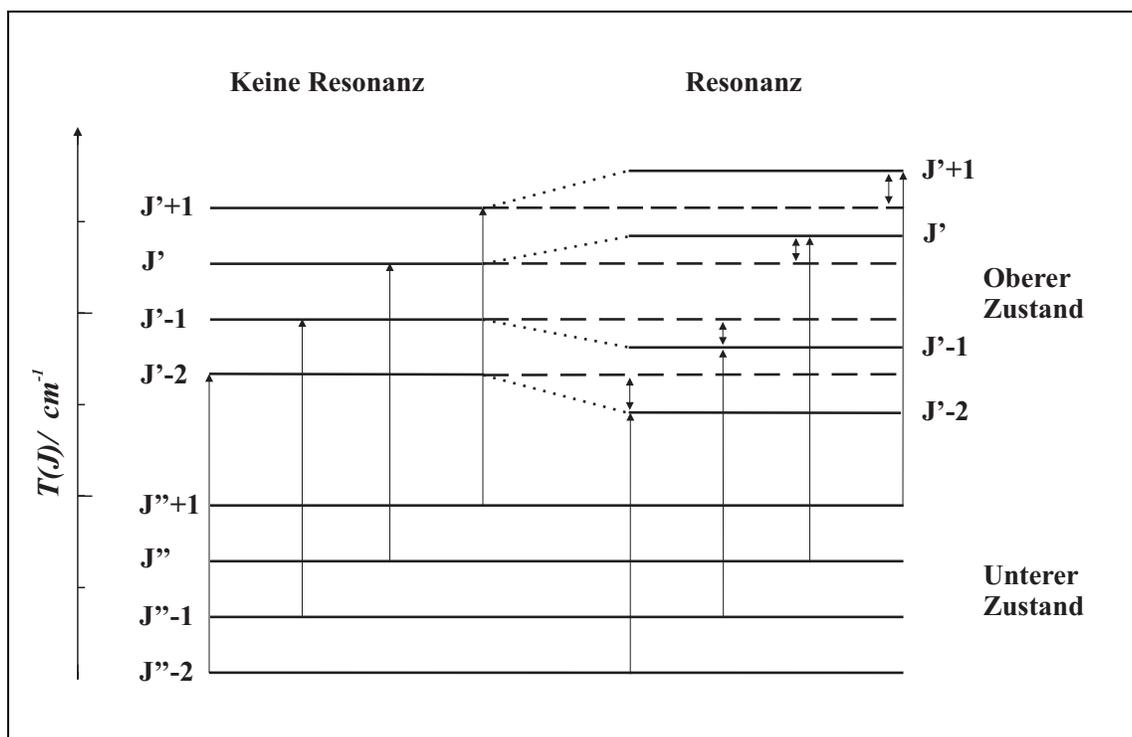


Abbildung 5.19 Einfluß einer Resonanz auf die Rotations-Vibrationsstermwerte $T(J)$. Die einseitigen Pfeile stellen Rotations-Vibrationsübergänge dar [Q(J)-Zweig-Übergänge]. Die beidseitigen Pfeile deuten die durch Resonanz verursachte Verschiebung der Rotations-Vibrations-Niveaus an. Nach [31].

Im Falle des Modells 1 wird von dem experimentellen Rotations-Vibrations-Termwert $T_m(J)$ der Rotationsbeitrag des Grundzustandes subtrahiert. Für den reduzierten Termwert T_{Red1} nach Modell 1 gilt also:

$$T_{Red1} = T_m(J) - [B_{ps}^{GS} J(J+1) - D_{ps}^{GS} [J(J+1)]^2]. \quad (5.95)$$

B_{ps}^{GS} und D_{ps}^{GS} sind die Reihenentwicklungskonstanten des Grundzustandes (GS, engl., Ground State). Eine Auftragung von T_{Red1} gegen $J(J+1)$ sollte näherungsweise eine Gerade mit der Steigung $(B_{ps}' - B_{ps}^{GS})$ liefern. Im Falle von starken Störungen zwischen den Schwingungszuständen kommt es zu einer deutlichen Krümmung der Geraden, wobei die Kurven der reduzierten Termwerte von beiden Resonanzpartnern sich spiegelbildlich verhalten. Es kann allerdings auch vorkommen, daß sich die Rotations-Schwingungsniveaus kreuzen.

Für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ wurde zunächst eine graphische Darstellung nach Modell 1 vorgenommen, die in der Abbildung 5.20 zu sehen ist. Wie man deutlich erkennt, nimmt der reduzierte Rotations-Schwingungstermwert für beide Partner praktisch linear mit $J(J+1)$ ab. Es fällt auf, daß beide Geraden nahezu parallel verlaufen, d. h. es handelt sich auf jeden Fall um eine nicht kreuzende *globale Fermi*-Typ-Resonanz. Da die *Fermi*-Typ-Resonanz-Matrixelemente keine J -Abhängigkeit aufweisen, sollte aufgrund der unterschiedlichen Zentrifugalverzerrung die Wechselwirkung der Rotations-Vibrations-Niveaus jedoch abhängig von J sein. Offensichtlich ähneln sich die Reihenentwicklungskonstanten beider Resonanzpartner sehr stark, so daß die Bestimmung des *Fermi*-Typ-Matrixelementes aus diesen Daten sehr fraglich erschien.

Im Falle des Modells 3 werden die Rotations-Vibrations-Termwerte für beide Vibrations-Niveaus mit den aus den ersten zwanzig J -Werten bestimmten Reihenentwicklungskonstanten G_c , $B_{\leq 20}$,

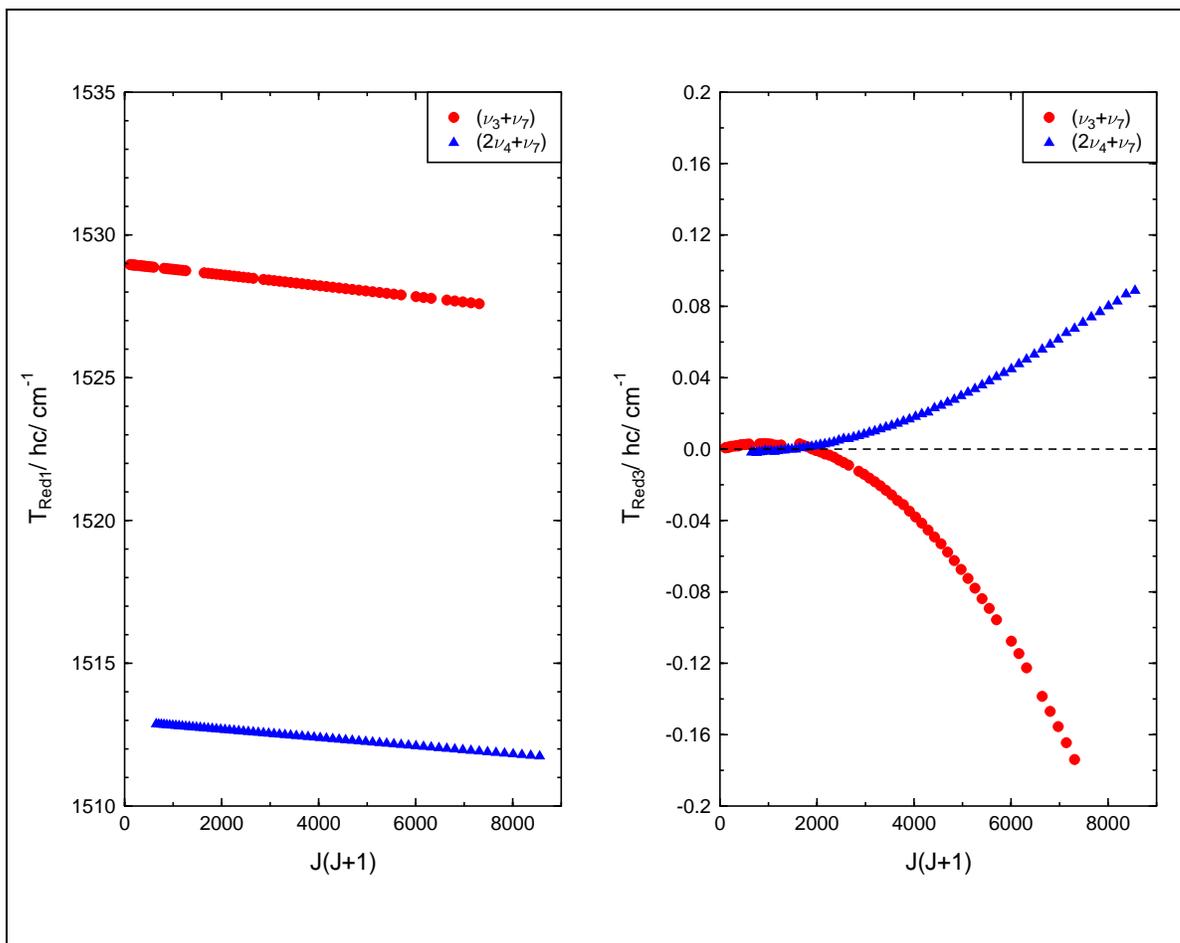


Abbildung 5.20 Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + \nu_7)^{1e}$ und $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e}$ Rotations-Vibrations-Niveaus von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3 [31].

$D_{\leq 20}$ berechnet [32]. Die daraus erhaltenen Rotations-Vibrations-Termwerte werden von den experimentellen Rotations-Vibrations-Termwerten $T_m(J)$ subtrahiert:

$$T_{Red3} = T_m(J) - [G_c + B_{\leq 20} J(J+1) - D_{\leq 20} [J(J+1)]] . \quad (5.96)$$

Im Unterschied zu Modell 1 wird in Modell 3 auch ein Vibrationsbeitrag, G_c , abgezogen. Das Modell 3 ist besonders im Falle von schwachen Störungen bevorzugt anzuwenden. Ergänzend zu erwähnen ist, daß für das Resonanzsystem $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ J -Werte zwischen 20 und 40 zur Bestimmung der Reihenentwicklungskonstanten verwendet wurden.

Analog wurde nun für das Resonanzpaar eine graphische Darstellung nach Modell 3 vorgenommen, die ebenfalls in der Abbildung 5.20 dargestellt ist. Wie man sieht, zeigt der im Modell 1 energetisch höher liegende Partner negative Abweichungen im Modell 3. Für den anderen Resonanz-Partner gilt das umgekehrte. Beide wechselwirkenden Partner sollten nach Modell 3 betragslich gleiche Abweichungen mit entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen. Die im vorliegenden Fall offensichtlich leichten Abweichungen von der Spiegelsymmetrie an der Null-Linie sind im wesentlichen auf eine stark fehlerbehaftete (Fehler rund 25%) Zentrifugalverzerrungskonstante $D_{20 \leq 40}$ der Rotations-Vibrations-Niveaus $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e}$ zurückzuführen. Die Analyse nach dem Modell 3 bestätigt aber, daß die zu $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ zugeordneten Schwingungszustände ein Resonanzpaar bilden. Auf das Modell 2 wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Näheres findet man bei [31].

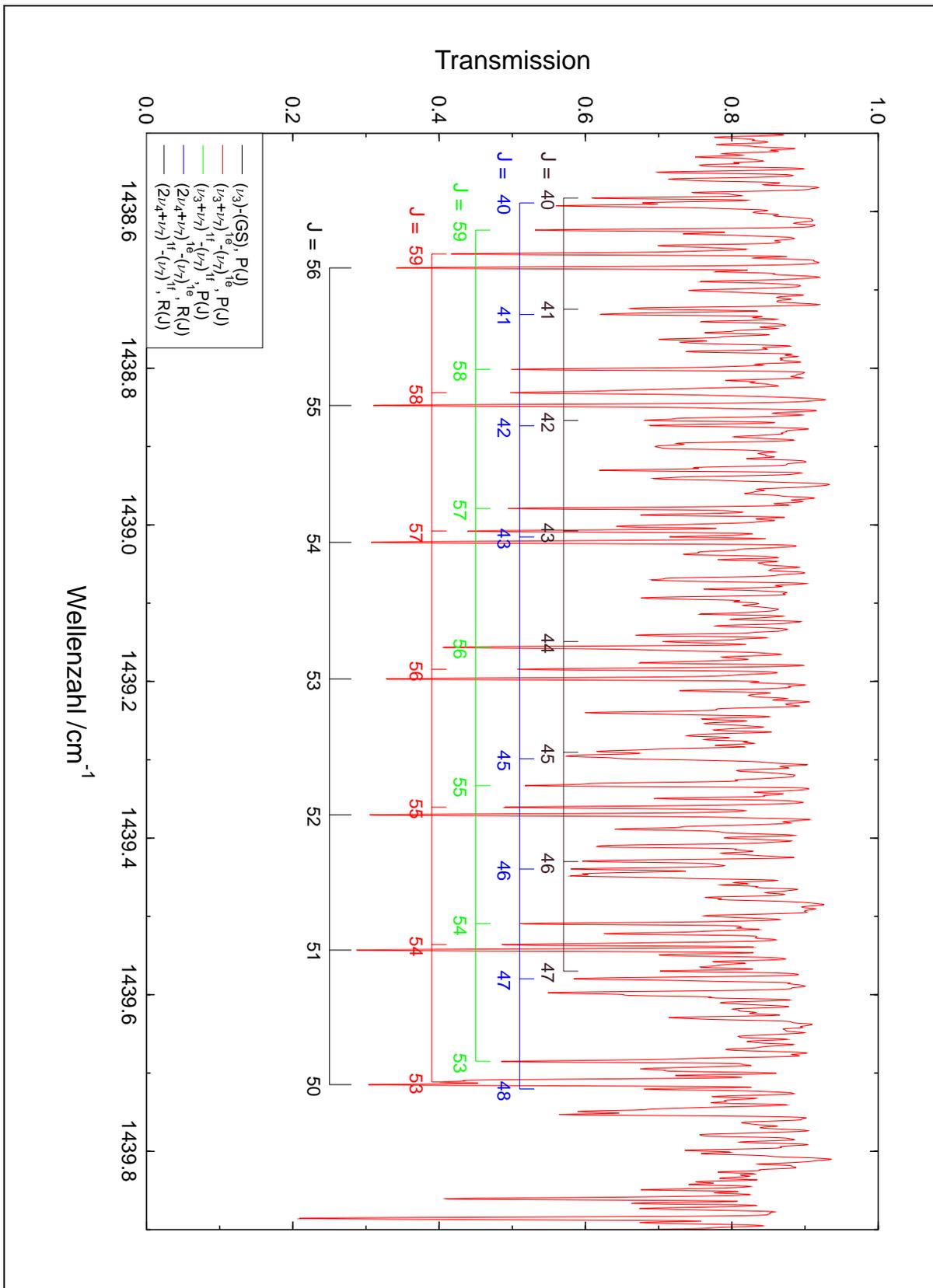


Abbildung 5.21 Vergrößerter Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 . Abgebildet sind einige Rotations-Schwingungsübergänge von (ν_7) in die gestörten Zustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ (rot/grün bzw. blau/braun). Zudem sind einige Übergänge vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der ν_3 -Schwingung eingezeichnet.

Tabelle 5.13 Effektive Konstanten nach dem YAMADA, BIRSS und ALIEV Hamiltonian [9] für den Schwingungsgrundzustand und die Schwingungszustände (ν_7) und ($2\nu_7$) von NCCNO. Die Konstanten wurden der Arbeit von LICHAU [1] entnommen.

	(GS)	(ν_7)	($2\nu_7$)
G_v / cm^{-1}	0	80.524 182 (10)	166.118 254 (16)
x_l / cm^{-1}			-0.378 502 7 (37)
B_v / cm^{-1}	0.077 086 606 3 (21)	0.077 517 764 8 (15)	0.077 888 394 5 (23)
d_{Jl} / 10^{-6}cm^{-1}			8.030 46 (75)
D_v / 10^{-9}cm^{-1}	4.781 48 (69)	5.816 41 (50)	6.363 29 (86)
h_{Jl} / 10^{-11}cm^{-1}			6.927 (29)
H_v / 10^{-14}cm^{-1}	0.664 2 (47)	1.018 69 (35)	1.047 0 (74)
s_{Jl} / 10^{-16}cm^{-1}			5.07 (26)
q_7 / 10^{-4}cm^{-1}		1.446 295 (30)	1.390 077 (72)
q_{7J} / 10^{-10}cm^{-1}		-7.183 9 (99)	-6.084 (22)
q_{7JJ} / 10^{-15}cm^{-1}		4.407 8 (70)	3.231 (12)

In der Abbildung 5.21 ist ein Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen NCCNO-Spektrums abgebildet. Zu sehen sind einige der zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge vom Zustand (ν_7) in die an der *Fermi*-Typ-Resonanz beteiligten Schwingungszustände ($\nu_3 + \nu_7$) und ($2\nu_4 + \nu_7$). Zudem sind ebenfalls einige Übergänge vom Grundzustand in den ersten angereg-

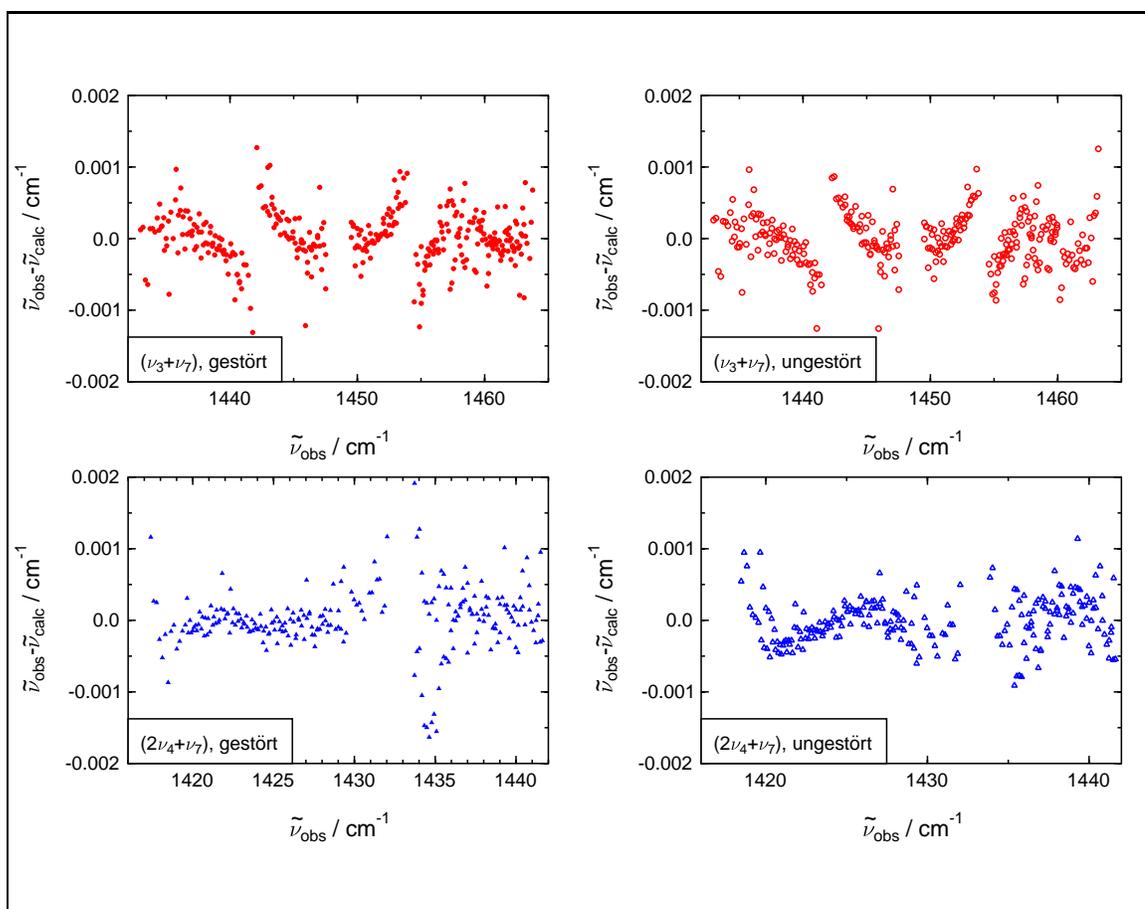


Abbildung 5.22 Darstellung der Differenzen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ für das Resonanzpaar ($\nu_3 + \nu_7$)/($2\nu_4 + \nu_7$) von NCCNO. Links: Abweichung der ohne Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz berechneten Linienpositionen, rechts: Abweichung der berechneten Linienpositionen einer *Fermi*-Typ-Resonanz berücksichtigenden Anpassung.

ten Zustand der ν_3 -Schwingung eingezeichnet. Wie bereits erwähnt, zeigte die *Fermi*-Typ-Diade $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ eine kaum J -abhängige Wechselwirkung, so daß es fraglich war, ob das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F bestimmt werden kann. Zunächst wurden mit dem Programm linc96x6 effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] (vgl. Kapitel 5.1.3) von beiden Resonanzpartnern bestimmt. Dazu wurden die von LICHAU veröffentlichten und in der Tabelle 5.13 aufgeführten spektroskopischen Konstanten des unteren Zustandes (ν_7) im Fit festgehalten. Die in Gleichung (5.52) nicht aufgeführte Konstante s_{Jl} beschreibt die l -Abhängigkeit von H_v mit $s_{Jl} l^2$. Für die Rotations-Vibrations-Übergänge wurde generell von einer Unsicherheit von $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ausgegangen. Mit diesem Wert wurden sämtliche experimentellen Daten zur Anpassung der spektroskopischen Konstanten gewichtet. Zur Bestimmung des *Fermi*-Typ-Matrixelementes W_F müssen die nach Symmetrien separierten Hamilton-Submatrizen

	$(\nu_3 + \nu_7), 1e$	$(2\nu_4 + \nu_7), 1e$
$(\nu_3 + \nu_7), 1e$	$E_{11} + U_{11}$	W_F
$(2\nu_4 + \nu_7), 1e$	W_F	$E'_{11} + U'_{11}$

und

	$(\nu_3 + \nu_7), 1f$	$(2\nu_4 + \nu_7), 1f$
$(\nu_3 + \nu_7), 1f$	$E_{11} - U_{11}$	W_F
$(2\nu_4 + \nu_7), 1f$	W_F	$E'_{11} - U'_{11}$

diagonalisiert werden. Die Größen E_{11} bzw. E'_{11} und U_{11} bzw. U'_{11} sind über die Gleichungen (5.52) und (5.53) definiert.

Die Anpassung der spektroskopischen Konstanten erfolgte mit dem Programm lincx22, das von JUNG [33] zur Verfügung gestellt wurde. Die ermittelten Konstanten sind in der Tabelle 5.14 aufgeführt; eine Übersicht sämtlicher experimenteller Übergangswellenzahlen mit ihren Abweichungen vom jeweils berechneten Wert bietet Anhang D. Aufgrund der starken Korrelation der Größen G_v und W_F und der schwachen J -Abhängigkeit der *Fermi*-Typ-Wechselwirkung ist zwar das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F mit $7.003(82) \text{ cm}^{-1}$ sehr gut bestimmt, jedoch ist der Schwingungstermwert G_v mit einem relativ großen Fehler von 0.15 cm^{-1} behaftet. Durch die Berücksichtigung des *Fermi*-Typ Matrixelements verbessert sich die Standardabweichung σ des Fits um rund 15% von $4.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ auf $3.40 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

In der Abbildung 5.22 ist Differenz zwischen beobachteten und berechneten Linienpositionen $\tilde{\nu}_{obs} - \tilde{\nu}_{calc}$ dargestellt. Wie man deutlich erkennt, weisen diese Differenzen sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz eine systematische Abweichung von einer statistischen Verteilung auf. Es ist daher zu vermuten, daß weitere unbekannte Schwingungszustände in Resonanz mit den Kombinationszuständen $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ treten. So kann beispielsweise der Zustand $(\nu_4 + 2\nu_6)^0$, dessen Schwingungstermwert zu 1523 cm^{-1} abgeschätzt werden kann, über eine *Coriolis*-Resonanz prinzipiell mit beiden Kombinationszuständen $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ wechselwirken. Eine resonanzverstärkte Bande vom Grundzustand in den Kombinationszustand $(\nu_4 + 2\nu_6)$ konnte jedoch im Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die Zentrifugalverzerrungskonstante H_v mußte während der Anpassung auf dem Grundzustandswert konstant gehalten werden. Zudem konnte die Konstante q_{7JJ} , die die quadratische J -Abhängigkeit der l -Typ-Aufspaltungskonstante beschreibt, nicht angepaßt werden.

Tabelle 5.14 Berechnete effektive Konstanten nach dem YAMADA, BIRSS und ALIEV Hamiltonian [9] für die Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

	$(\nu_3 + \nu_7)$, gestört	$(\nu_3 + \nu_7)$, ungestört
G_v / cm^{-1}	1 528.977 765 (48)	1 524.83 (15)
B_v / cm^{-1}	0.077 321 005 (46)	0.077 296 8 (18)
D_v / 10^{-9}cm^{-1}	5.763 (10)	6.087 (53)
H_v / 10^{-14}cm^{-1}	1.346 (57)	1.018 69 ^{a)}
q_7 / 10^{-4}cm^{-1}	1.405 79 (59)	1.439 2 (28)
q_{7J} / 10^{-10}cm^{-1}	-7.29 (16)	-7.75 (11)
q_{7JJ} / 10^{-15}cm^{-1}	6.31 (97)	
σ / 10^{-4}cm^{-1}	4.05	3.40
	$(2\nu_4 + \nu_7)$, gestört	$(2\nu_4 + \nu_7)$, ungestört
G_v / cm^{-1}	1 513.015 583 (66)	1 517.17 (15)
B_v / cm^{-1}	0.077 366 734 (96)	0.077 389 6 (18)
D_v / 10^{-9}cm^{-1}	6.049 (35)	5.201 (49)
H_v / 10^{-14}cm^{-1}	6.40 (35)	1.018 69 ^{a)}
q_7 / 10^{-4}cm^{-1}	1.334 62 (64)	1.299 8 (29)
q_{7J} / 10^{-10}cm^{-1}	-2.49 (15)	-1.60 (20)
W_F / cm^{-1}	7.003 (82)	
σ / 10^{-4}cm^{-1}	4.05	3.40

a): konstant gehalten während des Fits

Wie man der Abbildung 5.23 entnehmen kann, nimmt durch die *Fermi*-Typ-Wechselwirkung die Energiedifferenz der an der Resonanz beteiligten Kombinationszustände von 7.66 cm^{-1} auf 15.96 cm^{-1} zu.

In der Abbildung 5.24 ist ein berechnetes Fortrat-Diagramm der an der Resonanz beteilig-

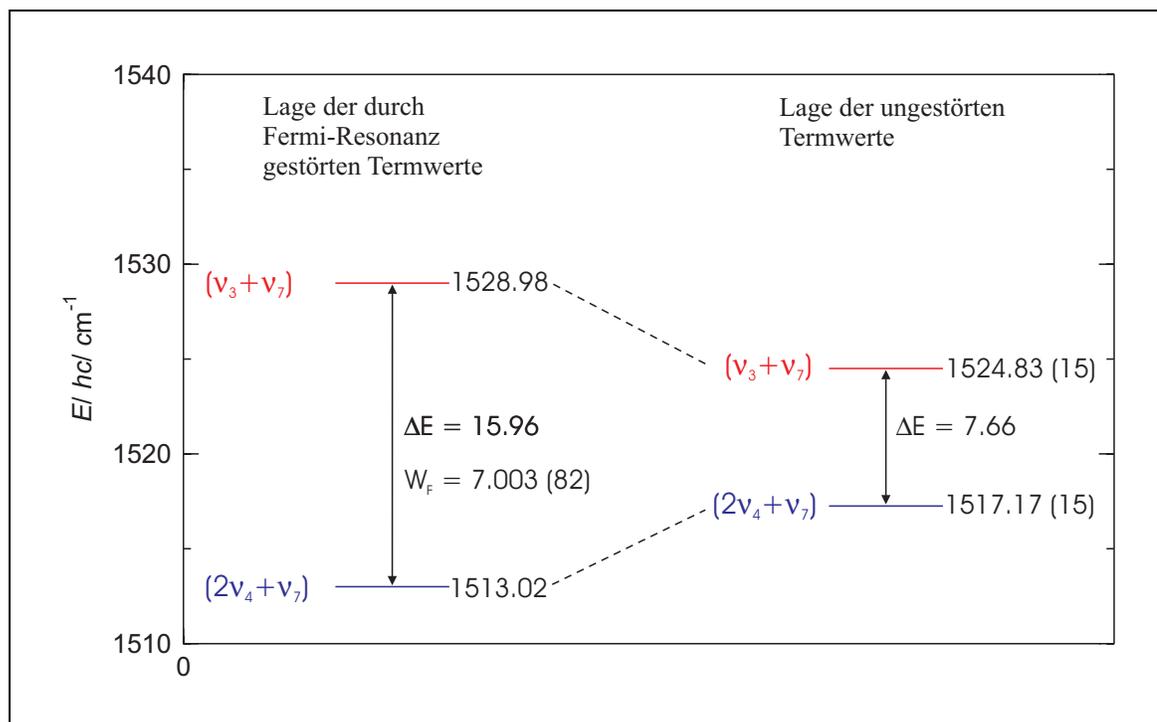


Abbildung 5.23 Effekt der *Fermi*-Resonanz auf die Vibrationstermwerte der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

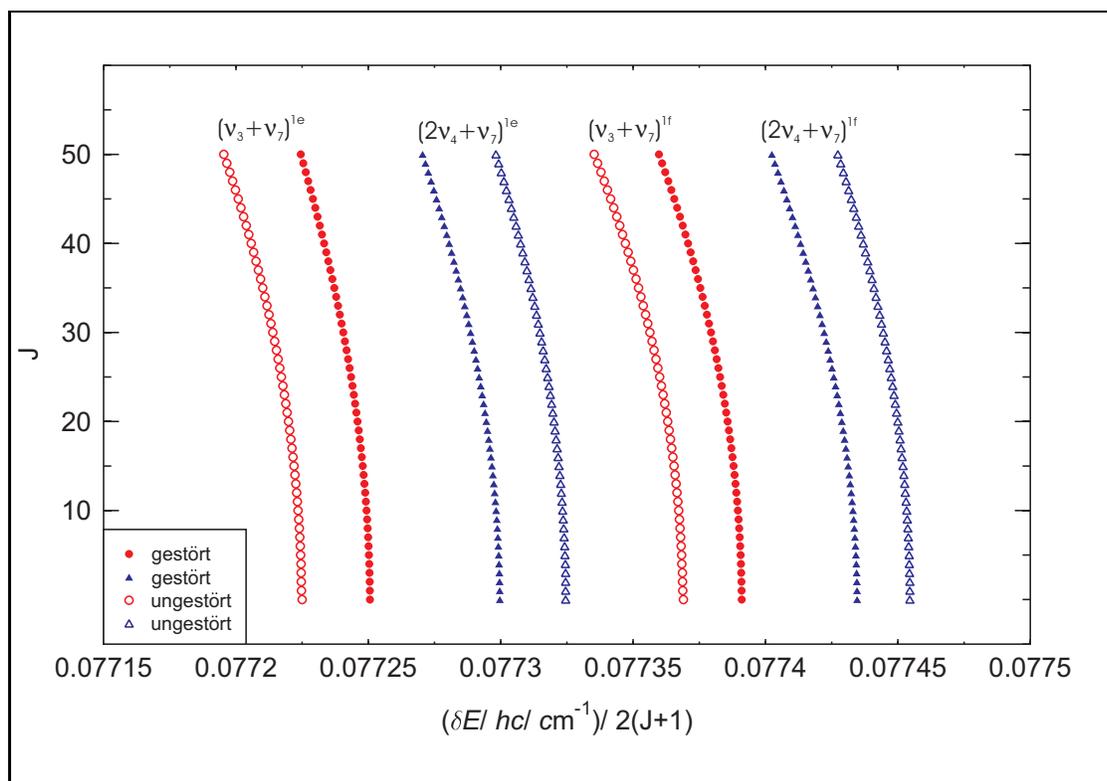


Abbildung 5.24 Berechnetes Fortrat-Diagramm der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ von NCCNO.

ten Subzustände $(\nu_3 + \nu_7)^{1e,f}$ und $(2\nu_4 + \nu_7)^{1e,f}$ abgebildet. Bei einem Fortrat-Diagramm wird die Rotationsquantenzahl J gegen die durch $2(J + 1)$ geteilte Differenz δE zweier Rotations-Schwingungstermwerte, $\delta E = T_m(J + 1) - T_m(J)$, eines Subzustandes aufgetragen. Der Ausdruck $\frac{\delta E}{2(J+1)}$ stellt eine Art effektive Rotationskonstante des Subzustandes dar. Trägt man nun J gegen $\frac{\delta E}{2(J+1)}$ auf, so findet man für jeden Subzustand aufgrund der Zentrifugalverzerrung mehr oder weniger stark gekrümmte vertikale Linien, sogenannte Serien. Die Serien der 1e- und 1f-Subzustände sind durch die l -Typ-Aufspaltung voneinander separiert. In der Abbildung 5.24 symbolisieren die ausgefüllten Symbole die gestörten Subzustände. Wie man deutlich erkennt, nimmt mit Berücksichtigung der *Fermi*-Typ-Resonanz die effektive Rotationskonstante der $(\nu_3 + \nu_7)$ Rotations-Vibrationszustände ab wohingegen die des Resonanzpartners $(2\nu_4 + \nu_7)$ zunimmt. Die durch die Zentrifugalverzerrung bedingte Krümmung der Kurven ändert sich kaum. Die l -Typ-Aufspaltung bleibt ebenfalls nahezu konstant.

Ein Vergleich der von LICHAU [1] für den Grundzustand und für die Schwingungszustände (ν_4) , (ν_7) und $(\nu_4 + \nu_7)$ ermittelten Rotationskonstanten B_v mit den im Rahmen dieser Arbeit angepassten Rotationskonstanten des Schwingungszustandes $(2\nu_4)$ und der Kombinationszustände $(\nu_3 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + \nu_7)$ zeigt, daß die bisher getroffenen Zuordnungen schlüssig sind. In der Tabelle 5.15 sind die entsprechenden Werte aufgelistet. Die Differenz zwischen der Rotationskonstante des Grundzustandes und der des einfach angeregten CC-Streckschwingungszustandes (ν_4) beträgt rund $6.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Bei weiterer Anregung dieser Mode nimmt diese nochmals um $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ab. Ein Übergang vom Schwingungszustand (ν_7) zum Kombinationszustand $(\nu_4 + \nu_7)$ führt zu einer Abnahme der Rotationskonstante um ca. $8.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Eine nochmalige Anregung der ν_4 -Mode reduziert B_v um weitere $4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Diese Abnahme fügt sich relativ gut in dieses Schema ein. Die Rotationskonstante mit dem Wert $0.0772968 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.15 Rotationskonstanten B_v des NCCNO-Moleküls in verschiedenen Schwingungszuständen.

Schwingungszustand	B_v/cm^{-1}	Referenz
(GS)	0.077 086 606 3 (21)	[1]
(ν_7)	0.077 517 764 8 (15)	[1]
(ν_4)	0.077 025 869 0 (26)	[1]
($\nu_4 + \nu_7$)	0.077 433 815 0 (43)	[1]
($2\nu_4$)	0.076 991 441 (52)	diese Arbeit
($2\nu_4 + \nu_7$)	0.077 389 6 (16)	diese Arbeit
($\nu_3 + \nu_7$)	0.077 296 8 (18)	diese Arbeit

kann demnach nur zum Schwingungszustand ($\nu_3 + \nu_7$) gehören.

5.7.2 Das ($\nu_3 + 2\nu_7$)/($2\nu_4 + 2\nu_7$)-Resonanzsystem von NCCNO

Im spektralen Bereich um 1450 cm^{-1} konnte ein weiteres *Fermi*-Typ-Resonanzpaar, das durch die Schwingungszustände ($\nu_3 + 2\nu_7$) und ($2\nu_4 + 2\nu_7$) gebildet wird, zugeordnet werden. Interessant ist die energetische Lage der beteiligten Schwingungszustände (vgl. Abbildung 5.18). Lag bei dem im vorigen Kapitel beschriebenen Resonanzpaar ($\nu_3 + \nu_7$)/($2\nu_4 + \nu_7$) der ($\nu_3 + \nu_7$)-Termwert rund 15.96 cm^{-1} oberhalb des ($2\nu_4 + \nu_7$) Schwingungszustandes, so ist beim vorliegenden *Fermi*-Typ-Paar der ($\nu_3 + 2\nu_7$)-Termwert rund 14.29 cm^{-1} tiefer gelegen als der des Schwingungszustandes ($2\nu_4 + 2\nu_7$). Die starke Verschiebung der Energieniveaus führt offensichtlich dazu, daß der Schwingungszustand ($2\nu_4$) nicht für die starke Störung des (ν_3)-Zustandes verantwortlich ist. Die Energiedifferenz von rund 25 cm^{-1} ist zu groß und das *Fermi*-Typ-Matrixelement zu klein, um eine starke Störung zu verursachen. Das *Fermi*-Typ-Resonanzpaar ($\nu_3 + 2\nu_7$)/($2\nu_4 + 2\nu_7$) wurde ebenfalls mit dem Verfahren der reduzierten Termwerte betrachtet. In der Abbildung 5.25 sind die nach Modell 1 und Modell 3 erhaltenen Darstellungen abgebildet. Auch in diesem Resonanz-System zeigt das Modell 1 eine praktisch lineare Abnahme der reduzierten Termwerte für beide Partner mit $J(J+1)$. Beide Partner weisen ähnliche Geradensteigungen in dieser Darstellung auf, so daß eine Kreuzung auszuschließen ist.

Das Modell 3 liefert hingegen ein diffuseres Bild, bei dem sowohl die *l*-Typ-Resonanz der 0e- und 2e-Niveaus als auch die *Fermi*-Typ-Resonanz der Schwingungs-Zustände eine Rolle spielt. Das Fehlen jeglicher Spiegelsymmetrie entlang der Abszisse läßt auf das Vorhandensein eines oder mehrerer zusätzlicher Resonanzpartner schließen. So ist beispielsweise eine weitere *Fermi*-Typ-Resonanz mit dem Schwingungszustand ($4\nu_6$) möglich, dessen Termwert sich zu 1616 cm^{-1} abschätzen läßt, oder aber *Coriolis*-Resonanzen mit den Kombinationszuständen ($\nu_4 + 2\nu_6 + \nu_7$)¹ (1600 cm^{-1}) oder ($\nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \nu_7$)¹ (1620 cm^{-1}). Hinweise darauf wurden jedoch im gemessenen Spektrum nicht erhalten. Es erschien aus diesem Grund sehr fraglich, ob effektive Molekülkonstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] angepaßt werden könnten. Zur deren Bestimmung müssen die nach Symmetrien separierten Hamilton-Submatrizen

	($\nu_3 + 2\nu_7$), 2e	($\nu_3 + 2\nu_7$), 0e	($2\nu_4 + 2\nu_7$), 0e	($2\nu_4 + 2\nu_7$), 2e
($\nu_3 + 2\nu_7$), 2e	E_{22}	$\sqrt{2}U_{02}$	0	W_F
($\nu_3 + 2\nu_7$), 0e	$\sqrt{2}U_{02}$	E_{00}	W_F	0
($2\nu_4 + 2\nu_7$), 0e	0	W_F	E'_{00}	$\sqrt{2}U'_{02}$
($2\nu_4 + 2\nu_7$), 2e	W_F	0	$\sqrt{2}U'_{02}$	E'_{22}

und

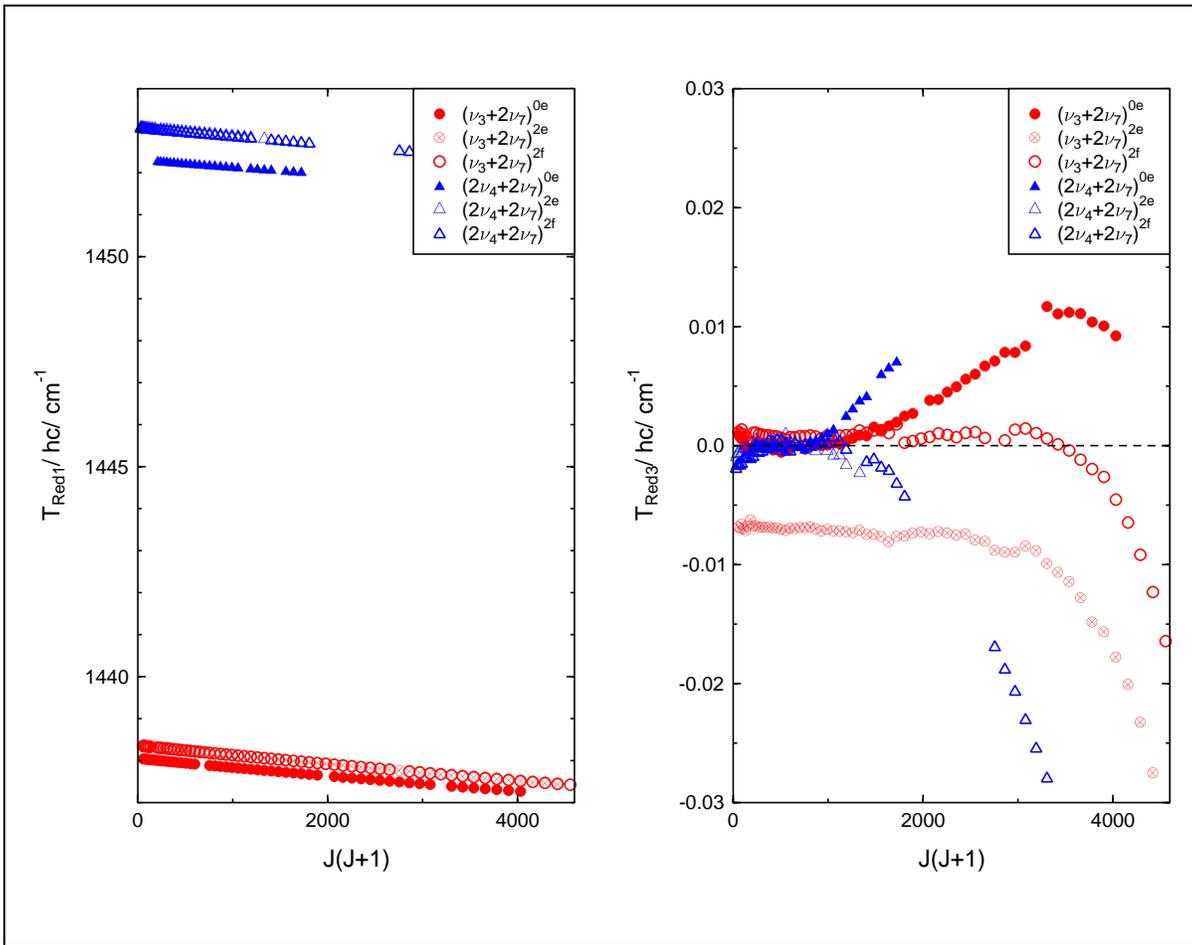


Abbildung 5.25 Berechnete reduzierte Termwerte der $(\nu_3 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f}$ - und $(2\nu_4 + 2\nu_7)^{0e,2e,2f}$ -Subzustände von NCCNO nach Modell 1 und Modell 3.

	$(\nu_3 + 2\nu_7), 2f$	$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2f$
$(\nu_3 + 2\nu_7), 2f$	E_{22}	W_F
$(2\nu_4 + 2\nu_7), 2f$	W_F	E'_{22}

diagonalisiert werden. Die Größen E_{22} bzw. E'_{22} , E_{00} bzw. E'_{00} und U_{02} bzw. U'_{02} sind über die Gleichungen (5.52) und (5.53) definiert. Gemäß Gleichung (5.66) sollte das *Fermi*-Typ-Matrixelement W_F in erster Näherung unabhängig von den Quantenzahlen ν_7 und l_7 sein, daher wurde während der Anpassung der spektroskopischen Konstanten mit dem Programm 15a [33] W_F auf dem zuvor ermittelten Wert von $7.003(82) \text{ cm}^{-1}$ festgehalten. Die Parameter des unteren Zustandes wurden konstant auf den in der Tabelle 5.13 angegebenen Werten gehalten. Die durchgeführte Anpassung konvergierte relativ langsam. Nach rund 20 Zyklen erreichte die Standardabweichung ihr Minimum mit rund $8.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die ermittelten spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten beider Resonanzpartner wiesen jedoch physikalisch nicht sinnvolle Werte auf. So nahmen für den Schwingungszustand $(\nu_3 + 2\nu_7)$ D_v und H_v neegative Werte an, wohingegen für den Zustand $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ H_v nahezu zwei Größenordnungen größer ist im Vergleich zum unteren Zustand. Wurde der Parameter W_F während des Fits freigegeben, so konvergierte dieser überhaupt nicht. Auch die Änderung der Startwerte der Konstanten brachte keinen Erfolg, so daß lediglich die in der Tabelle 5.16 angegebenen Reihenentwicklungskonstanten bestimmt werden konnten.

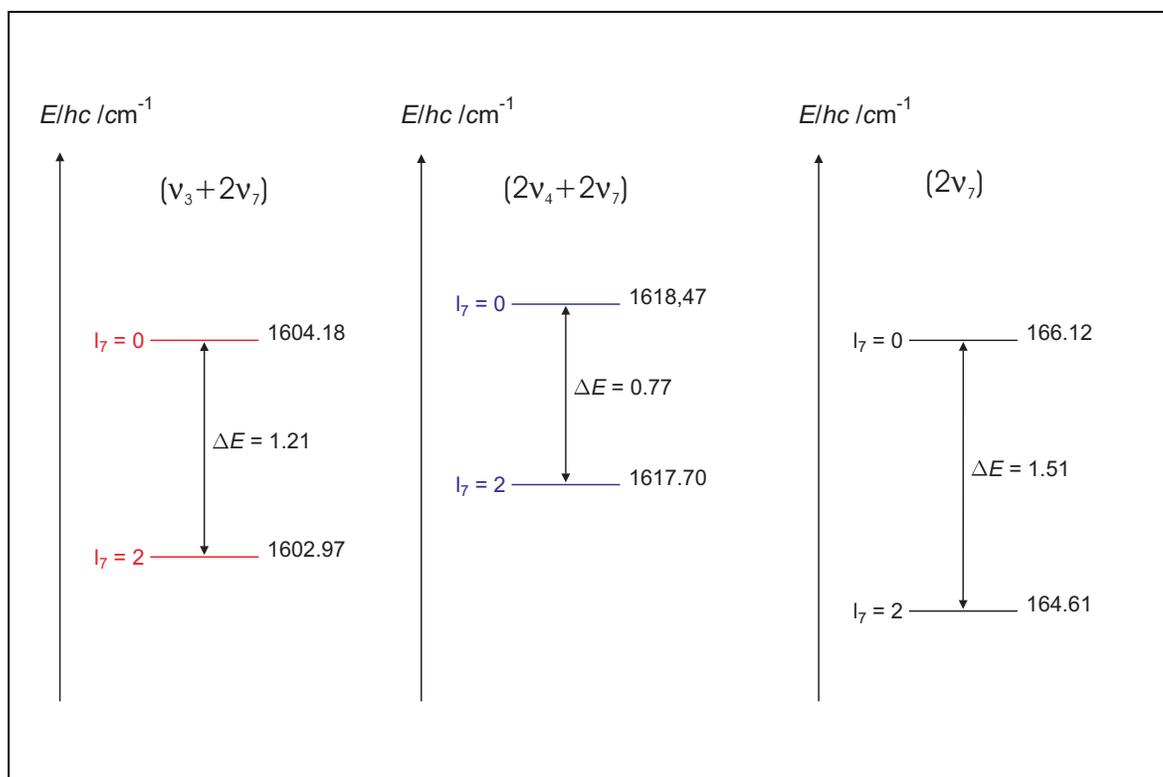
Tabelle 5.16 Sämtliche ermittelte Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_3 und ν_4 von NCCNO.

Subzustand	G_c /cm ⁻¹	B_{ps} /cm ⁻¹	D_{ps} /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	H_{ps} /10 ⁻¹² cm ⁻¹	σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹
(ν_3)	1 447.463 24 (15) ^{a)}	0.076 875 1 (15) ^{a)}			5.44
($\nu_3 + \nu_7$) ^{1e}	1 528.977 657 (69)	0.077 250 739 (60)	5.402 (12)	0.010 48 (67)	4.01
($\nu_3 + \nu_7$) ^{1f}	1 528.977 864 (64)	0.077 391 269 (62)	6.123 (14)	0.016 38 (12)	3.63
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{0e}	1 604.178 976 (55)	0.077 697 63 (27)	-7.19 (24)	0.110 (56)	2.31
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{2e}	1 602.971 37 (14)	0.077 724 26 (37)	21.22 (23)	1.141 (39)	5.73
($\nu_3 + 2\nu_7$) ^{2f}	1 602.971 27 (19)	0.077 723 86 (46)	8.27 (27)	0.829 (43)	7.47
($2\nu_4$)	1 422.053 879 (51)	0.076 991 441 (52)	4.954 (11)		2.10
($2\nu_4 + \nu_7$) ^{1e}	1 513.015 995 (69)	0.077 299 48 (10)	5.782 (35)	0.053 1 (67)	3.46
($2\nu_4 + \nu_7$) ^{1f}	1 513.014 62 (10)	0.077 434 88 (17)	6.670 (75)	0.114 0 (88)	3.31
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{0e}	1 618.464 45 (18)	0.077 734 11 (29)	-9.49 (11)	-0.715 0 (97)	7.09
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{2e}	1 617.698 99 (11)	0.077 750 90 (45)	28.21 (46)	0.34 (12)	3.42
($2\nu_4 + 2\nu_7$) ^{2f}	1 617.698 78 (13)	0.077 750 29 (39)	8.40 (28)	0.298 (56)	4.61

a): lediglich Daten der Jet-Messungen berücksichtigt.

Obwohl die Kombinationszustände ($\nu_3 + 2\nu_7$) und ($2\nu_4 + 2\nu_7$) gestört sind, gewinnt man einen qualitativen Eindruck, welchen Einfluß die Anregung der NO- und CC-Streckschwingungen ν_3 bzw. ν_4 auf das effektive Knickschwingungspotential der niedrigliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 haben, indem man die Reihenentwicklungskonstanten der ($\nu_3 + 2\nu_7$)- und ($2\nu_4 + 2\nu_7$)-Subzustände mit den Reihenentwicklungskonstanten der unteren Subzustände vergleicht.

Wie anhand der Abbildung 5.26 zu erkennen ist, sind die NCCNO-Termwerte mit $l_7 = 0$ und

**Abbildung 5.26** Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ -Niveaus der Schwingungszustände ($\nu_3 + 2\nu_7$), ($2\nu_4 + 2\nu_7$) und ($2\nu_7$) des NCCNO-Moleküls.

$l_7 = 2$ sowohl im Grund- als auch in den Kombinationszuständen ($\nu_3 + 2\nu_7$) und ($2\nu_4 + 2\nu_7$) im Vergleich zu einem regulär linearen Molekül invertiert, d. h. daß das $l_7 = 2$ -Niveau unterhalb des $l_7 = 0$ -Niveaus liegt. Diese Invertierung ist auf das Vorhandensein einer deutlich anharmonischen CCN-Knickschwingungs-Potentialfunktion mit großem quartischen Beitrag zurückzuführen. Weiterhin erkennt man aber auch, daß durch die Anregung der ν_3 -Schwingung sich die energetische Trennung beider Niveaus von 1.51 cm^{-1} zu 1.21 cm^{-1} verkleinert. Das bedeutet, daß mit Anregung der NO-Streckschwingung ν_3 der quartische Beitrag zum effektiven Knickschwingungspotential der ν_7 -Schwingung reduziert wird, da sich die energetische Lage der l_7 -Subzustände dem harmonischen Grenzfall nähert. Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten bei Anregung zweier CC-Streckschwingungsquanten $2\nu_4$. Die Energiedifferenz der Niveaus verkleinert sich auf rund 0.77 cm^{-1} . Eine deutliche Näherung zum harmonischen Grenzfall tritt also ein. Durch die Anregung der NO- und CC-Streckschwingungen nimmt offensichtlich der quartische Beitrag des effektiven Potentials der CCN-Knickschwingung ab. Eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der effektiven Knickschwingungspotentialfunktion einer Knickschwingung großer Amplitude in Abhängigkeit der Anregung von Streckschwingungen kleiner Amplitude findet man bei BUNKER [34]. Dort wird der Einfluß der CH- und CN-Streckschwingungen auf das effektive Potential der HCN-Knickschwingung im HCNO-Molekül beschrieben.

Im Gegensatz zum NCCNO findet man im Falle des HCNO, daß durch die Anregung der CH- und CN-Streckschwingungen die Barriere zur Linearität deutlich erhöht wird, d.h. der quarti-

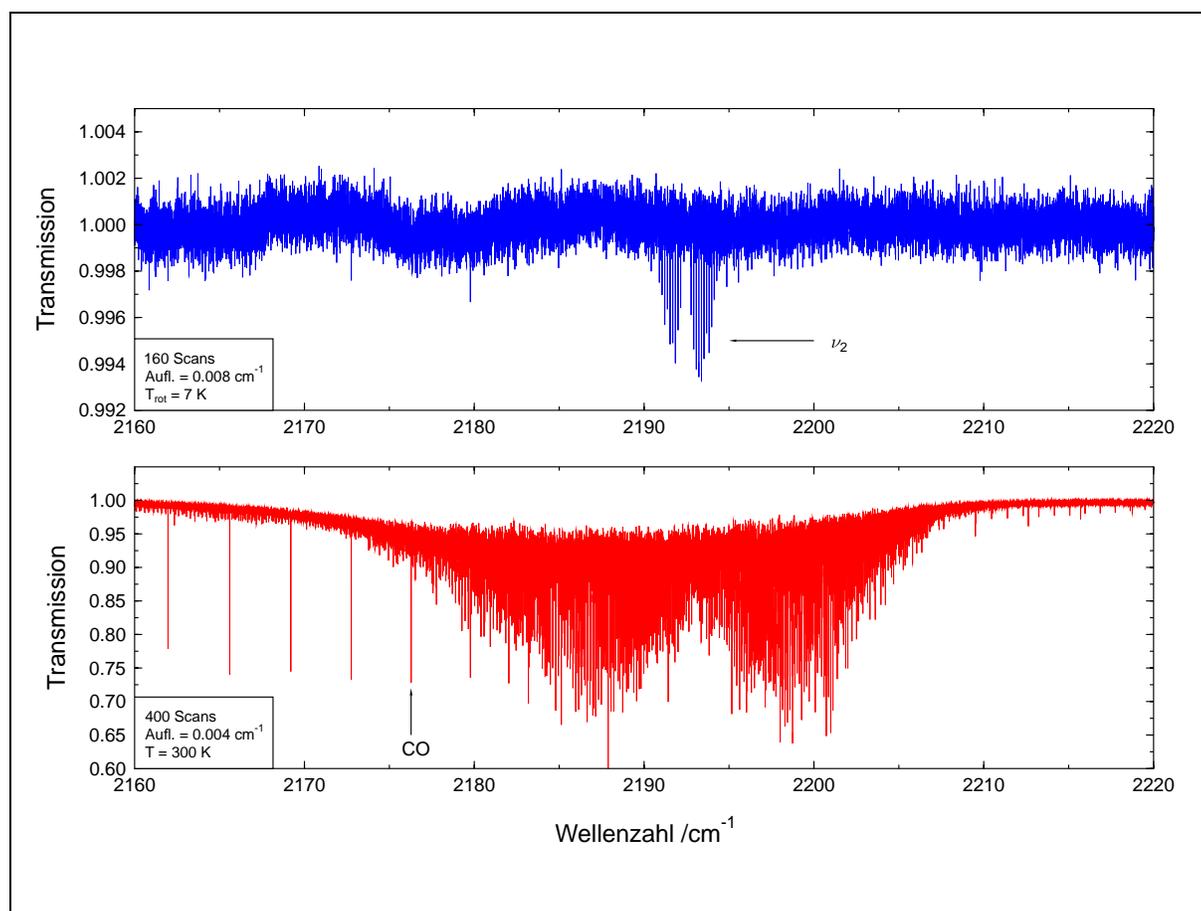


Abbildung 5.27 Ausschnitt aus dem Bandensystem der NC-Streckschwingung ν_2 . Oben: Molekularstrahlspektrum, unten: Zellspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur.

sche Beitrag stark zunimmt. Beträgt die Barriere zur Linearität im Grundzustand rund 11.5 cm^{-1} , so nimmt sie mit Anregung zweier CH-Streckschwingungsquanten auf rund 85.3 cm^{-1} zu. Aus dieser Betrachtung wird zudem deutlich, daß durch den Einfluß der Streckschwingungen kleiner Amplitude auf das Potential einer anharmonischen Knickschwingung großer Amplitude natürlich auch der in Gleichung (5.93) eingeführte Quasilinearitätsparameter abhängig von der Anregung der Streckschwingung sein muß. Im Falle des HCNO-Moleküls verkleinert sich γ_0 von -0.65 auf -0.43 bei Anregung zweier CH-Streckschwingungsquanten [31].

Beim NCCNO-Molekül ergibt die Anregung der NO- oder CC-Streckschwingung eine genau entgegengesetzte Tendenz. Aufgrund der durch die Resonanzen bedingten Störungen der Vibrations-Termmwerte wurden explizite γ_0 -Werte nicht berechnet. Insgesamt konnten im Bandensystem der NO-Streckschwingung ν_3 bisher rund 1 400 Rotations-Vibrations-Übergänge zugeordnet werden. Dies entspricht ungefähr 15% der insgesamt gefundenen Übergänge.

5.8 Die Bandensysteme der NC- und CN-Streckschwingungen ν_2 und ν_1

Wie bereits aus niedrig aufgelösten Infrarot-Messungen von PASINSZKI und WESTWOOD [22] bekannt war, sollte das NC-Bandensystem ν_2 nur rund ein Fünftel der Absorbanz des NO-Bandensystems ν_3 aufweisen. Es war daher sehr fraglich, ob es überhaupt möglich sei, Absorptionen in dem spektralen Bereich um $2\,190 \text{ cm}^{-1}$ durch FTIR-Messungen an NCCNO-Molekularstrahlen nachzuweisen.

In der Abbildung 5.27 ist neben einem Ausschnitt des bei Raumtemperatur erhaltenen Transmissionspektrums des NC-Bandensystems ν_2 auch ein Ausschnitt des Molekularstrahlspektrums im gleichen spektralen Bereich von NCCNO dargestellt. Wie man sieht, sind sehr schwache Absorptionen mit einer maximalen Transmission von rund 99.3 % im Molekularstrahlsspektrum zu erkennen, die sich bis ungefähr $J'' = 10$ in P- und R-Zweig erstrecken. Informationen über *hot bands* liefert das Molekularstrahlspektrum hingegen nicht. Die Abbildung 5.28 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des ν_2 -Bandensystems. Eingezeichnet sind die durch die Molekularstrahlmessungen erhaltenen Zuordnungen im P- und R-Zweig der Fundamentalbande (ν_2) – (GS). Wie man weiterhin erkennt, ist in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum keine klare Strukturierung im Bereich des Bandenzentrums zu erkennen. Das Zentrum der Fundamentalbande der NC-Streckschwingung ν_2 konnte aus dem Molekularstrahlspektrum zu $2\,192.462\,18(15) \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Mit dieser Information konnten in dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum insgesamt rund 80 Rotations-Vibrations-Übergänge der ν_2 -Fundamentalen zugeordnet werden.

In der Abbildung 5.29 ist ein Ausschnitt des P-Zweiges des ν_2 -Bandensystems dieses Spektrums dargestellt. Eingezeichnet sind einige der getroffenen Zuordnungen. Die an die zugeordneten Linien angepaßten Reihenentwicklungskonstanten sind in der Tabelle 5.17 aufgeführt. Auffallend sind die deutlich zu großen Werte für die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} und H_{ps} , die um ein Vielfaches größer sind als die entsprechenden Zentrifugalverzerrungskonstanten im Grundzustand. Dies läßt auf eine merkliche Störung des (ν_2)-Schwingungszustandes schließen. Der für die Störung verantwortliche Resonanzpartner konnte bisher nicht identifiziert werden. Ähnliches gilt für die Subbanden der ersten *hot band*, $(\nu_2 + \nu_7)^{1e,f} - (\nu_7)^{1e,f}$, die ebenfalls starke Störungen durch einen oder mehrere unbekannte Resonanzpartner aufweisen.

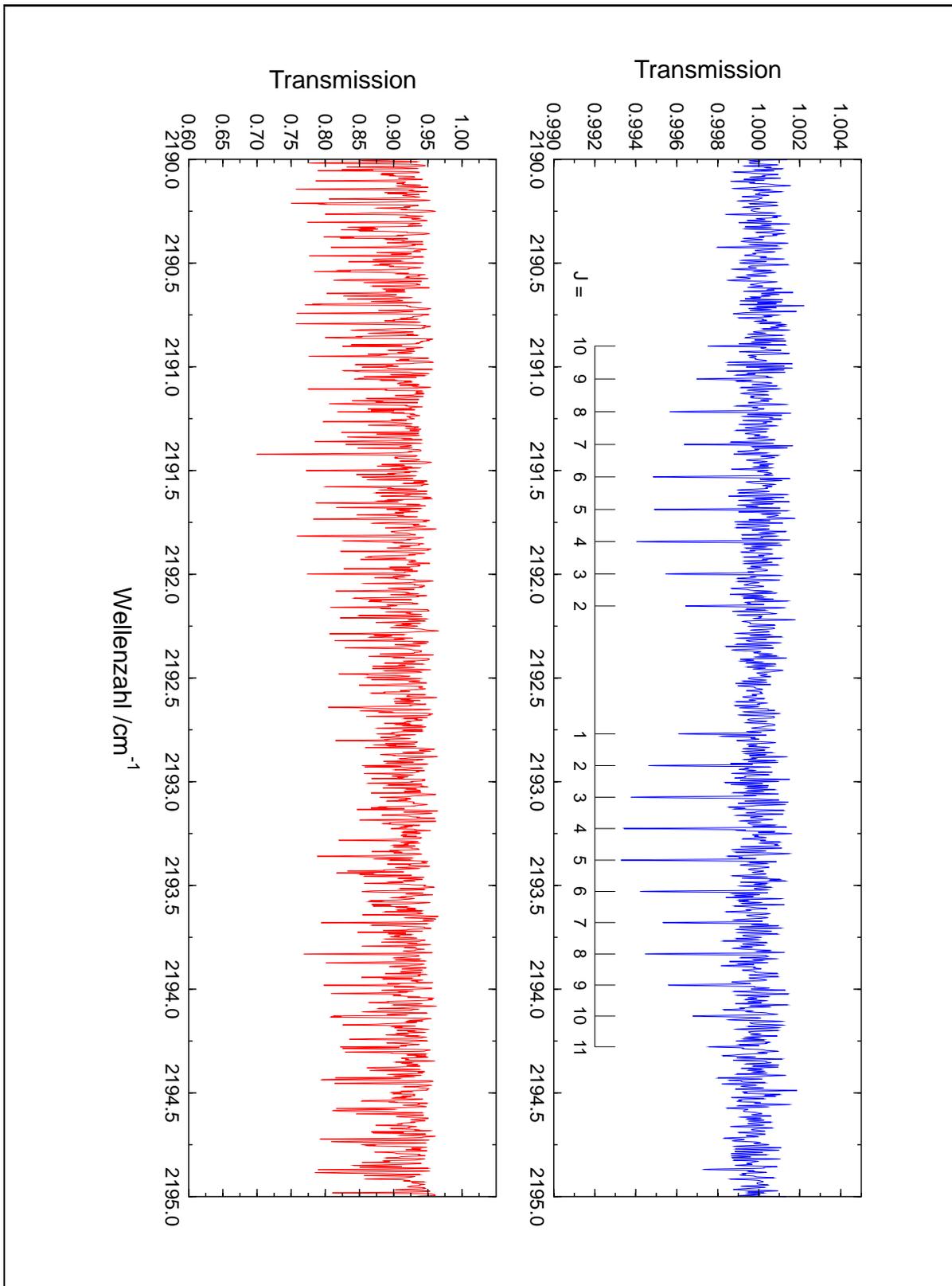


Abbildung 5.28 Vergrößerter Ausschnitt des NC-Streckschwingungsbandsystems ν_2 . Blau gezeichnet ist das aus den Molekularstrahlungsmessungen an NCCNO gewonnene FTIR-Spektrum. Eingezeichnet ist die J -Zuordnung der Fundamentalbande (ν_2) – (GS). Instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Rot gezeichnet ist das bei Raumtemperatur erhaltene NCCNO-Spektrum im Bereich des ν_2 -Bandsystems. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} .

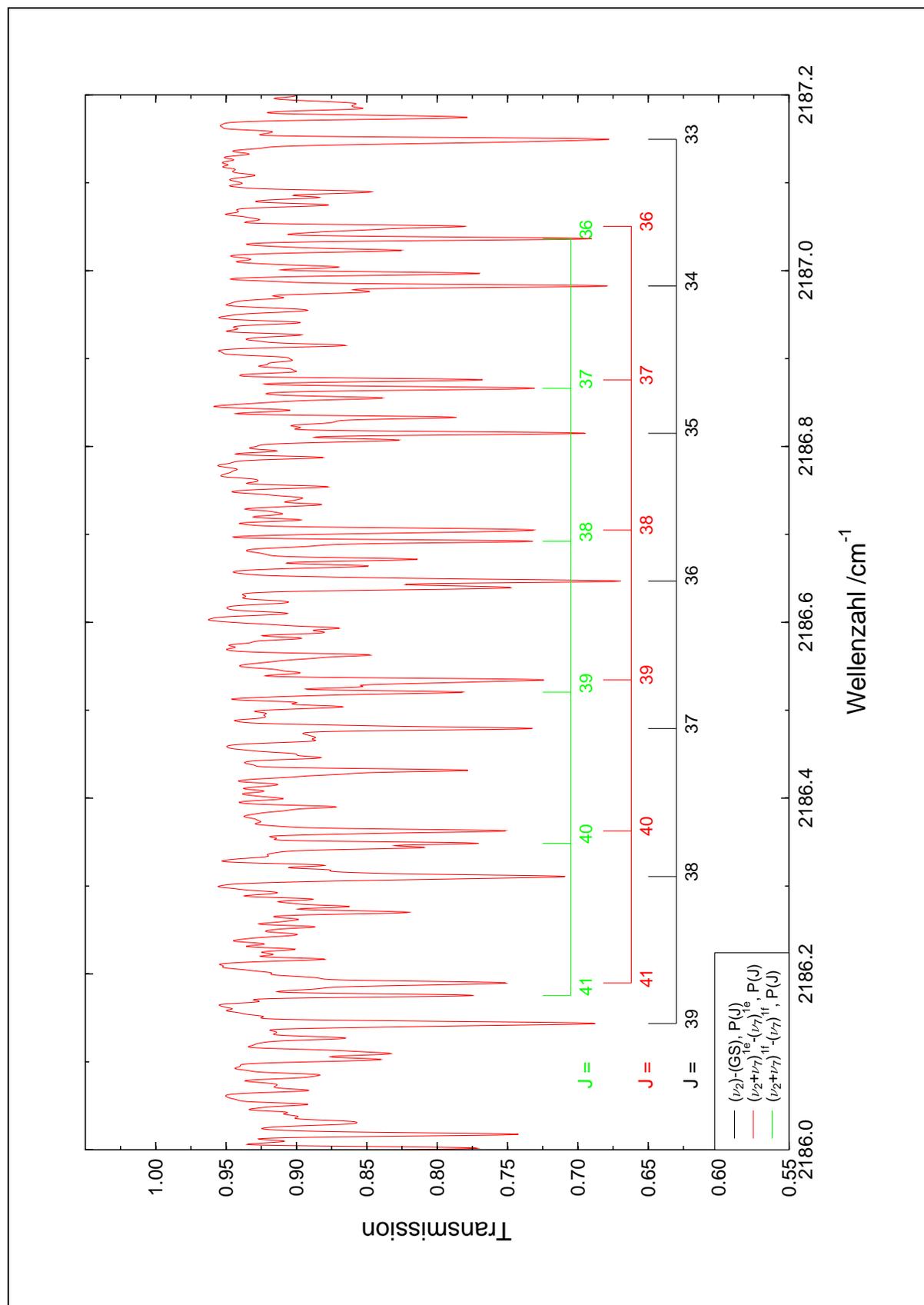


Abbildung 5.29 Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum des ν_2 -Bandensystems von NCCNO. Die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Schwingungsübergänge sind eingezeichnet. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} .

Überraschenderweise konnten zunächst keine Rotations-Vibrations-Übergänge der Subbanden der zweiten *hot band*, $(\nu_2+2\nu_7)^{0e}-(2\nu_7)^{0e}$ bzw. $(\nu_2+2\nu_7)^{2e,f}-(2\nu_7)^{2e,f}$, identifiziert werden. Erst das in Abbildung 5.30 dargestellte Jet-Spektrum des CN-Streckschwingungs-Bandensystem ν_1 um 2355 cm^{-1} lieferte einen entscheidenden Hinweis zur Zuordnung des $(\nu_2+2\nu_7)^{0e}$ -Subzustandes. Neben der CN-Fundamentalen ν_1 um 2353.64 cm^{-1} , die sich bis rund $J'' = 20$ in P- und R-Zweig erstreckt, tritt eine weitere relativ intensitätsstarke Bande im Molekularstrahlspektrum zu Tage, die im Detail in den Abbildungen 5.33 und 5.34 dargestellt ist. In Anbetracht der relativ großen Transmission dieser Bande und der Tatsache, daß in den zuvor erhaltenen Jet-Spektren keinerlei Informationen über *hot bands* enthalten war, ist es klar, daß es sich um eine durch Resonanz verstärkte Bande handeln muß. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist zum einen die um rund 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschobene Lage dieser Bande verglichen zur ν_1 -Fundamentalen, zum anderen stimmen die für den unteren Zustand ermittelten Reihenentwicklungskonstanten sehr gut mit den von LICHAU [1] ermittelten Konstanten des Grundzustandes überein. Sowohl der Termwert dieses Schwingungszustandes von $2363.97886\text{ cm}^{-1}$ als auch das Fehlen eines Q-Zweiges in dieser Bande sprechen für die Zuordnung zu $(\nu_2+2\nu_7)^0-(GS)$. Der $(\nu_2+2\nu_7)$ -Schwingungszustand wechselwirkt offenbar über eine *Fermi*-Typ-Resonanz mit (ν_1) , wodurch die Subbande $(\nu_2+2\nu_7)^0-(GS)$ deutlich an Intensität gewinnt. Aufgrund der geringen Anzahl von Rotations-Vibrations-Übergängen in den Kombinationszustand $(\nu_2+2\nu_7)$ ist eine Betrachtung dieses Resonanzpaares nach den Modellen der reduzierten Termwerte wenig

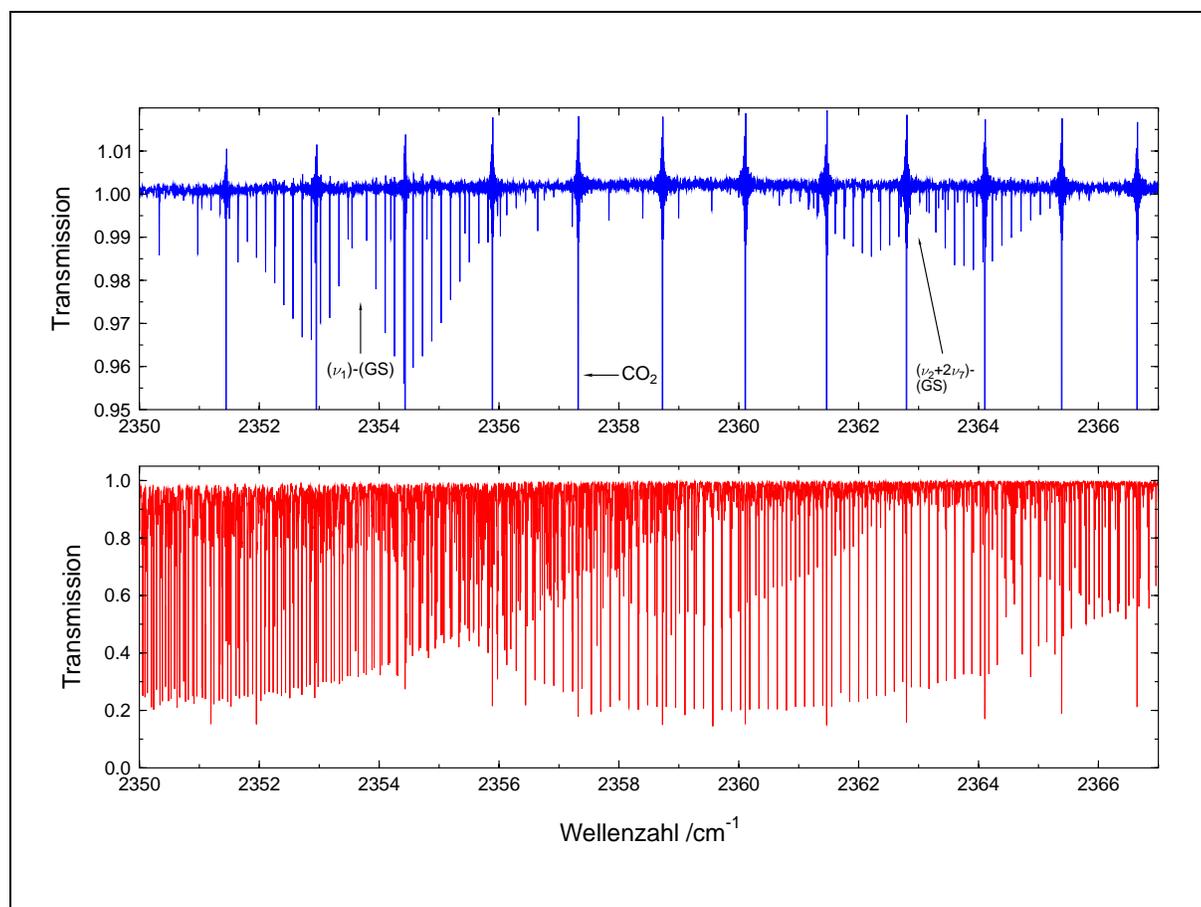


Abbildung 5.30 Ausschnitt aus dem Bandensystem der CN-Streckschwingung ν_1 . Oben: Molekularstrahlspektrum, 160 Scans, $T_{rot} = 7\text{ K}$, instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Unten: Zellspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur, 320 Scans, instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} .

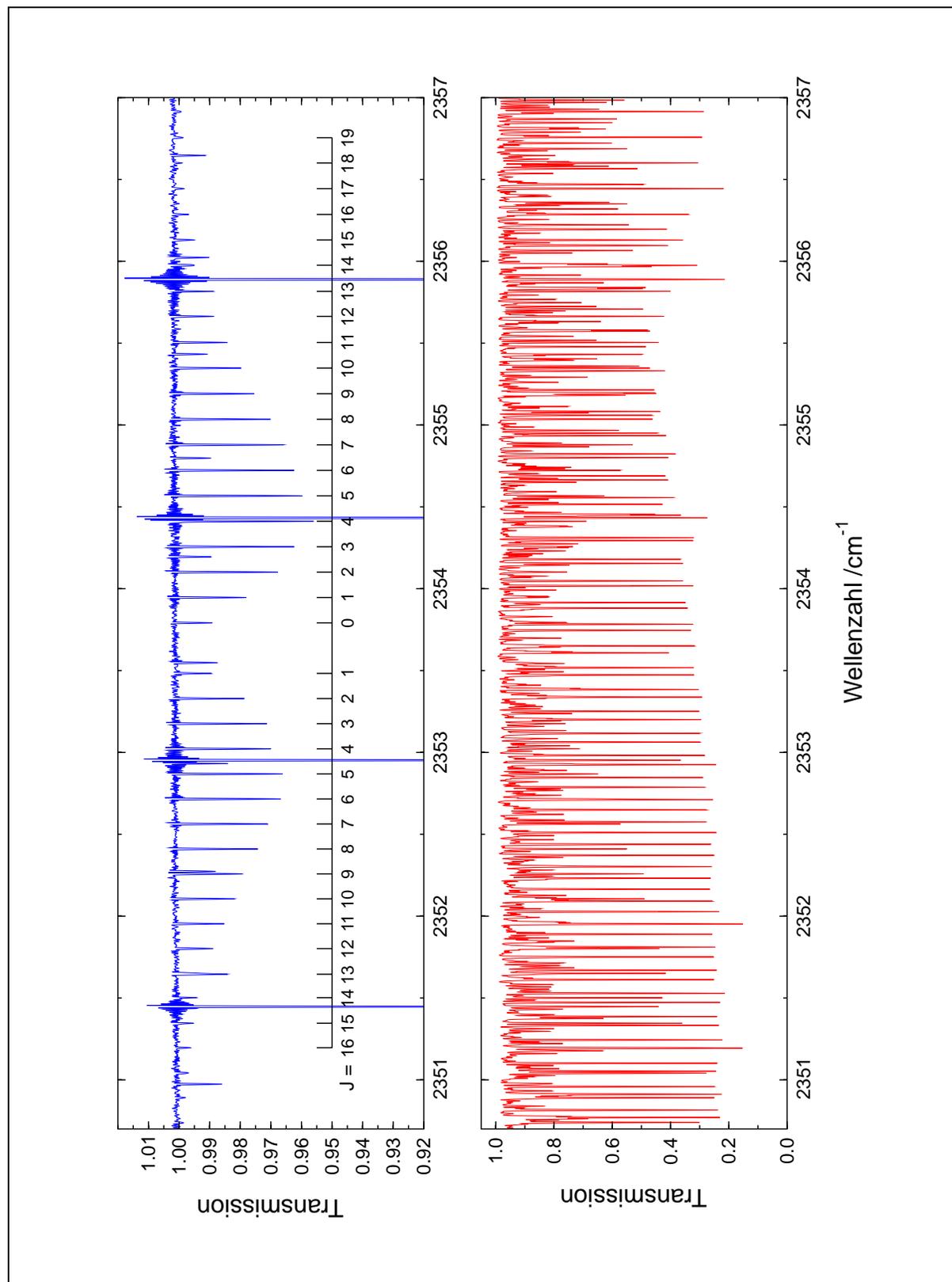


Abbildung 5.31 Ausschnitt aus der Fundamentalbande der CN-Streckschwingung ν_1 von NCCNO. Blau abgebildet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande (ν_1) – (G_S). Darunter ist das in diesem Bereich bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum von NCCNO dargestellt.

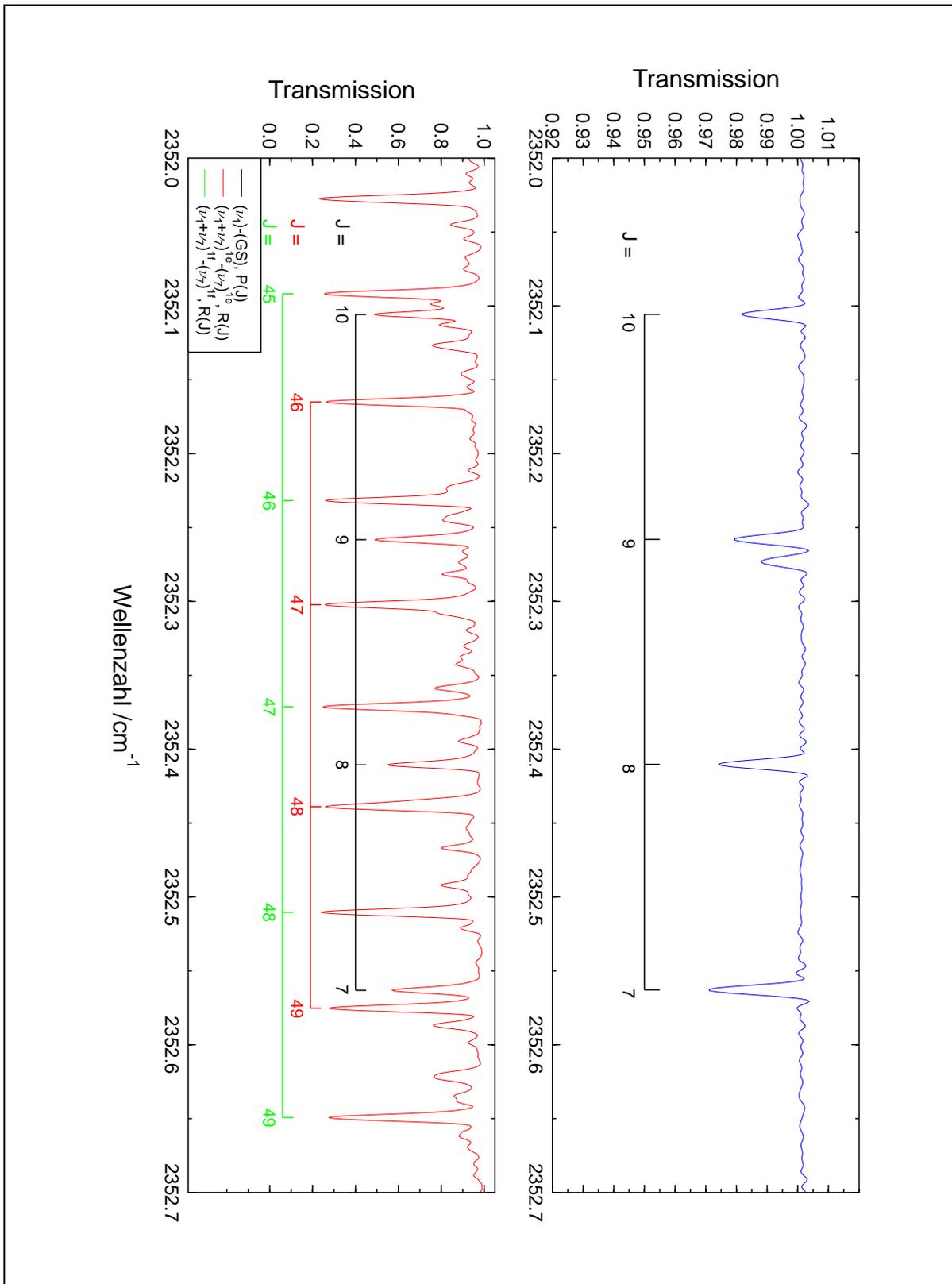


Abbildung 5.32 Ausschnitt aus dem P-Zweig der CN-Streckschwingungsbande ν_1 von NCCNO. Blau abgebildet ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande $(\nu_1) - (GS)$. Instrumentelle Auflösung: 0.0080 cm^{-1} . Darunter ist das bei Raumtemperatur in diesem Bereich erhaltene Spektrum von NCCNO dargestellt. Instrumentelle Auflösung: 0.0030 cm^{-1} , Doppler-Verbreiterung: 0.0033 cm^{-1} . Eingezeichnet sind die zugeordneten Übergänge $P(J)$ von $(\nu_1) - (GS)$, $R(J)$ von $(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (\nu_7)^{1e}$ und $(\nu_1 + \nu_7)^{1f} - (\nu_7)^{1f}$.

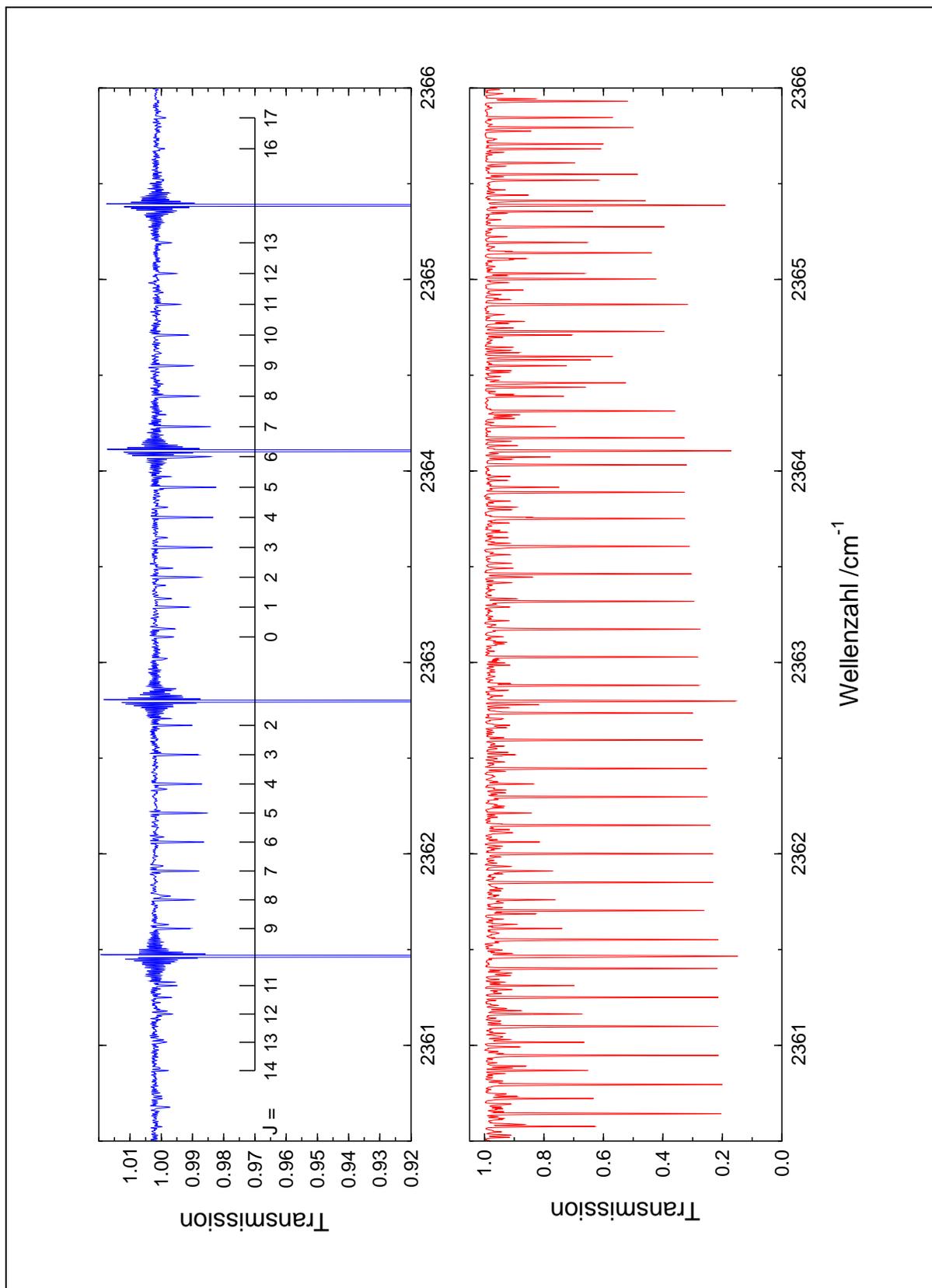


Abbildung 5.33 Übersicht über die Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO. Blau dargestellt ist das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls. Eingezeichnet sind die in diesem Bereich zugeordneten Rotations-Vibrationsübergänge des durch *Fermi*-Typ-Resonanz verstärkten Obertons $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$. Darunter ist das in diesem Bereich bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum abgebildet.

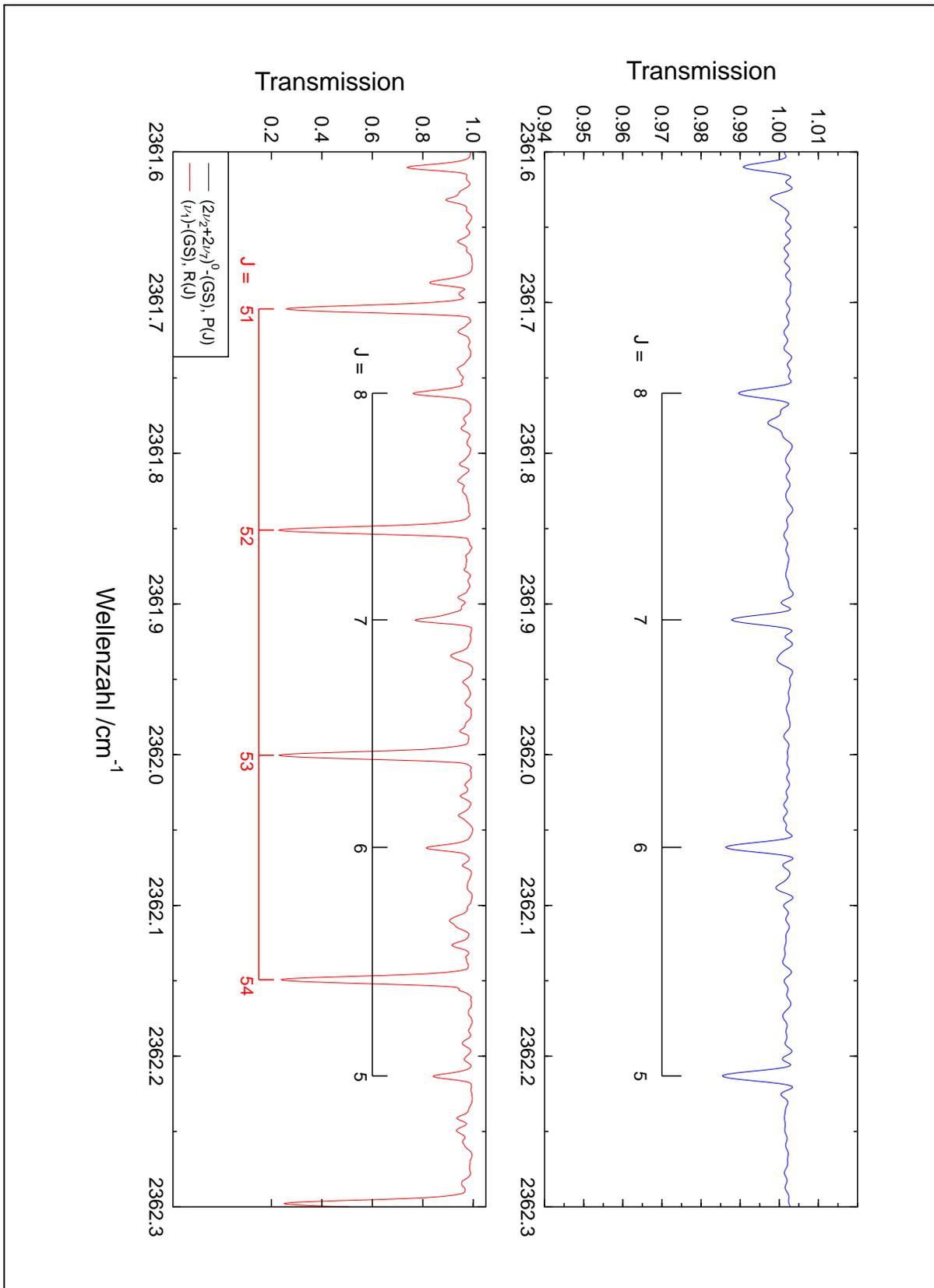


Abbildung 5.34 Ausschnitt des P-Zweiges der Bande $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$ von NCCNO. Die obere Abbildung zeigt das FTIR-Spektrum des NCCNO-Molekularstrahls zwischen 2361.6 und 2362.3 cm^{-1} . Schwarz eingezeichnet sind die Übergänge $P(J)$ von $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$. Die untere Abbildung zeigt das Raumtemperatur-Spektrum in diesem Bereich. Schwarz markiert sind die Übergänge $P(J)$ von $(2\nu_2 + 2\nu_7)^0 - (GS)$, rot gekennzeichnet sind die Übergänge $R(J)$ von $(\nu_1) - (GS)$.

Tabelle 5.17 Reihenentwicklungskonstanten verschiedener Subzustände der Streckschwingungen ν_1 und ν_2 von NCCNO.

Sub- zustand	G_c /cm ⁻¹	B_{ps} /cm ⁻¹	D_{ps} /10 ⁻⁹ cm ⁻¹	H_{ps} /10 ⁻¹² cm ⁻¹	L_{ps} /10 ⁻¹⁵ cm ⁻¹	σ /10 ⁻⁴ cm ⁻¹
(ν_1)	2 353.638 16 (13)	0.077 189 89 (62)	5.172 (73)	7.77 (30)	-7.20 (32)	4.90
$(\nu_1 + \nu_7)^{1e}$	2 425.807 94 (10)	0.077 277 99 (29)	9.74 (19)	0.295 (33)		4.45
$(\nu_1 + \nu_7)^{1f}$	2 425.807 91 (15)	0.077 449 58 (40)	12.69 (27)	0.626 (50)		5.49
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e}$	2 505.194 595 (78)	0.077 718 703 (73)	-1.110 (13)			3.70
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e}$	2 502.766 89 (22)	0.077 767 88 (54)	18.26 (28)	0.772 (41)		7.86
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f}$	2 502.767 41 (25)	0.077 766 95 (62)	8.85 (35)	0.486 (54)		8.97
(ν_2)	2 192.462 07 (11)	0.076 873 81 (77)	15.8 (12)	10.09 (54)		4.79
$(\nu_2 + \nu_7)^{1e}$	2 273.416 46 (92)	0.077 237 1 (11)	10.88 (43)	0.616 (50)		5.07
$(\nu_2 + \nu_7)^{1f}$	2 273.419 1 (10)	0.077 378 5 (13)	11.77 (53)	0.738 (65)		4.50
$(\nu_2 + 2\nu_7)^{0e}$	2 362.979 331 (82)	0.077 341 2 (14)	-52.3 (59)	-70.1 (86)	50.0 (40)	2.54

aussagekräftig. Ein Vergleich der Abbildungen 5.31 bis 5.34 verdeutlicht, daß die Liniendichte, d. h. die Anzahl der Linien pro cm⁻¹, ab rund 2350 cm⁻¹ doch deutlich zurückgeht, was man schon anhand der Abbildung 5.5 erahnen kann.

Die CN-Fundamentalbande ν_1 konnte wie bereits erwähnt ebenfalls anhand des Molekularstrahl-spektrums relativ einfach zugeordnet werden. Die Abbildungen 5.31 und 5.32 zeigen aber auch, daß aufgrund des sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum, ebenfalls Rotations-Vibrations-Übergänge bei sehr niedrigen J -Werten zu sehen sind. So kann man sowohl im P- wie auch im R-Zweig die Übergänge P(2) und R(1) von $(\nu_1) - (GS)$ erkennen. Ebenfalls mißlang der Versuch, effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] an die erhaltenen Übergänge anzupassen. Der Fit ergab physikalisch nicht sinnvolle Werte für die Zentrifugalverzerrungskonstanten beider Kombinationszustände, so daß wiederum Reihenentwicklungskonstanten angepaßt werden mußten. Offensichtlich wird dieses Resonanzpaar durch weitere unbekannte Resonanzpartner gestört. Die Werte der angepaßten Konstanten sind in der Tabelle 5.17 aufgeführt.

Auch die weiteren Kombinations-Zustände der CN-Streckschwingung, $(\nu_1 + \nu_7)$ und $(\nu_1 + 2\nu_7)$, weisen erhebliche Störungen durch unbekannte Resonanzpartner auf. Es wurden wiederum Reihenentwicklungskonstante für die dazugehörigen Subzustände ermittelt. Ein Vergleich der Reihenentwicklungskonstanten der ν_1 - und ν_2 -Kombinationszustände zeigt, daß beide Streckschwingungen einen unterschiedlichen Einfluß auf das Knickschwingungspotential der niedrigstliegenden Knickschwingung ν_7 besitzen. Die NC-Streckschwingung ν_2 hat offensichtlich kaum einen Einfluß, da sich die Termwerte des ν_2 -Systems einigermaßen zufriedenstellend durch Addition der entsprechenden ν_7 -Termwerte reproduzieren lassen. Wie anhand der Abbildung 5.35 zu erkennen ist, nimmt die Energiedifferenz der l_7 -Subzustände von 1.51 cm⁻¹ im unteren Zustand auf 2.43 cm⁻¹ im oberen Kombinationszustand zu. Offensichtlich führt eine Anregung der CN-Streckschwingung ν_1 zu einem anharmonischeren ν_7 -Knickschwingungspotential.

Das Vorhandensein der relativ intensitätsstarken CN-Streckschwingungs-Übergänge spiegelt sich in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum durch zahlreiche Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ in die Kombinationszustände $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\}$ wider. So existiert in diesem Spektrum zwischen 2400 cm⁻¹ und 2435 cm⁻¹ eine Reihe von sehr schwachen Banden, die prominente Q-Zweige aufweisen. In der Abbildung 5.36 sind diese dargestellt. Es handelt sich um Oberton-Übergänge mit $\Delta v_1 = \Delta v_7 = 1, \Delta l = \pm 1$. In der Tabelle 5.18 sind die bisher ermittelten Bandenzentren dieser Übergänge den entsprechenden Bandenzentren der reinen

Tabelle 5.18 Zentren der zugeordneten ν_1 -Subbanden im Vergleich zu den von LICHAU [1] ermittelten ν_7 -Subbandenzentren von NCCNO.

Subbande	Zentrum	Subbande	Zentrum
$(\nu_1 + \nu_7)^{1e} - (GS)$	2 425.808 cm^{-1}	$(\nu_7)^{1e,f} - (GS)$	80.445 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$	2 424.671 cm^{-1}	$(2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e}$	85.670 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2e} - (\nu_1)^{1e}$	} 2 422.243 cm^{-1}	$(2\nu_7)^{2e} - (\nu_1)^{1e}$	} 83.845 cm^{-1}
$(\nu_1 + 2\nu_7)^{2f} - (\nu_1)^{1f}$		$(2\nu_7)^{2f} - (\nu_7)^{1f}$	
		$(3\nu_7)^{1e} - (2\nu_7)^{0e}$	87.840 cm^{-1}
		$(3\nu_7)^{3e} - (2\nu_7)^{2e}$	} 86.805 cm^{-1}
		$(3\nu_7)^{3f} - (2\nu_7)^{2f}$	

ν_7 -Übergänge [1] gegenüber gestellt. Auffallend ist der entgegengesetzte Verlauf der Termwerte. Während bei den reinen ν_7 -Übergängen das Bandenzentrum der $(2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$ -Subbanden mit $+5.12 \text{ cm}^{-1}$ deutlich oberhalb der $(\nu_7)^{1e,f} - (GS)$ -Subbanden liegt, kehrt sich dieser Verlauf bei den im Rahmen dieser Arbeit zugeordneten Übergängen $(\nu_1 + 2\nu_7)^{0e} - (\nu_7)^{1e,f}$ um. Verantwortlich hierfür ist zum einen die Störung der Schwingungszustände durch Resonanzen, zum anderen der Einfluß der Streckschwingung auf das ν_7 -Knickschwingungspotential.

In dem in der Abbildung 5.36 dargestellten Spektrum treten weitere Q-Zweige im Bereich von 2 405 bis 2 420 cm^{-1} hervor, die von weiteren Oberton-Übergängen herrühren und aus zeitlichen Gründen noch nicht analysiert werden konnten.

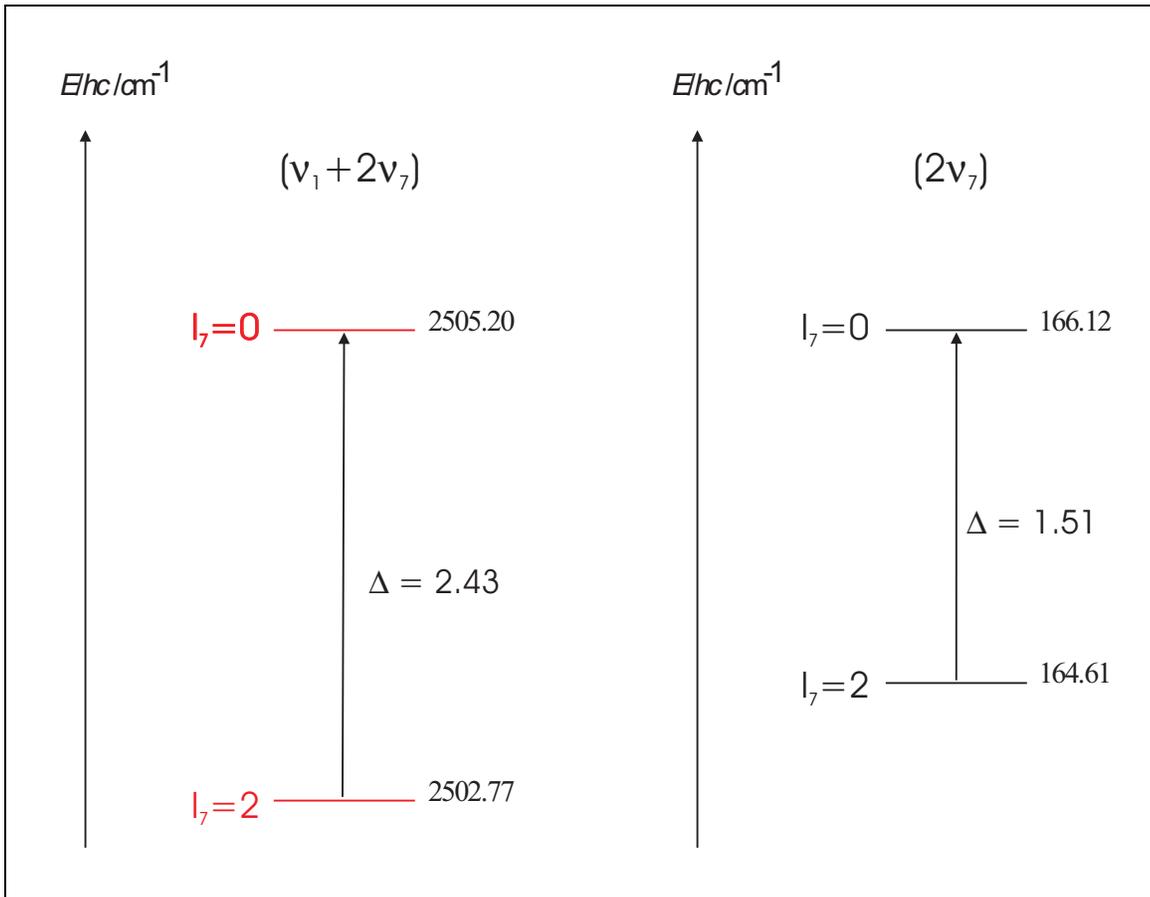


Abbildung 5.35 Energiedifferenzen der $l_7 = 2/l_7 = 0$ -Niveaus der Schwingungszustände $(\nu_1 + 2\nu_7)$ und $(2\nu_7)$ des NCCNO-Moleküls.

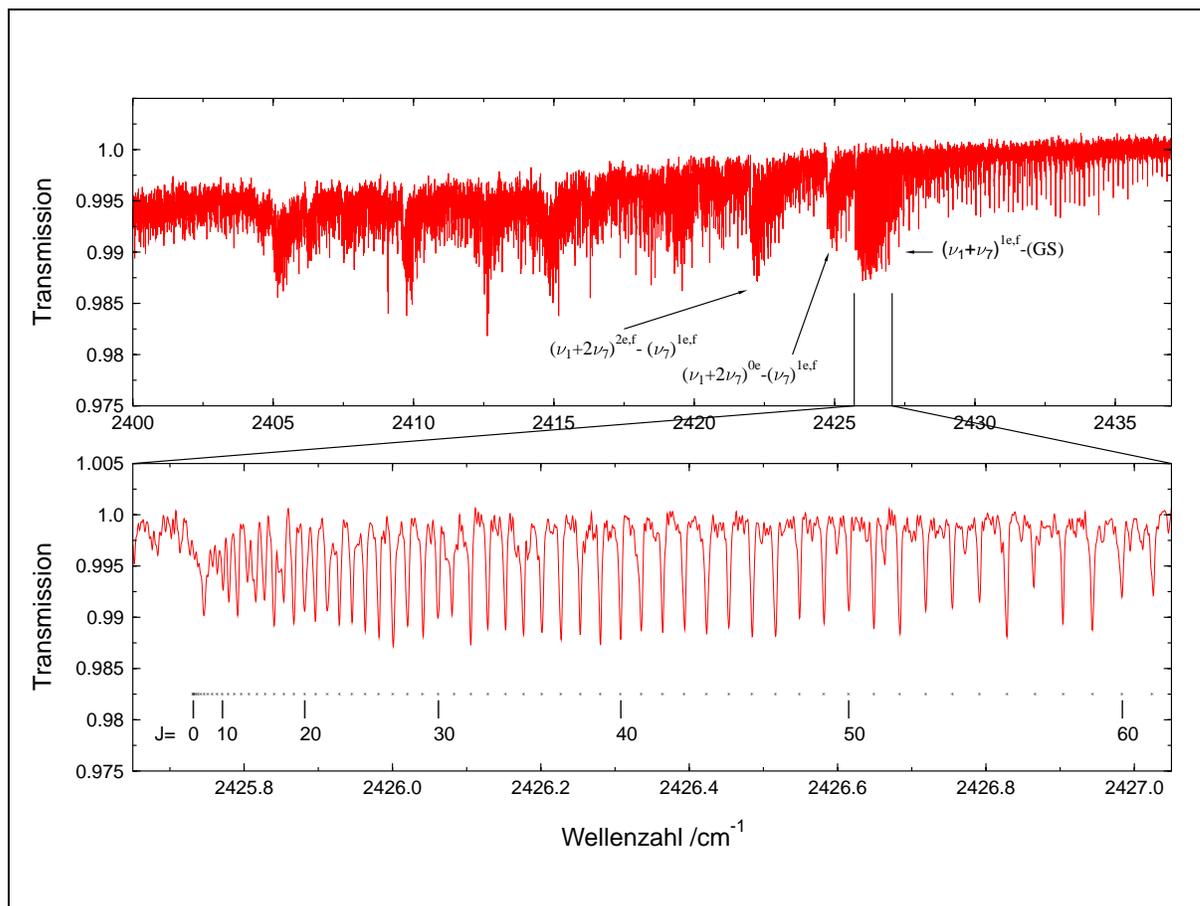


Abbildung 5.36 Ausschnitt aus dem bei Raumtemperatur erhaltenen Spektrum von NCCNO. Abgebildet sind die Banden der Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$ mit $\Delta l_7 = \pm 1$ von NCCNO.

5.9 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das MIR-Spektrum von NCCNO zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} mittels hochauflösender FTIR-Spektroskopie aufgenommen. Die erstmalige spektroskopische Charakterisierung eines Molekülstrahles des semi-stabilen Cyanofulminats erlaubte die Zuordnung der Fundamentalübergänge der CN-Streckschwingung ν_1 , der NC-Streckschwingung ν_2 und der NO-Streckschwingung ν_3 und komplettiert das bis dato gewonnene Bild über die Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls, welche zusammenfassend in der Abbildung 5.37 dargestellt sind. Rotations-Vibrations-Übergänge in Kombinationszustände dieser Streckschwingungen mit der einfach und zweifach angeregten CCN-Knickschwingung ν_7 konnten ebenfalls zugeordnet werden. Weiterhin konnte die Störung dieser Schwingungszustände durch *Fermi*-Typ-Resonanzen mit den Kombinationszuständen $(2\nu_4 + \nu_7)$ und $(2\nu_4 + 2\nu_7)$ aufgezeigt werden und für das Resonanzpaar $(\nu_3 + \nu_7)/(2\nu_4 + \nu_7)$ effektive spektroskopische Konstanten nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [9] angepaßt werden. Das dabei ermittelte *Fermi*-Typ Matrixelement wurde zu $7.003(82)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Aufgrund der hohen Zustandsdichte zwischen 1400 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} , in diesem Termwertebereich existieren rund 2900 Zustände, sind praktisch sämtliche Schwingungszustände mehr oder weniger stark durch verschiedene Resonanzpartner gestört, so daß für die Subzustände Reihenentwicklungskonstanten angepaßt wurden. Die zugeordneten Linien samt den Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Linienpositionen befinden sich im Anhang D.

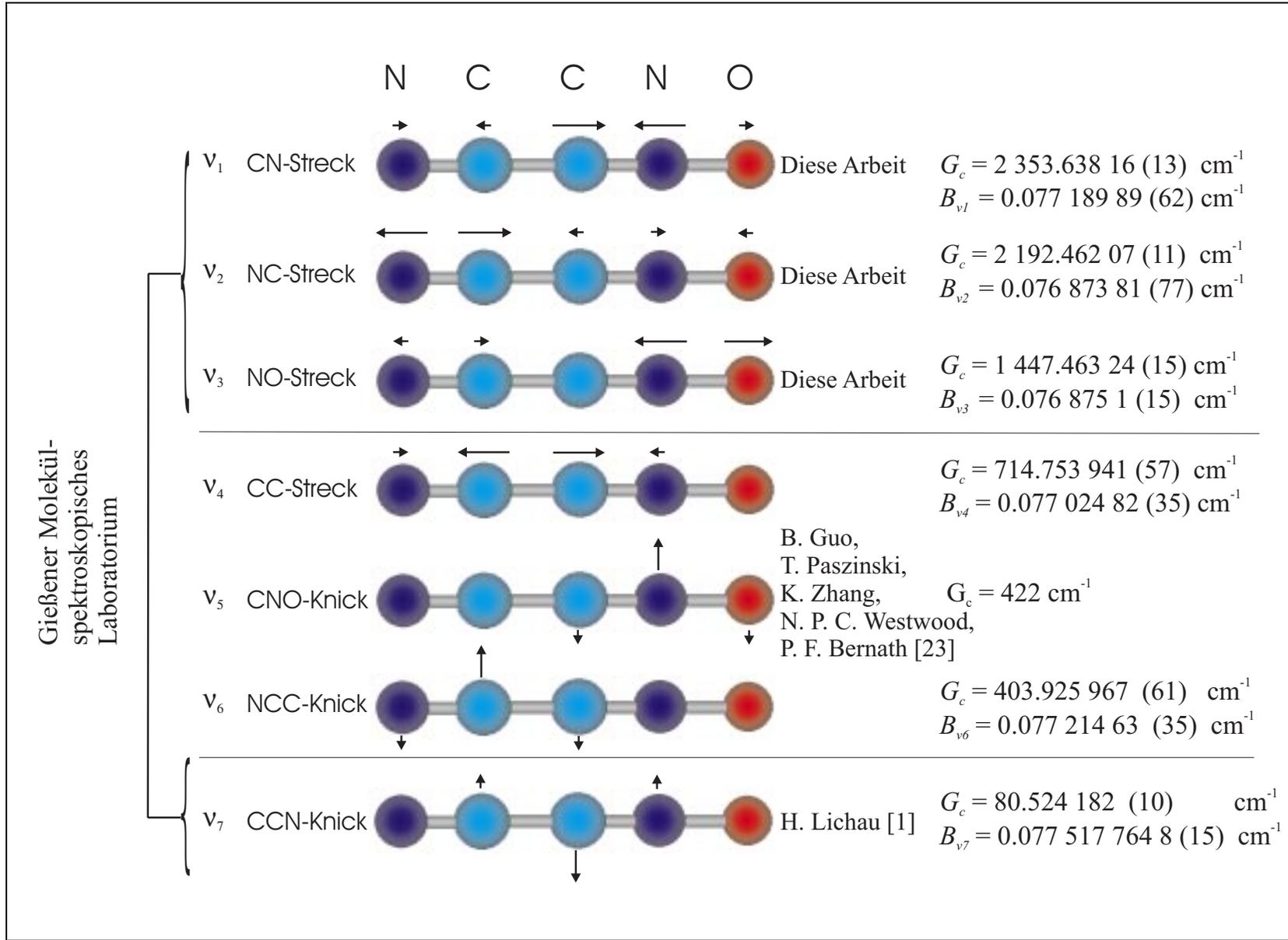


Abbildung 5.37 Die Normalschwingungen des NCCNO-Moleküls zusammen mit den G_c -Werten und den dazugehörigen Rotationskonstanten .

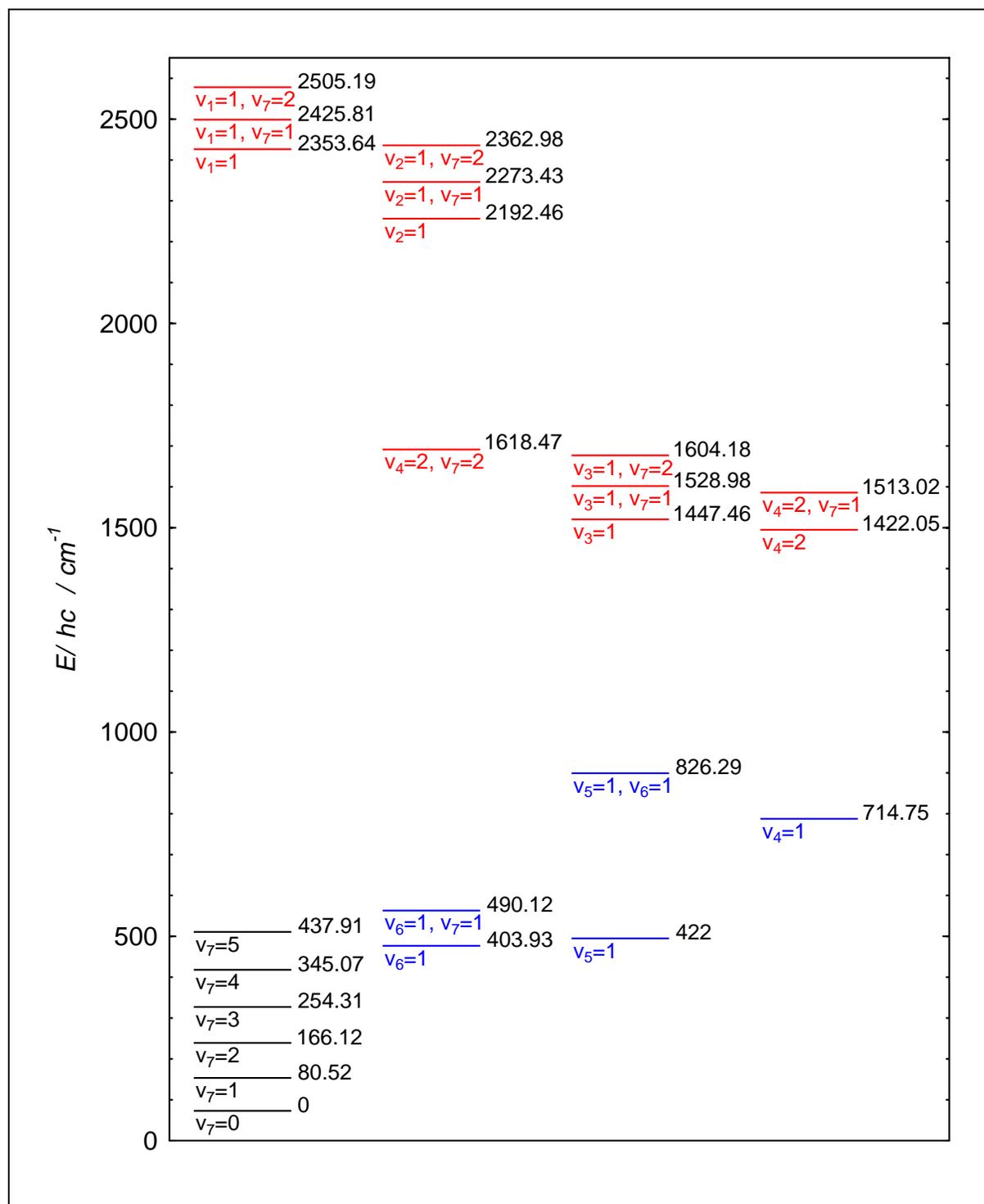


Abbildung 5.38 Das zur Zeit bekannte Vibrationstermschema des NCCNO-Moleküls. Schwarz gezeichnet sind die von LICHAU [1], blau die von GUO *et al.* [23] ermittelten Schwingungszustände. Rot dargestellt sind die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Schwingungszustände von NCCNO.

In der Abbildung 5.38 ist abschließend das bis zum jetzigen Zeitpunkt bekannte Vibrationstermschema des NCCNO-Moleküls dargestellt. Schwarz dargestellt sind die von LICHAU [1] ermittelten Vibrationsniveaus, blau die von GUO *et al.* [23] und rot die im Rahmen dieser Arbeit analysierten, insgesamt 12 Vibrationsniveaus. Rund 2 500 Rotations-Vibrations-Übergänge konnten

bisher zugeordnet werden; dies entspricht ungefähr 10% der insgesamt gefundenen Übergänge.

Die Analyse weiterer Oberton-Übergänge $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\} - (n\nu_7)$, mit $\Delta l_7 = \pm 1$, die im Bereich zwischen 2400 und 2430 cm^{-1} liegen und intensive Q-Zweige aufweisen, ermöglicht unter Umständen die Zuordnung und Charakterisierung höherer $\{\nu_1 + (n + 1)\nu_7\}$ -Kombinationszustände. Denkbar wären beispielsweise neue Messungen in der 3 m-Absorptionszelle des Gießener Labors mit wesentlich höherem Druck-Weglänge-Produkt.

Nichtsdestotrotz wird es bei zukünftigen Arbeiten unerlässlich sein, einerseits Spektren der Resonanzpartner der verschiedenen Streckschwingungszustände und Streckschwingungs-Kombinationszustände zu erhalten, um die komplizierten Resonanzsystem analysieren zu können. Erforderlich wären somit zunächst neue FTIR-Messungen im Bereich zwischen 400 und 1000 cm^{-1} . Andererseits werden wiederum nur aufwendigere theoretische Verfahren physikalisch interpretierbare Ergebnisse der komplizierten Wechselwirkungsverhältnisse liefern.

5.10 Literaturverzeichnis

- [1] H. LICHAU, **Spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von kovalenten Fulminaten und Heterokumulenen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [2] P. JENSEN, **Theoretische Chemie IV - Theoretische Spektroskopie**, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal (1995).
- [3] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [4] D. PAPOUŠEK AND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational/Rotational Spectra**, Academia, Prague (1982).
- [5] I. MILLS, T. CVITĀS, K. HOMANN, N. KALLAY, K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
- [6] J. K. G. WATSON, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules**, *Mol. Phys.* **19**, 465–487 (1970).
- [7] M. GOLDSMITH, G. AMAT, AND H. H. NIELSEN, **Higher Order Rotations-Vibration Energies of Polyatomic Molecules**, *J. Chem. Phys.* **24**, 1178–1182 (1956).
- [8] T. OKA, **Vibration-Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A_1 and A_2 Levels**, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410–5426 (1967).
- [9] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [10] E. FERMI, **Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds**, *Z. Physik* **71**, 250–259 (1931).
- [11] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik**, Band XXXVII/1, Springer-Verlag, Berlin (1959).
- [12] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K. -P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS, AND R. N. ZARE, **The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500–503 (1975).
- [13] P. JENSEN, **Ab Initio Molekülorbitaltheorie**, 5. Auflage, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1993).
- [14] A. D. BECKE, **Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour**, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).

- [15] C. LEE, W. YANG, AND R. G. PARR, **Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density**, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [16] G. E. SCUSERIA AND T. J. LEE, **Comparison of Coupled-Cluster Methods which include the Effects of Connected Triple Excitations**, *J. Chem. Phys.* **93**, 5851–5855 (1990).
- [17] T. H. DUNNING (JR.), **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen**, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [18] C. GRUNDMANN AND H. D. FROMMELD, **Nitrile Oxides. VIII. Cyanogen-N-Oxide**, *J. Org. Chem.* **31**, 4235–4237 (1966).
- [19] M. CHRISTL AND R. HUISGEN, **Alte und neue Cycloadditionen der Nitriloxide**, *Tetrahedron Lett.* **50**, 5209–5213 (1968).
- [20] G. MAIER AND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [21] 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).
- [22] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).
- [26] 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).
- [27] A. G. MAKI AND J. S. WELLS, **Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne Frequency Measurements**, Band 821 der *NIST Special Publications*, United States Department of Commerce, Washington D.C. (1991)
- [28] G. CH. MELLAU, **persönliche Mitteilung**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).
- [29] F. STROH, **Cyanisocyan, CNCN: Identifikation und Charakterisierung einer neuen Spezies mittels hochauflösender Mikrowellen- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1991).
- [30] F. W. LOOMIS AND R. W. WOOD, **The Rotational Structure of the Blue-Green Bands of Na–2**, *Phys. Rev.* **32**, 223–236 (1928).
- [31] S. ALBERT, **Netzwerke von Resonanzsystemen in den Spektren eines quasilinearen Moleküls**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1995).
- [32] J. K. HOLLAND, D. LAWRENCE, AND I. MILLS, **Perturbations in the Infrared Spectrum of Monofluoroacetylene, and Their Relationship to Intramolecular Vibrational Energy Redistribution**, *J. Mol. Spectrosc.* **151**, 369–377 (1992).
- [33] M. JUNG, **persönliche Mitteilung**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1999).

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