

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an SCF₂, SeCF₂, D₂Se und HDSe

DISSERTATION

zum Erlangen des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich 9, Naturwissenschaften II,

der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von

Wolfgang Jerzembeck

aus Neuss

Wuppertal 1999

Gutachter: Prof. Dr. H. Bürger

Prof. Dr. P. Jensen

Eingereicht am: 28.06.1999

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1994 bis Juni 1999 im Fachbereich Naturwissenschaften II, Fach Anorganische Chemie, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bürger.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bürger für die Anregung zu dieser Arbeit, für das stete Interesse sowie für die vielfältige Unterstützung.

Frau Dr. I. Merke (Aachen) und Herrn Dr. P. Drean (Lille) danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme von Mikrowellen- und Millimeterwellenspektren von SeCF_2 .

Herrn Dr. J.-M. Flaud (Paris) danke ich für die hilfreiche und konstruktive Zusammenarbeit bei der Analyse der Spektren von SCF_2 , D_2Se und HDSe .

Ferner bedanke ich mich bei Herrn F. Lücker und Herrn H. Ruland für die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren, Frau M. Litz für die graphische Aufbereitung der IR-Spektren, Herrn Prof. Dr. R. Eujen für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. P. Jensen für Hinweise zu Kapitel 2 der Arbeit, den Mitarbeitern des Faches Anorganische Chemie für ihre Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und Regina für ihre Geduld.

Schließlich gilt mein Dank Herrn Prof. O. I. Baskakov, Herrn Dr. J. Demaison, Herrn Prof. L. Fusina, Herrn Prof. L. Halonen und Herrn Prof. O. N. Ulenikov für ihr Interesse an den experimentellen Ergebnissen.

Abstract

This thesis reports on the synthesis, high resolution FTIR spectra and the rovibrational analysis of some 3 - 6 atom molecules.

High resolution FTIR spectra of SCF_2 in the region of the six fundamentals (resolution $\Delta\sigma = 2.5 - 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) have been recorded and analysed. Rovibrational constants of the unperturbed bands $\nu_2^0 = 789.535 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3^0 = 526.697 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5^0 = 419.546 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_6^0 = 623.187 \text{ cm}^{-1}$ were determined with high accuracy ($\sigma(\text{fit}) \cong 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Ground state constants of the isotopic species $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ were improved by means of ground state combination differences (GSCD) obtained from the ν_4 band. The two fundamentals above 1000 cm^{-1} , $\nu_{1,\text{eff}} = 1366.712 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{4,\text{eff}} = 1190.084 \text{ cm}^{-1}$, are involved in strong anharmonic (Fermi) resonances with the combination bands $\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_3 + 2\nu_5$, $\nu_2 + \nu_5$, respectively. Effective and deperturbed rovibrational parameters of all five bands were determined with high significance. Equilibrium rotational constants A_e , B_e , C_e of $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ were derived from improved ground state parameters and vibrational corrections.

Monoisotopic $^{80}\text{SeCF}_2$ has been prepared, and high resolution FTIR spectra ($\Delta\sigma = 2.5 - 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) of the ν_3 band ($\nu_0 = 431.053 \text{ cm}^{-1}$) and the ν_4 band ($\nu_0 = 1208.790 \text{ cm}^{-1}$) have been recorded. The formerly unknown rotational parameters were determined by GSCD for $^{80}\text{SeCF}_2$. These guided a search for pure rotational transitions of $^M\text{SeCF}_2$ in the MW region (5 - 26 GHz; $M = 76, 77, 78, 80, 82$) and MMW region (152 - 240 GHz; $M = 78, 80$). Ground state constants up to quartic terms of the five isotopic species were determined. Parameters of the $\nu_3 = 1$ and $\nu_4 = 1$ excited states of $^{80}\text{SeCF}_2$ were also determined. Standard deviations of the fits, $\sigma \cong 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, proved that both states are unperturbed. Using *ab initio* calculations and results of an electron diffraction study effective (r_0), average (r_z) and equilibrium structural parameters were determined.

High resolution spectra of natural and ^{80}Se monoisotopic HDSe and D_2Se have been recorded between 600 and 4000 cm^{-1} with $\Delta\sigma$ ca. $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ground state constants of HD^MSe and D_2^MSe ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) up to octic terms were determined by GSCD obtained from the rotational analyses of the fundamentals ν_1 , ν_2 , ν_3 . Ground state constants of HD^{80}Se and D_2^{80}Se obtained from the analyses of the ^{80}Se monoisotopic spectra and determined with high accuracy were transferred to the less abundant Se species. Using these ground state constants, excited state parameters for $\nu_2 = 1$ of HD^MSe ($\nu_0 = 900.43820 \text{ cm}^{-1}$) and D_2^MSe ($\nu_0 = 741.67503 \text{ cm}^{-1}$) were determined, $\sigma(\text{fit}) \cong 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Some centrifugal distortion terms of the less abundant Se species were constrained to those of the ^{80}Se species.

Spectra of $^{120}\text{SnD}_4$ prepared in two steps from monoisotopic ^{120}Sn have been recorded in the stretching fundamentals as well as the first and second overtone regions. Rovibrational analyses of the spectra indicated local mode behaviour of SnD_4 , as was found in SnH_4 .

The sample contained in a small amount (3 - 5%) $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$. The high resolution spectrum of the latter was investigated in the region of the ν_5 band ($\nu_0 = 646.897 \text{ cm}^{-1}$). The analyses were performed using the Lobodenko model of unitary equivalent reductions of the Hamiltonian.

The rotation spectrum in the vibrational ground state and spectra in the region of the four fundamentals of SbD_3 and AsD_3 (prepared from SbCl_3 or AsCl_3 and LiAlD_4) were recorded with $\Delta\sigma$ $2.3 - 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The analyses of the pure rotational spectra were completed and further analyses are in progress.

An accurate structure of H_3SiCN prepared in four steps from $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ was determined from FTMW and MMW data of H_3SiCN and its isotopic species (^{29}Si , ^{30}Si , ^{13}C , ^{15}N , d_1 , d_2 , d_3) employing results of *ab initio* calculations. The dipole moment of H_3SiCN was determined, too. Ground state parameters as well as the observed pure rotational transitions in the $\nu_8 = 1$ state were used for the ongoing analysis of this band.

High resolution FTIR spectra of *trans*- HCOOD and *trans*- DCOOD have been recorded in the region between 400 and 2100 cm^{-1} ($\Delta\sigma = 2.5 - 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). A rovibrational analysis of the Coriolis-coupled ν_7 and ν_9 bands was performed by Prof. Baskakov.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Themenstellung	2
2	Meßmethode und theoretische Aspekte von asymmetrischen Kreiselmolekülen	4
2.1	Das Fourier-Transform-Spektrometer	4
2.1.1	Allgemeines	4
2.1.2	Aufbau und Funktionsweise des FTIR-Spektrometers	4
2.2	Theoretische Aspekte von asymmetrischen Kreiseln	6
2.2.1	Allgemeines	6
2.2.2	Einordnung der Moleküle in die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie	8
2.2.3	Repräsentation von asymmetrischen Kreiselmolekülen	9
2.2.4	Bezeichnung der Rotationsniveaus	9
2.2.5	Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus	10
2.2.6	Kernspinstatistik	11
2.2.7	Intensitäten und Auswahlregeln bei asymmetrischen Kreiseln	12
2.2.8	Energien der Schwingungs- und Rotationsniveaus	13
2.2.9	Bestimmung der Rotationsparameter des Schwingungsgrundzustandes	16
2.2.10	Resonanzen	17
3	Infrarotspektroskopische Untersuchungen am SCF₂	18
3.1	Einleitung	18
3.2	Synthese von SCF ₂	19
3.3	Messungen	21
3.4	Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren	22
3.4.1	Allgemeines	22
3.4.2	Beschreibung der A ₁ -Schwingungen ν_3 , ν_2 , $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$	23
3.4.3	Beschreibung der B ₁ -Schwingungen ν_5 , ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$	29
3.4.4	Beschreibung der B ₂ -Schwingung ν_6	34
3.5	Bestimmung der Rotationsparameter von SCF ₂	34
3.5.1	Grundzustand	35
3.5.2	Die angeregten Zustände unterhalb 900 cm ⁻¹ : ν_5 , ν_3 , ν_6 und ν_2	36
3.5.3	Rotationsschwingungsanalyse der anharmonischen Resonanz zwischen ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$	38

3.5.4	Rotationsschwingungsanalyse der anharmonischen Resonanz zwischen $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$	41
3.5.5	Bestimmung der Gleichgewichtsrotationsparameter von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$	45
3.6	Zusammenfassung und abschließende Diskussion der Ergebnisse	48
4	IR-, MW- und MMW-Untersuchungen und Strukturbestimmung von SeCF_2	50
4.1	Einleitung	50
4.2	Synthese von SeCF_2 und $^{80}\text{SeCF}_2$	51
4.2.1	Bisher bekannte Synthesen von SeCF_2	51
4.2.2	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	53
4.2.3	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Me}_3\text{SnSeCF}_3$	60
4.2.4	Darstellung und Charakterisierung von SeCF_2	64
4.2.5	Arbeitsvorschriften für die Darstellung von $^{80}\text{SeCF}_2$	65
4.3	Messungen	67
4.3.1	IR-Spektren	67
4.3.2	Mikrowellenspektren	68
4.3.3	Millimeterwellenspektren	69
4.4	Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren	69
4.4.1	Allgemeines	69
4.4.2	Die ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$	71
4.4.3	Die ν_3 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$	71
4.4.4	Die ν_1 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$	73
4.4.5	Beschreibung der Bandensysteme zwischen 680 und 1150 cm^{-1}	74
4.5	Bestimmung der Rotationsparameter	80
4.5.1	Grundzustand von SeCF_2	80
4.5.2	Rotationsschwingungsanalyse der ν_3 - und ν_4 -Bande	86
4.6	Bestimmung der Struktur von SeCF_2	87
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick auf zukünftige Studien	90
5	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an D_2Se und HDSe	92
5.1	Einleitung	92
5.2	Synthese von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se)	93
5.3	Messungen	96
5.4	Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren	97
5.4.1	Allgemeines	97
5.4.2	Beschreibung der ν_2 -Banden von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se)	98

5.5	Bestimmung der Rotationsparameter des Grundzustandes und ($v_2 = 1$)-Zustandes von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$)	103
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	109
6	Spektroskopische Untersuchungen an $^{120}\text{SnD}_4$, $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$, AsD_3, SbD_3, $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) und DCO_2D bzw. HCO_2D	111
6.1	Einleitung	111
6.2	Synthese der untersuchten Moleküle	114
6.2.1	Synthese von AsD_3 , SbD_3 und $^{120}\text{SnD}_4$	114
6.2.2	Synthese von Silylcyanid und seinen deuterierten Isotopomeren $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)	116
6.3	Messungen	119
6.3.1	Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von $^{120}\text{SnD}_4$ und der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$	119
6.3.2	Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von AsD_3 und SbD_3	120
6.3.3	Aufnahme von reinen Rotationsspektren im MW- und MMW-Bereich von $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)	121
6.3.4	Aufnahme von hochaufgelösten FTIR-Spektren im MIR-Bereich von $\text{trans-HCO}_2\text{D}$ und $\text{trans-DCO}_2\text{D}$	121
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	122
6.4.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen am $^{120}\text{SnD}_4$	122
6.4.2	Infrarotspektroskopische Untersuchungen am $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$	123
6.4.3	MW- und MMW-Untersuchungen an $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)	123
6.4.4	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an AsD_3 und SbD_3	123
6.4.5	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an $\text{trans-HCO}_2\text{D}$ und $\text{trans-DCO}_2\text{D}$	126
7	Zusammenfassung	127
8	Literaturverzeichnis	129
9	Anhang	135
A1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	135
A2	Verzeichnis der verwendeten Analysengeräte	136
B	Auszüge aus bisher erschienenen bzw. zum Druck angenommenen Veröffentlichungen	137
	Lebenslauf	144

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Repräsentation nach King, Cross und Hainer [9] (r^+ = rechtsgängig; l^+ = linksgängig)	9
Tab. 2.2	Darstellung der Rotationsniveaus in der Rotationsuntergruppe D_2	10
Tab. 2.3	Kernspinfaktoren der einzelnen Rotationsniveaus von Molekülen mit austauschbaren Kernen mit $I = 1/2$ (SCF_2 und $SeCF_2$) und $I = 1$ (D_2Se)	12
Tab. 2.4	Auswahlregeln der Rotationsschwingungsübergänge eines asymmetrischen Kreiselmoleküls	13
Tab. 3.1	Normalschwingungen von SCF_2 und $SeCF_2$ in cm^{-1} von Ref. [23]	18
Tab. 3.2	Schmelz-, Siedepunkte ($^{\circ}C$) und Dampfdruckkurven (Torr) von OCS und SCF_2	20
Tab. 3.3	Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten IR-Spektren von SCF_2	21
Tab. 3.4	Hamilton-Matrizen für die drei in anharmonischer Resonanz stehenden Banden ($\nu_1 = 1$), ($\nu_3 = 1$, $\nu_5 = 2$), ($\nu_2 = \nu_3 = 1$)	35
Tab. 3.5	Grundzustandsparameter in cm^{-1} von $^{32}S^{12}C^{19}F_2$, A Reduktion, I^+ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	36
Tab. 3.6	Rotationsparameter (cm^{-1}) der angeregten Zustände $\nu_5 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu_6 = 1$ und $\nu_2 = 1$ von SCF_2 , A Reduktion, I^+ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	37
Tab. 3.7	Rotationsparameter (cm^{-1}) des Grundzustandes sowie von $\nu_4 = 1$ und von $\nu_2 = 1$, $\nu_5 = 1$ von SCF_2 , A Reduktion, I^+ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	39
Tab. 3.8	Zusammenhang zwischen h_1^{anh} , entstörten Bandenzentren und Anharmonizitätskonstanten x_{25} (cm^{-1}) sowie Intensitätsverhältnis in dem Fermi-Paar $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$	40
Tab. 3.9	Beispiel einer ($\Delta K_a = \pm 4$)-Resonanz für das Bandensystem $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$	41
Tab. 3.10	Rotationsparameter (cm^{-1}) des Grundzustandes, der Zustände $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = \nu_3 = 1$ sowie $\nu_5 = 2$, $\nu_3 = 1$ von SCF_2 , A Reduktion, I^+ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	42
Tab. 3.11	Mischungskoeffizient für $J = 59$ des Bandensystems $\nu_2 + \nu_3 / \nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5$	44
Tab. 3.12	Zusammenfassung der Schwingungskorrekturen ($10^{-4} cm^{-1}$) aller analysierten Banden, Rotationskonstanten (cm^{-1}) und Trägheitsdefekte ($u\text{\AA}^2$) von $^{32}S^{12}CF_2$	46
Tab. 3.13	Ergebnisse der Inkrementberechnung ($\Delta\alpha^{A,B,C}$ in $10^{-4} cm^{-1}$ und $\Delta\delta\Delta$ in $u\text{\AA}^2$)	47
Tab. 4.1	Natürliche Häufigkeit der Selenisotopomere (%) nach Ref. [37]	50
Tab. 4.2	^{13}C -, ^{19}F - und ^{77}Se -NMR-Spektren von 1 und 5 in C_6D_6 (δ in ppm und J in Hz)	55
Tab. 4.3	a) Zuordnung der Molekülfragmente (mit I in %)	59
	b) Zuordnung der Molekülfragmente für den Molpeak M^+ (I in %)	60
Tab. 4.4	Frequenzen der niedrigaufgelösten IR-Spektren von 1 , Me_3SnH und 2 (cm^{-1})	62
Tab. 4.5	NMR-Daten von 2 in Toluol- D_8 bei $-20^{\circ}C$ und $Me_3SnTeCF_3$ in $CDCl_3$ [24] (δ in ppm und J in Hz)	63
Tab. 4.6	Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten IR-Spektren von $^{80}SeCF_2$	68

Tab. 4.7	Effektive Bandenzentren (ν_{eff}), effektive Anharmonizitätskonstanten ($x_{ij, \text{eff}}$), sowie Lage der heißen Banden ($\nu_i + \nu_5 - \nu_5$) und ($\nu_i + \nu_3 - \nu_3$) in cm^{-1}	75
Tab. 4.8	Relative Intensität I_{ν_i} (%) der heißen Bande	75
Tab. 4.9	Versuch einer Analyse der ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$; Rotationsparameter (cm^{-1}), A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	81
Tab. 4.10	Grundzustandsparameter (MHz) von SeCF_2 , A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	85
Tab. 4.11	Rotationsparameter in cm^{-1} der angeregten Zustände $\nu_3 = 1$ und $\nu_4 = 1$ von $^{80}\text{SeCF}_2$, A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	86
Tab. 4.12	Zentrifugaldehnungskoeffizienten (kHz), experimentell und aus dem harmonischen Kraftfeld berechnet	88
Tab. 4.13	Struktur von SeCF_2 (Abstände in Å, Winkel in °)	89
Tab. 4.14	Vergleich der r_e -Strukturen von XCY_2 -Molekülen ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; Y = \text{H}, \text{F}$) (Abstände in Å, Winkel in °)	89
Tab. 5.1	Bandenzentren der Normalschwingungen von H_2^{80}Se , HD^{80}Se und D_2^{80}Se (cm^{-1}) aus Ref. [75]	95
Tab. 5.2	Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von D_2Se , D_2^{80}Se , HDSe und HD^{80}Se	96
Tab. 5.3	Bereich der beobachteten K_a - und J -Werte im Grundzustand ($\nu = 0$) und im angeregten Zustand ($\nu_2 = 1$) für $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$ und $\text{HD}^{\text{M}}\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$)	103
Tab. 5.4	Grundzustandsparameter von $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$ (cm^{-1}); A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	105
Tab. 5.5	Grundzustandsparameter von $\text{HD}^{\text{M}}\text{Se}$ (cm^{-1}); A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	106
Tab. 5.6	Rotationsparameter (cm^{-1}) des angeregten Schwingungszustands $\nu_2 = 1$ von $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$; A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	107
Tab. 5.7	Rotationsparameter (cm^{-1}) des angeregten Schwingungszustands $\nu_2 = 1$ von $\text{HD}^{\text{M}}\text{Se}$; A Reduktion, I^{Γ} -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$	108
Tab. 6.1	Isotopie des Zinns aus Ref. [37]	111
Tab. 6.2	Frequenzen der Normalschwingungen (cm^{-1}) von HCO_2D und DCO_2D [104]	113
Tab. 6.3	Bandenzentren der Normalschwingungen (cm^{-1}), Schmelz- (Schmp.) und Siedepunkte (Sdp.) in °C von AsD_3 , SbD_3 und SnD_4	115
Tab. 6.4	Grundschiwingungen (cm^{-1}) von $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ und $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)	117
Tab. 6.5	Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von $^{120}\text{SnD}_4$ und $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$	119
Tab. 6.6	Experimentelle Meßbedingungen für die Spektrenaufnahme von AsD_3 und SbD_3	120
Tab. 6.7	Experimentelle Meßbedingungen für die Spektrenaufnahme von $\text{trans-HCO}_2\text{D}$ und $\text{trans-DCO}_2\text{D}$	122

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematischer Aufbau des IFS 120 HR Interferometers.	5
Abb. 2.2	Prinzip der GSCD.	16
Abb. 3.1	Schwingungsformen eines Moleküls des Typs XYZ ₂ [4.a)] angewendet auf SCF ₂ . Die angegebenen Wellenzahlen für die Grundschwingungen sind aus Tab. 3.1 entnommen.	22
Abb.3.2	Q-Zweig der ν_3 -Bande (A) und der ν_2 -Bande (B) von SCF ₂ . Die ν_3 -Bande wird von OCS-Linien der ν_3 -Deformationsschwingung überlagert, die durch einen Stern markiert sind.	24
Abb. 3.3	Die ν_3 -Bande von SCF ₂ . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger ^q R-Linien. Die mit einem Stern markierten Linien gehören zu OCS.	25
Abb. 3.4	Die ν_2 -Bande von SCF ₂ . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger ^q R-Linien.	26
Abb. 3.5	(A) Übersichtsspektrum der ($\nu_2 + \nu_3$)-Bande; (B) Übersichtsspektrum der ν_1 - und ($\nu_3 + 2\nu_5$)-Bande.	27
Abb. 3.6	(A) Q-Zweig der ($\nu_2 + \nu_3$)-Bande von SCF ₂ ; (B) Q-Zweig der ν_1 - und ($\nu_3 + 2\nu_5$)-Banden von SCF ₂ .	28
Abb. 3.7	Übersichtsspektrum der ν_4 - und ($\nu_2 + \nu_5$)-Banden von SCF ₂ .	30
Abb. 3.8	Die ν_5 -Bande von SCF ₂ . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger ^r Q-Zweige. Im Übersichtsspektrum wird die Bande von zahlreichen H ₂ O-Linien überlagert. Der Q-Zweig bei 396.7 cm ⁻¹ gehört zu CS ₂ .	31
Abb. 3.9	Ausschnitt aus dem Grenzbereich des Fermi-Dubletts $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ von SCF ₂ . (A) Simulation; (B) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger Übergänge der ($\nu_2 + \nu_5$)-Bande (oberhalb) und ν_4 -Bande (unterhalb).	32
Abb. 3.10	Die ν_6 -Bande von SCF ₂ . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger ^r R-Linien bzw. ^r Q-Zweige.	33
Abb. 3.11	Beispiel für eine ($\Delta K_a = \pm 2$)-Resonanz zwischen ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$. Dargestellt werden die Mischungskoeffizienten der oberen [J 30 K _c]-Niveaus der ν_4 -Bande und [J 28 K _c]-Niveaus des Kombinationstons.	41
Abb. 4.1	a) Produktkontrolle durch ¹⁹ F-NMR-Spektren. (oben) Ergebnis nach Route B aus Schema 4.2; (unten) Ergebnis nach Route A aus Schema 4.2. b) Produktkontrolle durch ¹³ C-NMR-Spektren. (oben) Ergebnis nach Route B aus Schema 4.2; (unten) Ergebnis nach Route A aus Schema 4.2.	54
Abb. 4.2	⁷⁷ Se-NMR-Spektren; (a) fluorgekoppeltes ⁷⁷ Se-NMR-Spektrum von 5 ; (b) fluorentkoppeltes ⁷⁷ Se-NMR-Spektrum von 1 .	56
Abb. 4.3	Fluorgekoppelte ¹³ C-NMR-Spektren von 1 und 5 .	57

Abb. 4.4	a) Massenspektrum von 1 .	59
	b) Molpeak M^+ von 1 ; (a) simuliert; (b) experimentell.	60
Abb. 4.5	Nachweis von 2 anhand von niedrigaufgelösten IR-Spektren; (a) IR-Spektrum von 1 (Edukt); (b) IR-Spektrum von Me_3SnH (Edukt); (c) IR-Spektrum von 2 (Produkt). (3 - 5 mbar in einer 20 cm Glasküvette mit KBr-Fenstern)	61
Abb. 4.6	IR-Spektrum von $SeCF_2$ (5 mbar in 20 cm Glasküvette mit KBr-Fenstern).	65
Abb. 4.7	Die ν_4 -Bande von $^{80}SeCF_2$. (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem P-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger PP-Linien.	70
Abb. 4.8	Die ν_3 -Bande von $^{80}SeCF_2$. (A) Übersichtsspektrum von $SeCF_2$; (B) Übersichtsspektrum von $^{80}SeCF_2$; (C) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (D) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger QR-Linien.	72
Abb. 4.9	Die ν_1 -Bande von $^{80}SeCF_2$ bei 1287.683 cm^{-1} ; (a) Übersichtsspektrum; (b) Detailspektrum des Q-Zweiges.	74
Abb. 4.10	Die $2\nu_5$ - und ν_2 -Banden von $^{80}SeCF_2$ bei 705 cm^{-1} ; (a) Übersichtsspektrum; (b) Detailspektrum des Q-Zweiges von $2\nu_5$; (c) Detailspektrum des Q-Zweiges von ν_2 . Die Spektren werden von CO_2 -Linien überlagert.	76
Abb. 4.11	Die $2\nu_3$ -Bande von $^{80}SeCF_2$ bei 862 cm^{-1} . Übersichtsspektrum (a); Detailspektrum aus dem Q-Zweig der heißen Bande $2\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$ (b1) und der kalten Bande von $2\nu_3$ bzw. der heißen Bande $3\nu_3 - \nu_3$ (b2).	77
Abb. 4.12	Die Bandensysteme von $^{80}SeCF_2$ im Bereich von $1100 - 1160\text{ cm}^{-1}$; Übersichtsspektrum (a); Detailspektrum des Q-Zweigs des Obertons $2\nu_6$ (b), des Kombinationstons $\nu_3 + 2\nu_5$ (c) und des Kombinationstons $\nu_2 + \nu_3$ (d).	79
Abb. 4.13	Rotationsschwingungsanalyse der ν_4 -Bande; Auftragung von $K_a'' = J''$ gegen die absoluten Wellenzahl (cm^{-1}) zur Ermittlung möglicher Bandenzentren (s. Text).	81
Abb. 4.14	Vergleich zwischen Simulationen (A - D) und experimentellem Spektrum (unten). Die Simulationen beruhen auf den ermittelten Rotationskonstanten von Tab. 4.9 .	83
Abb. 4.15	Der Rotationsübergang $3_{12} - 2_{11}$ von $^{80}SeCF_2$ (oben) und $^{77}SeCF_2$ (unten).	84
Abb. 4.16	Mesomere Grenzstrukturen von $SeCF_2$.	90
Abb. 5.1	IR-Übersichtsspektren der ν_2 -Bande von $D_2^{80}Se$ (a), $HD^{80}Se$ (b) und $HDSe$ (c).	95
Abb. 5.2	Darstellung von D_2Se (a) und $HDSe$ (b) im Hauptachsensystem.	98
Abb. 5.3	Ausschnitt des Spektrums der ν_2 -Bande von D_2Se in der Nähe des Bandenzentrums. (A) Experimentelles Spektrum von monoisotopem $D_2^{80}Se$ mit Zuordnung einiger PQ-Linien; (B) das Spektrum von natürlichem D_2Se ; (C) simuliertes Spektrum von D_2Se im gleichen Bereich. Für den $651 - 642$ -Übergang ist das Selenisotopenmuster angegeben.	99
Abb. 5.4	Ausschnitt aus dem Überlagerungsbereich von $D_2^{80}Se$ und $HD^{80}Se$. (A) Experimentelles Spektrum von $HD^{80}Se$ ($HD^{80}Se$ -Linien sind durch einen Stern markiert.); (B) experimentelles Spektrum von $D_2^{80}Se$ mit Zuordnung einiger intensitätsstarker Linien beider deuterierten Isotopomere.	100

Abb. 5.5	Ausschnitt des Spektrums der ν_2 -Bande von HDSe in der Nähe des Bandenzentrums. (A) Experimentelles Spektrum von monoisotopem HD^{80}Se mit Zuordnung einiger Übergänge (*); (B) das Spektrum von natürlichem D_2Se ; (C) simuliertes Spektrum von D_2Se im gleichen Bereich. Für den $(3_{12} - 3_{03})$ -Übergang ist das Selenisotopiemuster angegeben.	101
Abb. 5.6	Ausschnitte aus dem (A) experimentellen Spektrum von D_2^{80}Se , (B) experimentellen Spektrum von HD^{80}Se und (C) simulierten Spektrum von H_2^{80}Se , die mit den Parametern aus Ref. [67] erstellt wurden, mit Zuordnung zweier intensitätsstarker PP-Linien.	102
Abb. 6.1	$\delta(\text{DSiD})$ -, $\delta(\text{HSiD})$ - und $\delta(\text{HSiH})$ -Schwingungsbereich von H_3SiI (a), $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ (b) und $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ (c).	118
Abb. 6.2	Ausschnitt aus dem reinen Rotationsspektrum von AsD_3 .	124
Abb. 6.3	Ausschnitt aus der ν_4 -Bande von AsD_3 .	125
Schema 3.1:	Darstellung von SCF_2	20
Schema 4.1:	Bisherige Darstellungen von SeCF_2	52
Schema 4.2:	Darstellung von $\text{Se}_x(\text{CF}_3)_2$ ($x = 1, 2$)	53
Schema 4.3 :	Vollsynthese von $^{80}\text{SeCF}_2$	65
Schema 5.1:	Darstellung von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se)	94
Schema 6.1:	Synthese von AsD_3 , SbD_3 und $^{120}\text{SnD}_4$	114
Schema 6.2:	Darstellung von Silylcyanid	116

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Infrarot-Spektroskopie, die das klassische Fenster der elektromagnetischen Strahlung zwischen 400 bis 4000 cm^{-1} umfaßt, dient neben der NMR-Spektroskopie, der Massenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse als wichtige, gleichberechtigte, analytische Methode zur Konstitutionsaufklärung von Molekülen. Unabhängig von der Anzahl der Atome, vom Aggregatzustand oder von der Stabilität des betrachteten Moleküls lassen sich mit heutigen Meßmethoden relativ schnell charakteristische sowie funktionelle Gruppen im IR-Spektrum erkennen.

Die hochaufgelöste Rotations-Schwingungs-Spektroskopie, die mit kommerziellen Geräten eine maximale Auflösung bis zu 0.002 cm^{-1} erreichen kann, erweist sich als wertvolles Instrument zur Charakterisierung von kleinen, gasförmigen Molekülen, denen man die Attribute instabil, kurzlebig oder hochreaktiv zuschreiben kann. Die Bestimmung von Bindungslängen bzw. Bindungswinkeln im Schwingungsgrundzustand ist aus Schwingungs-Rotationsdaten eine der wichtigsten Anwendungen dieser Technik und gewinnt zusätzlich an Bedeutung, wenn das betrachtete Molekül ein kleines oder gar kein Dipolmoment besitzt. Denn dann sind die bei weitem genaueren Mikrowellen- oder Millimeterwellenmessungen schwer oder gar nicht durchzuführen. Strukturparameter lassen sich auch aus Elektronenbeugungsuntersuchungen ermitteln. Diese besitzen jedoch eine geringere Genauigkeit, da eine Mittelung über alle Schwingungszustände stattfindet.

Mit der hochaufgelösten Rotations-Schwingungs-Spektroskopie untersucht man primär angeregte Schwingungszustände, zu denen die Grundschnwingungen, Ober- und Kombinationstöne eines Moleküls gezählt werden. Dabei stellt es experimentell kein Problem dar, den oben vorgestellten, klassischen Infrarotbereich auf Wellenzahlen oberhalb von 4000 cm^{-1} auszudehnen. Durch die Analyse dieser Spektren ermittelt man Rotationskonstanten und Energien, die Parameter der Potentialfläche mehratomiger Moleküle im elektronischen Grundzustand darstellen. Darüber hinaus liefern Rotationsschwingungsanalysen wichtige Informationen über die Moleküldynamik, z. B. die Relaxationsprozesse angeregter Spezies. Das Minimum dieser Potentialfläche ist das nicht erreichbare, schwingungsfreie Gleichgewicht, dessen Rotationsparameter aus denen von Grundzustand und angeregten Zuständen bestimmt werden können. Die Kenntnis der Potentialfläche ermöglicht zuverlässige Aussagen

über chemische und physikalische Eigenschaften eines Moleküls, die auch durch quantenmechanische Berechnungen mehr oder weniger genau vorausgesagt werden können. Hierbei kommt es zur "Symbiose" zwischen Theorie und Experiment, indem die unabhängig voneinander bestimmten Ergebnisse miteinander verglichen werden. Der Theoretiker kann seine semiempirischen oder *ab initio* Berechnungen verfeinern und auf komplexere Probleme übertragen, die der Spektroskopiker wiederum für seine Zwecke nutzen kann. Der konstruktive Informationsaustausch zwischen Theorie und Praxis ist zwar noch auf kleine Moleküle mit weniger als 10 Atomen begrenzt, es ist aber zu erwarten, daß durch die fortschreitende Entwicklung der Computer die Kooperation zwischen Theorie und Praxis auch auf größere Molekülen ausgedehnt werden kann.

1.2 Themenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von kleinen Molekülen, die aus kommerziell erhältlichen Edukten zugänglich sind, und deren Charakterisierung durch hochaufgelöste FTIR-Spektren. Dabei sollten folgende Moleküle näher untersucht werden:

- (i) SCF_2 ,
- (ii) SeCF_2 ,
- (iii) HDSe bzw. D_2Se ,
- (iv) SnD_4 , SbD_3 , AsD_3 , H_3SiCN , trans-HCOOD und trans-DCOOD .

(i) Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Thiocarbonyldifluorid, SCF_2 , die im Rahmen der Diplomarbeit begonnen wurden, sollten durch die Rotationsschwingungsanalyse der sechs Grundschnwingungen komplettiert werden. Insbesondere sollten die in starker anharmonischer Resonanz stehenden Schwingungen oberhalb 1000 cm^{-1} erstmals analysiert sowie die Gleichgewichtsrotationsparameter des Hauptisotopomers $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ ermittelt werden.

(ii) Mit dem Ziel, die Struktur des kurzlebigen, reaktiven Selenocarbonyldifluorids, SeCF_2 , zu ermitteln, wurde ein Syntheseweg für SeCF_2 , ausgehend von elementarem Selen, entwickelt und auf die Darstellung von $^{80}\text{SeCF}_2$ optimiert. Für die erstmalige Bestimmung der Grundzustandsrotationskonstanten von $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) sollten neben der Aufnahme von hochaufgelösten FTIR-Spektren Messungen im Mikrowellen- und Millimeterwellenbereich durchgeführt werden.

(iii) Da Informationen über die Rotationskonstanten bzw. Rotationsschwingungsenergien der deuterierten Isotopomeren von Selenwasserstoff, HDSe und D₂Se, nur sehr spärlich sind, sollten natürliches sowie ⁸⁰Se monoisotopes HDSe und D₂Se synthetisiert werden. Aus der Vielzahl der aufzunehmenden Banden sollten stellvertretend die ν_2 -Banden von HD⁸⁰Se und HD^MSe (M = 76, 77, 78, 80, 82) ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Rotationsschwingungsanalyse sollten zur erstmaligen Bestimmung der Grundzustandsparameter von allen fünf Selenisotopomeren von HDSe Verwendung finden.

(iv) In einer Reihe von Kooperationsprojekten war es die wesentliche Aufgabe, speziell isotopierte Moleküle (D, ¹²⁰Sn) herzustellen und deren hochaufgelöste IR-Spektren aufzunehmen. Die Analyse dieser Spektren sollte im eigenen Arbeitskreis oder durch andere Arbeitsgruppen durchgeführt werden.

Im Rahmen der systematischen Untersuchung der Rotationsschwingungsspektren von Hydriden, die Kandidaten für Local-Mode-Verhalten sind, sollte ausgehend von monoisotopem ¹²⁰Sn ¹²⁰SnD₄ hergestellt und dessen Spektren im Bereich der (Sn-D)-Streckschwingung sowie des ersten und zweiten Obertons registriert werden.

Mit dem primären Ziel, die Rotationskonstanten des Grundzustandes sowie der angeregten Zustände im Bereich der vier Grundschnwingungen zu bestimmen, sollten AsD₃ und SbD₃ dargestellt und die reinen Rotationsspektren sowie die Spektren im Deformations- bzw. Streckschwingungsbereich beider Moleküle rotationsschwingungsspektroskopisch vermessen werden.

Für Messungen im Mikrowellen- bzw. Millimeterwellenbereich sollten Silylcyanid und seine deuterierten Isotopomere (D_nH_{3-n}SiCN (n = 0, 1, 2, 3)) hergestellt werden. Die Aufnahme von reinen Rotationsübergängen dieser Verbindungen hatte das Ziel, die Struktur bzw. das Dipolmoment von Silylcyanid zu ermitteln sowie Hilfestellung für zukünftige infrarotspektroskopische Untersuchungen zu leisten. Hierzu sollten hochaufgelöste IR-Spektren dieser Moleküle aufgenommen werden.

Die hochaufgelösten FTIR-Spektren von kommerziell erhältlichem trans-HCOOD und trans-DCOOD sollten im Bereich der Grundschnwingungen zwischen 400 und 2100 cm⁻¹ registriert werden. Mit den Analyse der beiden tiefstliegenden Schnwingungen ν_7 und ν_9 , die in starker Coriolis-Resonanz stehen, sollten zum einen der Grundzustand des jeweiligen Moleküls verbessert und zum anderen die Basis für weiterführende Rotationsschnwingungsanalysen vorbereitet werden.

2 Meßmethode und theoretische Aspekte von asymmetrischen Kreiselmolekülen

2.1 Das Fourier-Transform-Spektrometer

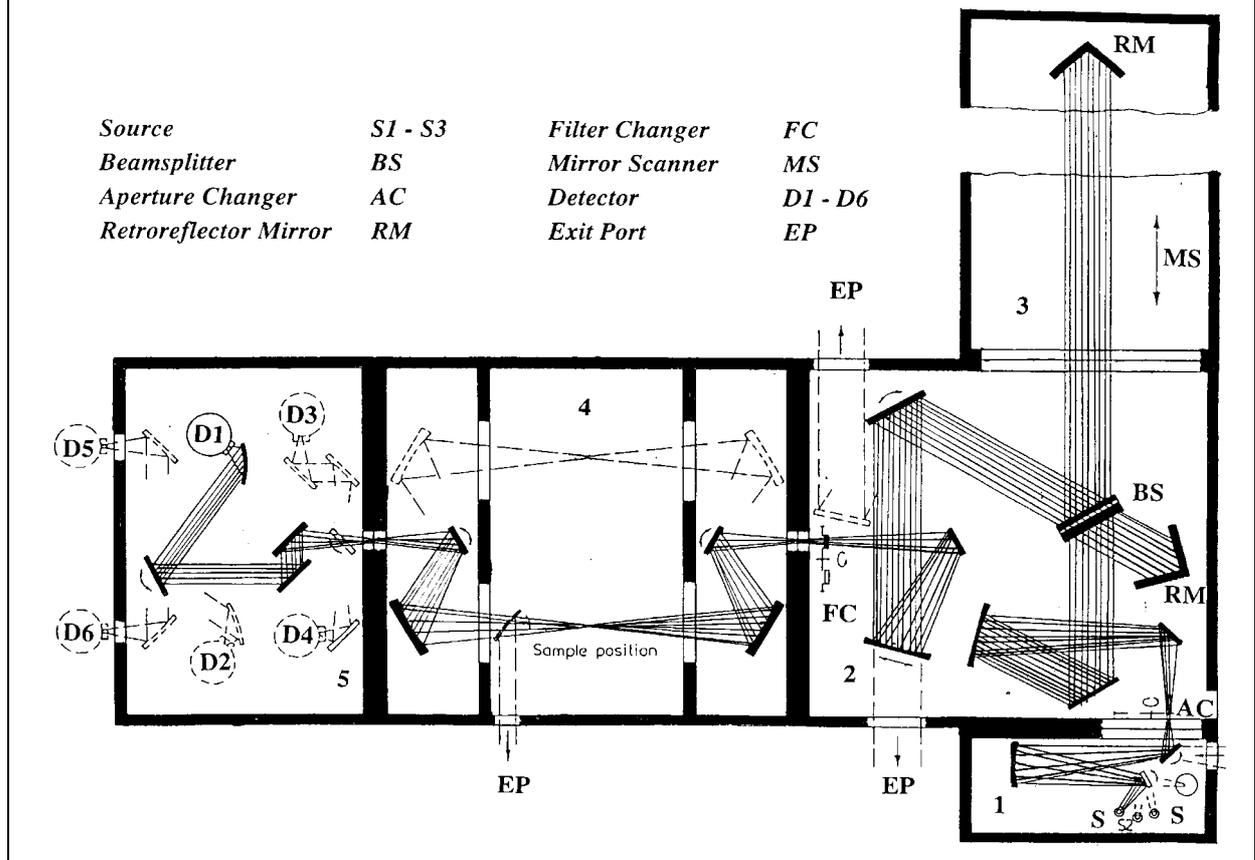
2.1.1 Allgemeines

Zur Aufnahme hochaufgelöster IR-Spektren gibt es eine Vielzahl von Methoden: Diodenlaser-Spektrometer, Laser-Seitenband-Spektrometer, Farbzentrenlaser, dispersive (Gitter-) Geräte und als häufigste Methode die Fourier-Transform-Spektroskopie. Alle in dieser Arbeit präsentierten hochaufgelösten FTIR-Spektren wurden mit dem Bruker IFS 120 HR Interferometer in Wuppertal aufgenommen, mit dem es allgemein möglich ist, Moleküle im Bereich zwischen 20 - 42000 cm^{-1} spektroskopisch zu untersuchen. Dieses Gerät erreicht eine maximale Auflösung von 0.002 cm^{-1} , was etwa der Dopplerbreite eines Moleküls mit $M = 100$ u bei Raumtemperatur und 2000 cm^{-1} entspricht. Die Aufnahme der Spektren kann in Absorption oder Emission erfolgen. In Absorption finden unter Einstrahlung von Licht einer bestimmten Wellenlänge Übergänge zwischen einem unteren (Grund-) Zustand und einem angeregten Zustand statt. Diese können reine Rotationsübergänge im FIR (Ferner Infra Rot) -Bereich zwischen 20 und ca. 350 cm^{-1} , Rotationsschwingungsübergänge im MIR (Mittlerer Infra Rot) -Bereich zwischen 350 und ca. 3000 cm^{-1} bzw. NIR (Naher Infra Rot) -Bereich zwischen 3000 und ca. 13000 cm^{-1} oder Elektronenübergänge zwischen ca. 13000 - 42000 cm^{-1} sein. Grundschnwingungen liegen im Bereich zwischen 200 und 4000 cm^{-1} . Unter Emission wird Strahlung beim Übergang in einem unteren (Grund-) Zustand abgegeben und detektiert, nachdem das Molekül vorher angeregt worden ist. In der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie beschränkt man sich auf den Spektralbereich zwischen 20 - 10000 cm^{-1} , in dem man entweder reine Rotationsspektren oder Rotationsschwingungsspektren von Grundschnwingungen sowie Ober- und Kombinationstönen aufnimmt. Auf Funktionsweise und Aufbau des FTIR-Spektrometers wird im folgenden Unterpunkt eingegangen.

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise des FTIR-Spektrometers [1]

Der Aufbau des FTIR-Spektrometers ist in Abb. 2.1 dargestellt. Wie in der Abbildung erkennbar ist das Spektrometer in unterschiedliche Kammern (Kammer 1 - 5) unterteilt. Alle Kammern sind miteinander verbunden und können separat oder zusammen vakuumdicht verschlossen und evakuiert werden. Kernstück des Spektrometers ist das auf Michelson

Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des IFS 120 HR Interferometers.



zurückgehende Interferometer [2] in Kammer 2. Ein von einer Infrarotquelle (*Source* = *S*) ausgesendeter, parallelisierter Lichtstrahl (Kammer 1) passiert eine Apertur (*Aperture Changer* = *AC*) und fällt in Kammer 2 auf den Strahlenteiler (*Beamsplitter* = *BS*), der in einem bestimmten Winkel angeordnet ist. Ein Teil des Strahls wird reflektiert und trifft auf den festen Spiegel (*Retroreflector Mirror* = *RM*) in Kammer 2, während der andere Teil des Strahls durchgelassen wird und auf den beweglichen Spiegel (*Retroreflector Mirror* = *RM*) in Kammer 3 fällt. Dieser bewegliche Spiegel ist auf einem Schlitten montiert, der sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit bewegt und je nach Ausmaßen der Kammer mehrere Meter zurücklegen kann. Von beiden Spiegeln wird der Strahl zum Strahlenteiler reflektiert. Dabei legt der Strahl des festen Spiegels den Weg $2L$ (L = Abstand Spiegel \leftrightarrow Strahlenteiler) und der des beweglichen Spiegels den Weg $2(L + l)$ zurück. Es lässt sich demzufolge ein Gangunterschied δ zwischen beiden Teilstrahlen definieren (Gl. 2.1).

$$\delta = 2(L + l) - 2L = 2l \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Beide Teilstrahlen interferieren nach Rekombination am Strahlenteiler. Konstruktive Interferenz ist dann gegeben, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahlten Wellenlänge λ ist ($2l = n\lambda$, mit $n = 0, 1, 2, \dots$) ist. Bei einem Gangunterschied

von $2l = (2n + 1) \lambda/2$ (mit $n = 0, 1, 2, \dots$) kommt es zu einer destruktiven Interferenz, d. h. einer minimalen Amplitude (Auslöschung). Der auf diese Weise modulierte Strahl gelangt durch Fokussierung in die Probenkammer (Kammer 4) und von dort in die Detektorkammer (Kammer 5). Der Detektor mißt die Intensität als Funktion des Gangunterschieds $I(\delta)$ (Gl. 2.2).

$$I(\delta) = \frac{1}{2} S(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)], \quad \text{mit } S(\tilde{\nu}) = \text{Spektrum} \quad \text{und} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Wellenzahl}) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Man erhält ein sogenanntes Interferogramm, das durch Fourier-Transformation (FT) (Gl. 2.3) in ein Spektrum der üblichen Form umgewandelt werden kann.

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{\delta=-\infty}^{\delta=+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \cong 2 \sum_i^N I(\delta_i) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta_i) \Delta\delta_i \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Messung kann durch geeignete Detektoren, Strahlungsquellen sowie die Verwendung optischer Frequenzfilter (*Filter Changer = FC*) für den jeweiligen Frequenzbereich optimiert werden. Das maximale Auflösungsvermögen eines Spektrometers, mit dem es möglich ist, zwei eng benachbarte Übergänge voneinander zu trennen, wird durch den maximalen Gangunterschied (engl.: MOPD = Maximal Optical Path Difference) wiedergegeben (Gl. 2.4).

$$\text{MOPD} = 2\delta_{\text{max}} = (\Delta\tilde{\nu})^{-1} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Bei einem maximalen Gangunterschied von 480 cm beträgt die maximale nominelle Auflösung 0.0021 cm^{-1} . Die reale Auflösung hängt darüber hinaus von der verwendeten Apodisierungsfunktion sowie stoffgebundenen Parametern wie Dopplerbreite und Druckverbreiterung ab. Das in Abb. 2.1 dargestellte Interferometer bietet zusätzlich die Möglichkeit, externe Messungen durchzuführen (*Exit Port = EP*). Dabei befinden sich Meßzelle und eine gesonderte Detektorkammer außerhalb der oben dargestellten Meßeinheit.

2.2 Theoretische Aspekte von asymmetrischen Kreiseln

2.2.1 Allgemeines

Die in dieser Arbeit bearbeiteten Moleküle SCF_2 , SeCF_2 , D_2Se und HDSe sind asymmetrische Kreiseln mit C_{2v} - oder niedrigerer Symmetrie (C_s). Asymmetrische Kreiseln

sind solche Moleküle, die über drei verschiedene Trägheitsmomente ($I_A \neq I_B \neq I_C$) bzw. Rotationskonstanten ($A \neq B \neq C$) verfügen. Im Arbeitskreis wurden früher zahlreiche Rotationsschwingungsanalysen an asymmetrischen Kreiselmolekülen durchgeführt [3], so daß Erfahrungen sowie Programme verfügbar waren. Man findet die theoretischen Grundlagen in Standardwerken bzw. der Primärliteratur [4]. Dennoch sollen in den folgenden Unterpunkten einige Begriffe aufgeführt und definiert werden, die in den späteren Diskussionen eine Rolle spielen.

Ein Molekül setzt sich aus N Kernen und n Elektronen zusammen, deren augenblickliche Position mittels kartesischer Koordinaten in einem raumfesten Koordinatensystem XYZ beschrieben wird. Kern- bzw. Elektronenbewegungen werden von energetischen Prozessen begleitet, und die Gesamtenergie eines Moleküls setzt sich aus der Summe von Elektronen- (E_{el}), Rotationsschwingungs- (E_{rotvib}) und Translationsenergie (E_{trans}) zusammen (Gl. 2.5).

$$E_{ges} = E_{el} + E_{rotvib} + E_{trans} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Aufgrund der Massendifferenz zwischen Elektronen und Kernen ist die Bewegung der Elektronen sehr viel schneller als die der Kerne. Nach Born und Oppenheimer [5] kann die Elektronenenergie von der Rotations- und Schwingungsenergie getrennt werden, und die Schrödingergleichung vereinfacht sich in der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie auf den Rotationsvibrationsanteil (Gl. 2.6).

$$H_{rotvib} \Psi_{rotvib} = E_{rotvib} \Psi_{rotvib} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Der Hamiltonoperator H_{rotvib} wurde erstmals von Darling und Dennison abgeleitet [6], ermöglicht aber keine exakte Lösung der Schrödingergleichung. Durch die Störungstheorie läßt sich der Hamiltonoperator durch eine Reihenentwicklung wiedergeben (Gl. 2.7).

$$H = h_0 + h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + \dots \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Der Hamiltonoperator h_0 stellt den Hamiltonoperator des starren Rotators und eines Satzes unabhängiger harmonischer Oszillatoren dar. Die restlichen Hamiltonoperatoren bezeichnet man als Störoperatoren höherer Ordnung, die von Amat, Nielsen und Tarrago für verschiedene Molekültypen abgeleitet und berechnet wurden [7]. Dabei wurden zunächst zwei Kontakttransformationen durchgeführt, um die Hamiltonmatrix teilweise zu diagonalisieren (Gl. 2.8).

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}' &= \mathbf{T} \mathbf{H} \mathbf{T}^{-1} = h_0' + h_1' + h_2' + h_3' + h_4' + \dots \\
 \mathbf{H}^+ &= \mathbf{T} \mathbf{H}' \mathbf{T}^{-1} = h_0^+ + h_1^+ + h_2^+ + h_3^+ + h_4^+ + \dots \\
 \text{mit } H_0 &= h_0' = h_0^+ \quad \text{und} \quad h_1' = h_1^+
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.8}$$

Die ersten drei Terme der transformierten Hamiltonmatrix \mathbf{H}^+ sind bezüglich der Schwingungsquantenzahl v_s diagonal.

2.2.2 Einordnung der Moleküle in die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie

Moleküle lassen sich während ihrer Rotationsbewegung anhand ihrer Hauptträgheitsmomente I_α klassifizieren. Dabei gibt es stets drei senkrecht zueinander stehende Richtungen, die Hauptträgheitsachsen a, b und c, die ein molekülfestes Koordinatensystem konstruieren, dessen Ursprung im Massenschwerpunkt des Moleküls liegt. Die dazugehörigen Hauptträgheitsmomente benennt man I_A , I_B und I_C , die konventionsgemäß in folgender Beziehung zueinander stehen (Gl. 2.9):

$$I_A \leq I_B \leq I_C \tag{Gl. 2.9}$$

In Abhängigkeit von Anzahl (x) und Wertigkeit (n) der Drehachsen (C_n) bzw. Drehspiegelachsen (S_n) lassen sich die Moleküle wie folgt einteilen:

$I_A = 0, I_B = I_C$	lineares Molekül ($x = 1; n = \infty$)
$I_A = I_B = I_C$	Kugelkreisel ($x > 1; n \geq 3$)
$I_A = I_B \neq I_C$	abgeplatteter (oblate) symmetrischer Kreisel ($x = 1; n \geq 3$)
$I_A \neq I_B = I_C$	verlängerter (prolate) symmetrischer Kreisel ($x = 1; n \geq 3$)
$I_A \neq I_B \neq I_C$	asymmetrischer Kreisel ($n < 3$)

Die Trägheitsmomente sind sowohl mit den Bindungsabständen (z. B.: $I = \sum m_i r_i^2$, r_i = Abstand vom Schwerpunkt) als auch mit den Rotationskonstanten A, B und C korreliert (Gl. 2.10).

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \tag{Gl. 2.10}$$

Der von Ray [8] eingeführte Asymmetrieparameter κ dient als Maß für die Asymmetrie eines Moleküls (Gl. 2.11).

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Für den verlängerten bzw. abgeplatteten symmetrischen Kreisel beträgt $\kappa = -1$ sowie $+1$, die somit Extremfälle des asymmetrischen Kreisels darstellen.

Für die in dieser Arbeit näher diskutierten asymmetrischen Kreisel-moleküle gibt es im Gegensatz zu symmetrischen Kreisel-molekülen keine geschlossene Energieformel. Die Analyse der aufgenommenen Spektren geht von der Annahme aus, daß sich asymmetrische Kreisel in erster Näherung wie symmetrische Kreisel verhalten. Je nach Größe bzw. Vorzeichen von κ versucht man, im Spektrum Merkmale eines verlängerten oder abgeplatteten symmetrischen Kreisels wiederzufinden.

2.2.3 Repräsentation von asymmetrischen Kreisel-molekülen

Die Darstellung eines Moleküls in einem Koordinatensystem erfordert eine eindeutige Beziehung zwischen den raumfesten Achsen x , y und z und den drei Hauptträgheitsachsen a , b und c . In asymmetrischen Kreisel-molekülen ist eine solche Korrelation nicht mehr eindeutig. Die sechs möglichen, sogenannten Repräsentationen wurde von King, Cross und Hainer [9] erarbeitet und sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Für die folgende Analyse der hochaufgelösten FTIR-Spektren wurde ausschließlich die I^r-Repräsentation verwendet.

Tab. 2.1: Repräsentation nach King, Cross und Hainer [9] (r = rechtsgängig; l = linksgängig)

	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

2.2.4 Bezeichnung der Rotationsniveaus

Die Rotationsniveaus von symmetrischen Kreisel-molekülen werden durch die Quantenzahlen J und K beschrieben. Dabei ist J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl und $K = |k|$ die

Projektion von J auf die z -Achse ($K = J_z$), die konventionsgemäß identisch mit der Hauptdrehachse C_n ($n \geq 3$) ist. Für prolate bzw. oblate symmetrische Kreisel ist die z -Achse identisch mit der Hauptträgheitsachse a ($J_z \rightarrow K_a$; z. B. I^F-Repräsentation) bzw. c ($J_z \rightarrow K_c$; z. B. III^F-Repräsentation). In asymmetrischen Kreiseln ist k keine gute Quantenzahl mehr, d. h., die Operatoren für J und k , \hat{J}^2 und \hat{J}_z , verhalten sich nicht kommutativ zueinander. Man beschreibt statt dessen die Rotationsniveaus durch die Quantenzahlen J , K_a und K_c (Gl. 2.12).

$$\begin{aligned} \text{Rotationsniveaus :} & \quad J_{K_a K_c} \quad \text{mit } K_a, K_c \leq J \\ \text{Dabei gilt :} & \quad K_a + K_c = J \quad \text{und} \quad K_a + K_c = J + 1 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die Energie der Rotationsniveaus nimmt mit wachsendem K_a und abnehmendem K_c zu. Aus Gl. 2.12 läßt sich ferner entnehmen, daß jedes Rotationsniveau mit $K_a \neq 0$ aufspaltet. Diese sogenannte Asymmetrieaufspaltung ist für kleine K_a -Werte am größten und nimmt mit steigendem J zu.

2.2.5 Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus

Die Symmetrieeigenschaften der Rotationsniveaus erhält man, wenn das Verhalten der Rotationseigenfunktion Ψ_{rot} gegenüber einer 180° -Drehung um eine der drei Hauptträgheitsachsen a, b, c untersucht wird (C_2^a, C_2^b, C_2^c). Daraus ergibt sich, daß Moleküle der Punktgruppe C_{2v} die Symmetrieeigenschaften der Punktgruppe D_2 besitzen. Die Rotation in Bezug auf die b -Achse ergibt sich, wenn man die Symmetrieoperationen C_2^a und C_2^c nacheinander ausführt. Somit gelangt man zu vier möglichen Rotationsniveaus, die nach Dennison [10] mit $++$, $+-$, $-+$ und $--$ ($+/-$ steht für symmetrisches bzw. asymmetrisches Verhalten bezüglich C_2^a und C_2^c) und nach King et al. [9] mit ee , eo , oe , oo (e/o steht für gerade (even) bzw. ungerade (odd) Quantenzahl K_a und K_c) bezeichnet werden. Tab. 2.2 faßt die irreduziblen Darstellungen der Rotationsniveaus in der Punktgruppe D_2 zusammen.

Tab. 2.2: Darstellung der Rotationsniveaus in der Rotationsuntergruppe D_2

$K_a K_c$	Γ in D_2	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c
ee	A	1	1	1	1
eo	B_a	1	1	-1	-1
oo	B_b	1	-1	1	-1
oe	B_c	1	-1	-1	1

2.2.6 Kernspinstatistik

Moleküle der Punktgruppe C_{2v} haben ein oder mehrere Paare von austauschbaren Kernen. Fermionen (Kernspin $I = 1/2, 3/2, \dots$) bzw. Bosonen (Kernspin $I = 0, 1, \dots$) werden nach dem Pauli-Prinzip durch asymmetrische (Charakter B) bzw. symmetrische (Charakter A) Gesamteigenfunktionen (Ψ_{ges}) beschrieben (Gl. 2.13).

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{ges}} &\approx \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_{\text{rot}}'' \chi_{\text{spin}} \propto \text{B (für Fermionen)} \\ \Psi_{\text{ges}} &\approx \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_{\text{rot}}'' \chi_{\text{spin}} \propto \text{A (für Bosonen)}\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2.13})$$

(Ψ_e'' = Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes; Ψ_v'' = Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustandes. Beide Wellenfunktionen verhalten sich symmetrisch (Charakter A) gegenüber Permutation.)

Diesbezüglich muß das Produkt aus Kernspinfunktion (χ_{spin}) und Rotationseigenfunktion (Ψ_{rot}'') asymmetrisch für Fermionen und symmetrisch für Bosonen sein. Die asymmetrischen und symmetrischen Kernspinfaktoren, N_{as} und N_{ss} , werden nach Gl. 2.14 berechnet.

$$\begin{aligned}N_{\text{as}} &= 1/2 [(2I_1 + 1)^2 (2I_2 + 1)^2 \dots - (2I_1 + 1) (2I_2 + 1) \dots] \\ N_{\text{ss}} &= 1/2 [(2I_1 + 1)^2 (2I_2 + 1)^2 \dots + (2I_1 + 1) (2I_2 + 1) \dots]\end{aligned}\quad (\text{Gl. 2.14})$$

(mit $I_1 = I_{\text{F}} = 1/2$: $N_{\text{as}} = 1$ und $N_{\text{ss}} = 3$; mit $I_1 = I_{\text{D}} = 1$: $N_{\text{as}} = 3$ und $N_{\text{ss}} = 6$)

Der Permutationsoperator P entspricht in der Punktgruppe C_{2v} der C_2 -Operation. In verlängerten asymmetrischen Kreiselmolekülen fällt die C_2 -Achse mit der a-Achse zusammen (Symmetrieoperation C_2^{a} in der Punktgruppe D_2). Demgegenüber wählt man in abgeplatteten Kreiselmolekülen das molekülfeste Koordinatensystem so, daß die b-Achse mit der C_2 -Achse übereinstimmt (Symmetrieoperation C_2^{b} in der Punktgruppe D_2). Ein solcher Fall liegt im $D_2\text{Se}$ vor (siehe Unterpunkt 5.4.1). Es gelten somit folgende Permutationsoperationen für Fermionen und Bosonen, deren Ergebnisse in Tab. 2.3 zusammengefaßt sind.

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{ges}} &\approx \Psi_{\text{rot}}'' (\text{A}) \chi_{\text{spin}} (\text{B}) \text{ und } \Psi_{\text{ges}} \approx \Psi_{\text{rot}}'' (\text{B}) \chi_{\text{spin}} (\text{A}) \quad (\text{Fermionen}) \\ \Psi_{\text{ges}} &\approx \Psi_{\text{rot}}'' (\text{A}) \chi_{\text{spin}} (\text{A}) \text{ und } \Psi_{\text{ges}} \approx \Psi_{\text{rot}}'' (\text{B}) \chi_{\text{spin}} (\text{B}) \quad (\text{Bosonen})\end{aligned}$$

In den hochaufgelösten FTIR-Spektren der in dieser Arbeit diskutierten Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie (SCF_2 , SeCF_2 , $D_2\text{Se}$) beobachtet man eine Intensitätsalternanz aufgrund der Kernspinstatistik. Diese beträgt

für SCF₂ und SeCF₂ K_a K_c ee, eo : oe, oo = 1 : 3 und
für D₂Se K_a K_c ee, oo : eo, oe = 2 : 1.

Tab. 2.3: Kernspinfaktoren der einzelnen Rotationsniveaus von Molekülen mit austauschbaren Kernen mit $I = 1/2$ (SCF₂ und SeCF₂) und $I = 1$ (D₂Se)

K _a K _c	Γ in C _{2v}	C ₂ ^a		C ₂ ^b	
		I = 1/2	I = 1	I = 1/2	I = 1
		N _{as} / N _{ss}		N _{ss} / N _{as}	
ee	A	1	1 / -	1	6 / -
eo	B _a	1	1 / -	-1	3 / -
oo	B _b	-1	- / 3	1	- / 6
oe	B _c	-1	- / 3	-1	- / 3

2.2.7 Intensitäten und Auswahlregeln bei asymmetrischen Kreiseln

Die Intensität der beobachteten Schwingung ist dem Quadrat des Übergangsmomentes proportional (Gl. 2.15).

$$I \sim \mu^2 \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die Schwingung selber ist dann infrarotaktiv, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment μ_D ändert (Gl. 2.16).

$$\frac{\delta(\mu_D)}{\delta r} \neq 0 \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn das Produkt der irreduziblen Darstellungen des oberen und unteren Schwingungszustandes mindestens eine Repräsentation des Dipolmomentvektors μ_α ist (Gl. 2.17).

$$\Gamma(v'') \times \Gamma(v') \ni \Gamma(\mu_\alpha) \quad \text{mit } \alpha = a, b, c \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Bei Molekülen mit C_{2v}-Symmetrie ändert sich das Dipolmoment nur entlang der Hauptträgheitsachsen a, b und c. Man spricht dann von reinen a-, b- oder c-Typ-Banden. Bei Molekülen mit niedrigerer Symmetrie (C₂, C_s, S₂) kann der Dipolmomentvektor Kompo-

nennten parallel zu zwei Hauptträgheitsachsen besitzen. Derartige Bandensysteme bezeichnet man als Hybridbanden.

Die Auswahlregeln der Rotation sind in Tab. 2.4 bzw. Gl. 2.18 zusammengestellt.

Tab. 2.4: Auswahlregeln der Rotationsschwingungsübergänge eines asymmetrischen Kreiselmoleküls

	μ	ΔK_a ^{a)}	ΔK_c	Übergang	Bandentyp ^{b)}
a-Typ-Übergang	$\frac{\delta(\mu_a)}{\delta r} \neq 0$	$0, \pm 2, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow eo ; oe \leftrightarrow oo$	parallel
b-Typ-Übergang	$\frac{\delta(\mu_b)}{\delta r} \neq 0$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$ee \leftrightarrow oo ; oe \leftrightarrow eo$	senkrecht
c-Typ-Übergang	$\frac{\delta(\mu_c)}{\delta r} \neq 0$	$\pm 1, \pm 3, \dots$	$0, \pm 2, \dots$	$ee \leftrightarrow oe ; oo \leftrightarrow eo$	senkrecht

a) Konvention: $\Delta K_a = -1 \rightarrow p$, $\Delta K_a = 0 \rightarrow q$ und $\Delta K_a = +1 \rightarrow r$; b) für den verlängerten asymmetrischen Kreisel.

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (für } K_{a,c} \neq 0) \quad \text{und} \quad \Delta J = \pm 1 \text{ (für } K_{a,c} = 0) \quad \text{(Gl. 2.18)}$$

(mit $\Delta J = -1 \rightarrow P$ -Zweig, $\Delta J = 0 \rightarrow Q$ -Zweig und $\Delta J = +1 \rightarrow R$ -Zweig) und

Rotationsschwingungsübergänge werden in folgender abgekürzter Schreibweise wiedergeben:

$$\Delta K_a \Delta J_{K_a''} (J'')$$

2.2.8 Energien der Schwingungs- und Rotationsniveaus

Die Energien der Schwingungs- und Rotationsniveaus erhält man durch Lösung der Schrödingergleichung (Gl. 2.6). Dabei muß zunächst der Hamiltonoperator aufgestellt werden, der durch eine Reihenentwicklung wiedergegeben wird (Gl. 2.8). Für symmetrische Kreiselmoleküle und lineare Moleküle läßt sich die Hamiltonmatrix diagonalisieren und man erhält einen geschlossenen Ausdruck für die Energie, aus denen sich die Rotations-Schwingungs-Eigenwerte berechnen lassen. Demgegenüber treten in der Hamiltonmatrix der Rotation von asymmetrischen Kreiseln bezüglich der Quantenzahl k Nebendiagonalelemente auf. Folglich erhält man keine geschlossene Formel für die Rotationsenergien. Andererseits besitzen asymmetrische Kreiselmoleküle keine entarteten Schwingungen, und der

Hamiltonoperator H_{rotvib} läßt sich in einen Vibrationsanteil (H_{vib}^+) bzw. Rotationsanteil (H_{rot}^+) in nullter Näherung separieren. Die Matrixelemente h_0^+ bis h_4^+ sind von Amat, Nielsen und Tarrago zusammengestellt worden [5]. Die von null verschiedenen Matrixelemente des Vibrationsanteils lauten:

$$G_v = \langle v | h_0^+, h_2^+ | v \rangle = \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{s \leq s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

mit ω_s = harmonische Schwingungsfrequenz der Schwingung s

$v_s, v_{s'}$ = Schwingungsquantenzahl

$x_{ss'}$ = Anharmonizitätskonstante

Die Energieerwartungswerte des Rotationsanteils (E_{rot}) können für einen gegebenen J -Wert aus einer Matrix mit $2J + 1$ Zeilen und $2J + 1$ Spalten berechnet werden, deren Diagonalisierung $2J + 1$ Energieeigenwerte ergibt. Watson erkannte, daß für einen gegebenen Schwingungszustand die Hamiltonmatrix der Rotation eines asymmetrischen Kreisels mehr Parameter enthält, als man aus den beobachteten Energiezuständen überhaupt bestimmen kann. Durch eine geeignete Kontakttransformation kann diese Hamiltonmatrix in eine reduzierte Form überführt werden, die es ermöglicht, beobachtete Übergänge zu parametrisieren (fitten) [11]. Die Kontakttransformation ist so auszuwählen, daß die reduzierte Hamiltonmatrix folgende Eigenschaften besitzt:

- (i) Unabhängig von der Punktgruppe des Moleküls verhält sich die Hamiltonmatrix totalsymmetrisch zur Punktgruppe D_2 .
- (ii) Die Hamiltonmatrix besteht aus $(n + 1)$ -Termen n -ten Grades. Es gibt demnach nur drei quadratische Terme, fünf quartische, sieben sextische Terme, etc... .
- (iii) In Anlehnung an Basissätze des symmetrischen Kreisels fallen alle Matrixelemente mit $\Delta K > 2$ weg.

Der nach Watson benannte reduzierte Hamiltonoperator H_w wird durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$\begin{aligned} \langle J, k, m | H_w | J, k, m \rangle = & \frac{1}{2} (B_x^v + B_y^v) J(J+1) + (B_z^v - \frac{1}{2} (B_x^v + B_y^v)) k^2 - \Delta_J J^2 (J+1)^2 \\ & - \Delta_{JK} J(J+1) k^2 - \Delta_K k^4 + \Phi_J J^3 (J+1)^3 + \Phi_{JK} J^2 (J+1)^2 k^2 \\ & + \Phi_{KJ} J(J+1) k^4 + \Phi_K k^6 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.20})$$

$$\begin{aligned}
\langle J, k, m | H_W | J, k \pm 2, m \rangle = & \left\{ \frac{1}{4} (B_x^v - B_y^v) - \delta_J J(J+1) - \frac{1}{2} \delta_K ((k \pm 2)^2 + k^2) \right. \\
& + \phi_J J^2 (J+1)^2 + \phi_{JK} J(J+1) ((k \pm 2)^2 + k^2) + \frac{1}{2} \phi_K ((k \pm 2)^4 \\
& \left. + k^4) \right\} \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)}
\end{aligned}
\tag{Gl. 2.21}$$

Mit: k = Quantenzahl für den Drehimpuls in Richtung der molekülfesten z-Achse
 m = Quantenzahl für den Drehimpuls in Richtung der raumfesten z-Achse
 B_x, B_y, B_z = Rotationskonstanten bezüglich der molekülfesten Achsen x, y und z
 $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ = quartische Zentrifugaldehnungskoeffizienten
 $\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \phi_J, \phi_{JK}, \phi_K$ = sextische Zentrifugaldehnungskoeffizienten

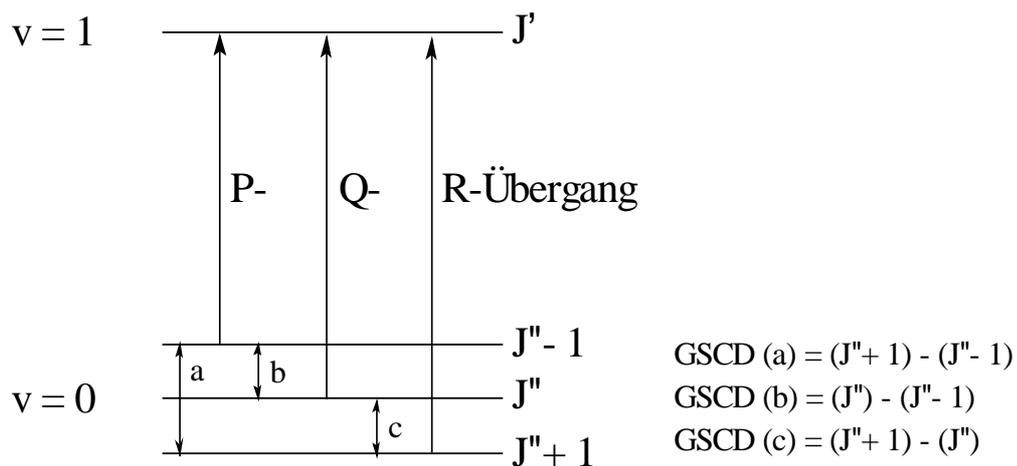
In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der Watson Hamiltonian in A Reduktion (Asymmetrische Kreiselreduktion) verwendet [11.a)]. Eine der zentralen Aufgaben der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie ist die Bestimmung der Rotationskonstanten aus z. B. 100 oder 1000 beobachteten Übergängen. Dabei bedient man sich der Methode des Least Squares Fit [12], d. h., daß eine Anpassung der kleinsten Fehlerquadratsumme durchgeführt wird. In diesem Verfahren ist die funktionelle Beziehung zwischen dem theoretischen Modell und den Beobachtungen bekannt. Ausgehend z. B. von abgeschätzten Rotationskonstanten (X_{start}) werden in einer Berechnung (1. Iteration) neue Rotationskonstanten (X_{calc}) erhalten, aus denen sich berechnete Übergänge (calc.) bilden lassen. Die Differenz zwischen berechneten und beobachteten Übergängen wird gebildet ($\varepsilon = \text{calc}_i - \text{obs}_i$, mit $i = 1, 2, 3, \dots, N$ und N = Anzahl der beobachteten Übergänge) und die Berechnung startet ausgehend von den berechneten Rotationsparametern erneut (2. Iteration). Die berechneten Werte lassen sich durch eine Reihenentwicklung wiedergeben. Die Parameter variieren so lange, bis ein Minimum der Standardabweichung gefunden wird, d. h. ε geht gegen 0 (Gl. 2.22).

$$\varepsilon = \text{calc}_i - \text{obs}_i = \sum_j^M \left(\frac{\delta \text{calc}_i}{\delta X_j} \right) (X_j - X_j^0) + \dots
\tag{Gl. 2.22}$$

2.2.9 Bestimmung der Rotationsparameter des Schwingungsgrundzustandes

Eines der zentralen Ziele der Rotations- bzw. Rotations-Schwingungs-Spektroskopie ist die Bestimmung der Rotationsparameter des Schwingungsgrundzustandes, aus denen Trägheitsmomente (Gl. 2.10) und Strukturen berechnet werden. Die Grundzustandsparameter können (i) durch Aufnahme und Auswertung reiner Rotationsübergänge im Mikrowellen- bzw. Millimeterwellenbereich, (ii) durch Aufnahme und Auswertung des reinen Rotationspektrums im FIR-Bereich oder (iii) durch Bildung von sogenannten Grundzustandskombinationsdifferenzen (GSCD = Ground State Combination Differences) ermittelt werden. Obwohl Messungen im Mikrowellen- bzw. Millimeterwellenbereich zum Teil um ein vielfaches genauer sind, bedingen die Meßmethoden (i) und (ii), daß das betrachtete Molekül ein permanentes Dipolmoment μ_D besitzt. Viele Moleküle besitzen aus Symmetriegründen kein (z. B. Inversionszentrum) oder nur ein sehr kleines permanentes Dipolmoment. Da sich aber während der Schwingung das Dipolmoment ändert (Gl. 2.16), haben diese Moleküle infrarotaktive Banden, auf die sich die Methode der Kombinationsdifferenzen anwenden läßt (Abb. 2.2). Führen zwei Rotationsschwingungsübergänge aus verschiedenen Grundzustandsrotationsniveaus in das gleiche Rotationsniveau des angeregten Schwingungszustandes,

Abb. 2.2: Prinzip der GSCD.



so ist die ermittelte Frequenzdifferenz nur von den Rotationsparametern des Grundzustandes abhängig. Auf diese Art und Weise werden bei unbekanntem Grundzustand die Grundzustandsparameter durch ein Fitprogramm aus Schwingungsrotationsdaten bestimmt bzw. bei bekanntem Grundzustand die Zuordnung der Rotationsschwingungsübergänge abgesichert.

2.2.10 Resonanzen

In der Rotations-Schwingungs-Spektroskopie unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Resonanzen: (i) der Coriolis-Wechselwirkung und (ii) der anharmonischen Darling-Dennison-Resonanz [13]. Coriolis-Wechselwirkungen beobachtet man zwischen zwei Schwingungszuständen unterschiedlicher Symmetrie, aber annähernd gleicher Energie. Bei anharmonischen Resonanzen haben zwei Schwingungszustände sowohl annähernd die gleiche Energie als auch dieselbe Symmetrie, und sie ist insbesondere Gegenstand der Diskussion in dieser Arbeit. Die miteinander in Resonanz stehenden Rotationsschwingungsniveaus stoßen sich gegenseitig ab, wodurch sich die energetische Lage der ungestörten Banden verändert. Der Störer, der zumeist ein Ober- oder Kombinationston ist, und der, verglichen mit den Grundsicherungen, aus denen sich der Störer aufbaut, eine bedeutend geringere Intensität hat, gewinnt durch die Resonanz an Intensität. Die gestörte Bande, die zumeist eine intensitätsstärkere Grundsicherung darstellt, verliert im gleichen Maße an Intensität. Die Matrixelemente, die in die Rotationsschwingungsanalyse mit eingeführt werden müssen, sind im Unterpunkt 3.5.1 aufgeführt.

3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen am SCF₂

3.1 Einleitung

Aus der Reihe der Chalkogenocarbonyldifluoride XCF₂ (X = O, S, Se, Te) ist nur OCF₂ in größerem Umfang durch Rotationsspektren [14] und Rotationsschwingungsspektren [15] charakterisiert worden. Einerseits liegt es an der Stabilität und relativ leichten Darstellung [16] von OCF₂, andererseits wird angenommen, daß OCF₂ als Zerfallsprodukt in der Stratosphäre anfällt [17].

Die schwereren Homologen SCF₂, SeCF₂ und TeCF₂ sind bedeutend instabiler. Die Tendenz zur Cyclisierung nimmt vom Schwefel zum Tellur zu. Die erstmalige Darstellung von SCF₂ wurde 1965 [18], von SeCF₂ 1974 [19] und von TeCF₂ 1992 [20] publiziert. In den ersten IR-Untersuchungen konnten die Grundschnwingungen des SCF₂ ermittelt werden [21]. Diese Untersuchungen wurden in der zweiten Hälfte der 70er Jahre durch Raman-Spektren von SCF₂ und SeCF₂, IR-Gas- und Filmspektren von SeCF₂ [22] sowie Matrix IR-Spektren von SCF₂ und SeCF₂ [23] erweitert. Obwohl alle aufgenommenen Spektren von niedriger Auflösung waren (Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen $\geq 0.4 \text{ cm}^{-1}$ [23]), konnte die C_{2v}-Symmetrie anhand von Bandenkonturen bestätigt und ein Kraftfeld für beide Moleküle bestimmt werden [23]. In Tab. 3.1 sind die Frequenzen der Normalschnwingungen von SCF₂ und SeCF₂ aus dem Gasphasen-IR-Spektrum aufgeführt. IR-spektroskopische Untersuchungen an TeCF₂ sind bisher nur sehr begrenzt durchgeführt worden [24].

Tab. 3.1: Normalschnwingungen von SCF₂ und SeCF₂ in cm⁻¹ von Ref. [23]

	ν_1 (a ₁)	ν_2 (a ₁)	ν_3 (a ₁)	ν_4 (b ₁)	ν_5 (b ₁)	ν_6 (b ₂)
SCF ₂	1365	789	526	1190	418	623
SeCF ₂	1287	710	432	1200	351 a)	560

a) aus Ramanspektrum [22]

Die Rotationskonstanten des Grundzustandes von SCF₂ konnten durch Mikrowellen- [25] und FT-Mikrowellenspektren [26] ermittelt werden. Aus letzteren Untersuchungen gelang es, eine Gleichgewichtsstruktur von SCF₂ zu bestimmen. Der ermittelte Trägheitsdefekt von $\Delta = 0.1969 \text{ u}\text{\AA}^2$ [26] ist ein weiterer Beweis, daß SCF₂ C_{2v}-Symmetrie besitzt. Alternativ lassen sich Strukturen auch aus Elektronenbeugungsexperimenten bestimmen. Diese wurden Ende

der 70er Jahre an SCF_2 und SeCF_2 durchgeführt [27]. Generell wird die Struktur von XCF_2 durch zwei Bindungslängen [$r(\text{C}=\text{X})$, $r(\text{C}-\text{F})$] und einen Bindungswinkel [z. B. $\angle(\text{FCF})$] beschrieben.

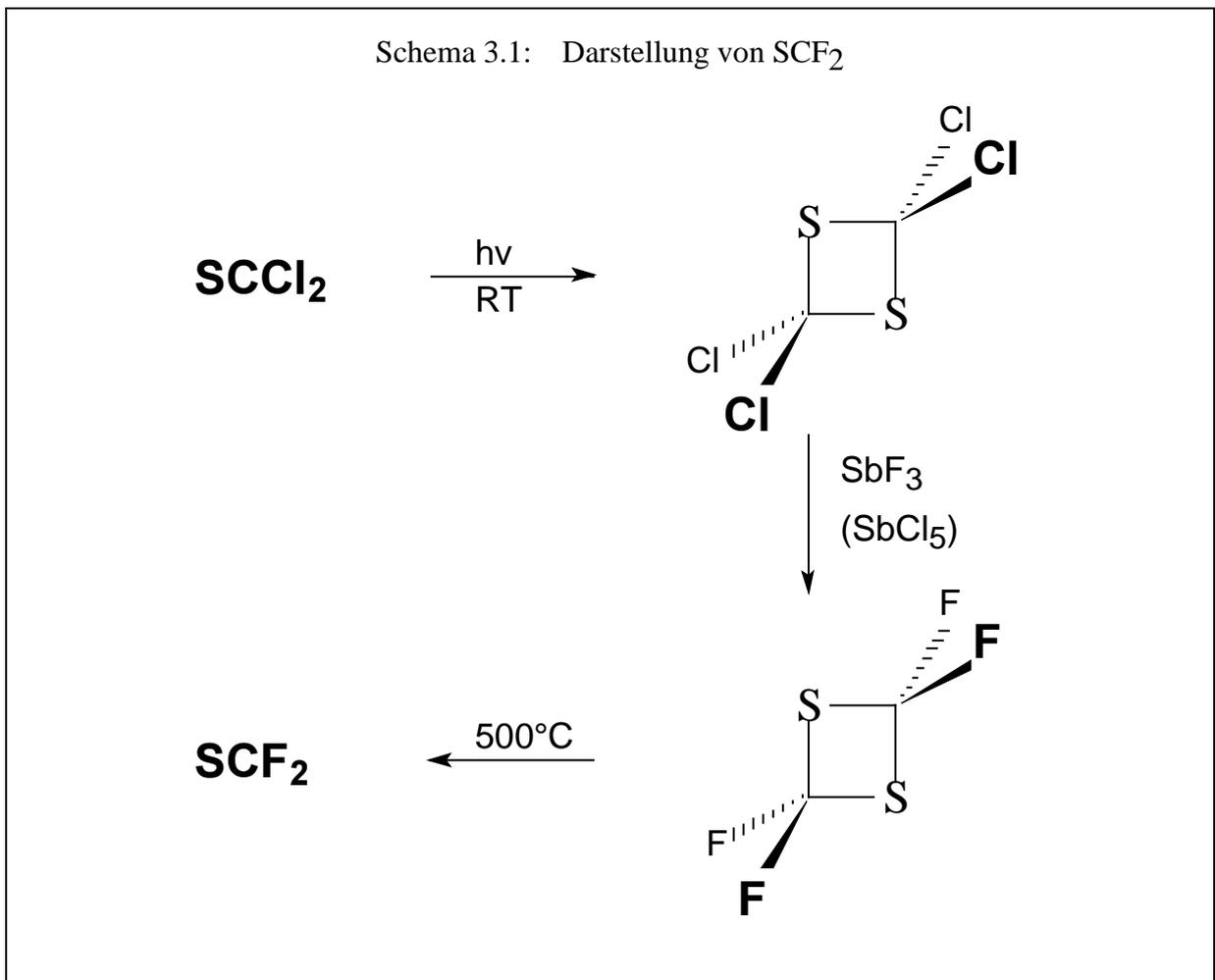
Im Rahmen der Diplomarbeit wurde damit begonnen, die hochaufgelösten FTIR-Spektren von SCF_2 im Bereich der sechs Grundschnwingungen aufzunehmen und auszuwerten. Anhand von niedrigaufgelösten Gasphasen- und Matrix-IR-Spektren konnte gezeigt werden, daß die Bandenzentren der vier Grundschnwingungen (ν_5 , ν_3 , ν_6 , ν_2) zwischen 400 und 900 cm^{-1} (Tab. 3.1) weit voneinander entfernt sind. Anharmonische Resonanzen sind untereinander nicht zu beobachten. Demgegenüber stehen ν_4 mit dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_5$ (ber. 1207 cm^{-1}) und ν_1 mit dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$ (ber. 1315 cm^{-1}) in Fermi Resonanz. Der erste denkbare Oberton $2\nu_5$ (ber. 836 cm^{-1}) liegt ca. 47 cm^{-1} oberhalb von ν_2 . Eine anharmonische Resonanz zwischen $2\nu_5$ und ν_2 wurde nicht beobachtet. Es zeigt sich aber, daß der Kombinationsobererton $\nu_3 + 2\nu_5$ (ber. 1362 cm^{-1}) in starker Fermi Resonanz mit ν_1 steht und deshalb in das Fermi Paar $\nu_1 / \nu_2 + \nu_3$ mit einbezogen werden muß.

Ziel der Rotationsschnwingungsanalyse ist es, die Gleichgewichtsrotationsparameter des Hauptisotopomeren $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ zu bestimmen. Dafür ist es notwendig, die Rotationsparameter aller sechs Normalschnwingungen zu ermitteln. Die hier vorgestellten, hochaufgelösten FTIR-Untersuchungen am SCF_2 sollen in fünf Punkte ((i) - (v)) gegliedert werden:

- (i) Synthese von SCF_2 und Aufnahme von hochaufgelösten FTIR-Spektren im Bereich der sechs Grundschnwingungen;
- (ii) Rotationsschnwingungsanalyse der Grundschnwingungen unterhalb 900 cm^{-1} ;
- (iii) Verbesserung des Grundzustandes mit Hilfe von GSCD;
- (iv) Rotationsschnwingungsanalyse der Fermi Resonanzen zwischen $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$ sowie zwischen ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$;
- (v) Bestimmung der Gleichgewichtsrotationsparameter von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$.

3.2 Synthese von SCF_2

Die Darstellung von SCF_2 [18] erfolgt nach Schema 3.1 in drei Schritten. Durch Bestrahlen bei Raumtemperatur von kommerziell erhältlichem Thiophosgen erhält man das cyclische Dimer 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-dithietan. Die Umsetzung mit SbF_3 und SbCl_5 als Katalysator bei 65°C ergibt das cyclische perfluorierte Dimer 2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dithietan, das durch



eine Pyrolyse bei 500°C im Quarzrohr quantitativ in SCF₂ gespalten wird.

SCF₂ ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas und hydrolysiert sehr leicht zu Carbonylsulfid (OCS) und HF, das in einer Folgereaktion mit der Glaswand bzw. mit dem Quarzrohr zu Siliciumtetrafluorid (SiF₄) reagiert. Durch Askarit läßt sich SiF₄ von SCF₂ abtrennen. Die Bildung von OCS erweist sich einerseits als störend für die Aufnahme von hochaufgelösten IR-Spektren, da es zur Überlagerung von Bandensystemen beider Moleküle kommt, andererseits kann man die erhaltenen Spektren mit OCS kalibrieren. Die Trennung von OCS und SCF₂ ist schwierig, da Schmelz- und Siedepunkte in der gleichen Größenordnung liegen (Tab 3.2). Durch mehrmalige fraktionierte Kondensation über eine -145°C-Kühlfalle kann der Anteil von OCS in der Substanz verringert werden. Neben den erwähnten

Tab. 3.2: Schmelz-, Siedepunkte (°C) und Dampfdruckkurven (Torr) von OCS und SCF₂

	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C	Dampfdruckkurve (T in °C)
OCS [28]	-138.2	-50.2	$\lg p = 10.15 - 1318/T$
SCF ₂ [21.a)]	-160.0	-62.6	$\lg p = 7.64 - 1002/T$

IR-, Mikrowellen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen wurde SCF_2 durch NMR-Spektren charakterisiert [29].

3.3 Messungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Bruker 120 HR Interferometer mit folgenden Bedingungen aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente in allen drei Messungen ein Globar, und geeignete Detektoren, Kanten- und Schmalbandfilter begrenzten den zu untersuchenden Bereich. Die Spektren von SCF_2 im Bereich **(1)** und **(2)** wurden gegen OCS-Linien (ν_2 -Bande) [30] bzw. gegen CO_2 -Linien (ν_2 -Bande) [31] kalibriert. Das Spektrum im Bereich **(3)** wurde bei Raumtemperatur und niedrigem Druck aufgenommen. Die Kalibrierung des Spektrums erfolgte gegen OCS-Linien (ν_3 -Bande) [31]. Die angegebenen Wellenzahlen im Bereich **(3)** wurden mit einem Korrekturfaktor multipliziert [32]. Bei allen drei Aufnahmen beträgt das Signal:Rausch-Verhältnis ca. 100:1, und die Genauigkeit der Wellenzahlen liegt zwischen $2 - 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Tabelle 3.3 faßt die Aufnahmebedingungen zusammen.

Tab. 3.3: Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten IR-Spektren von SCF_2

	(1)	(2)	(3)
Bereich (cm^{-1})	370-700	410-870	750-1400
Banden von SCF_2	ν_5, ν_6	ν_3, ν_2	$\nu_4, \nu_2+\nu_5, \nu_2+\nu_3, \nu_1, 2\nu_5+\nu_3$
Strahlenteiler	3.5 μm Mylar	3.5 μm Mylar	KBr
Detektor	Si:B (extern)	Cu:Ge (intern)	MCT800 (intern)
Auflösung (cm^{-1}) ^{a)}	0.0033	0.0029	0.0025
Scans	251	183	40
Zellenlänge (mm)	1200	235	280
T ($^{\circ}\text{C}$)	-40	-36	20
p(SCF_2) (mbar)	10	4	0.8
Zellenfenster	PE	KBr	KBr
Kalibrierung mit	OCS-Linien [30]	CO_2 -Linien [31]	OCS-Linien [31]

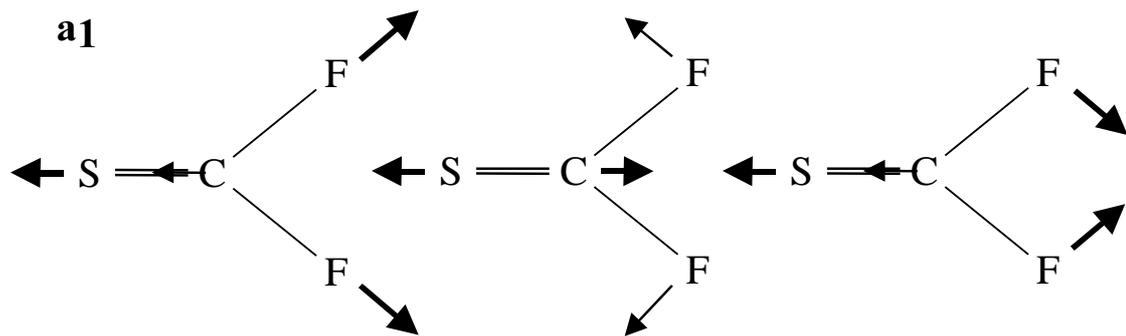
a) 1/MOPD.

3.4 Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren

3.4.1 Allgemeines

SCF₂ ist ein planares, asymmetrisches Molekül mit C_{2v}-Symmetrie. Der Raysche

Abb. 3.1: Schwingungsformen eines Moleküls des Typs XYZ₂ [4.a)] angewendet auf SCF₂. Die angegebenen Wellenzahlen für die Grundschnungen sind aus Tab. 3.1 entnommen.

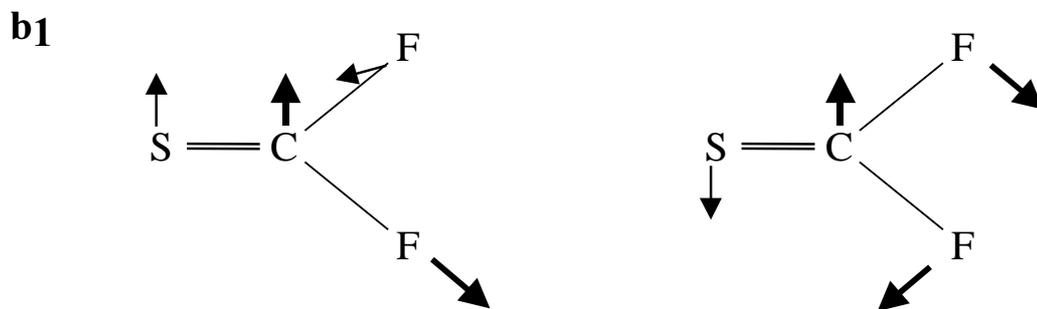


ν_1 (1365 cm⁻¹)

ν_2 (789 cm⁻¹)

ν_3 (526 cm⁻¹)

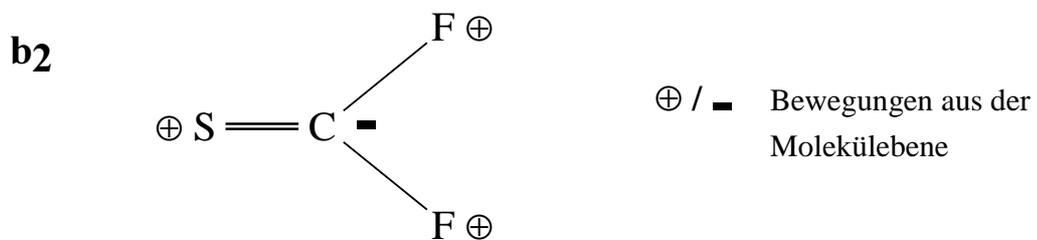
Die a₁-Schwingungen sind totalsymmetrisch zu allen Symmetrieelementen.



ν_4 (1190 cm⁻¹)

ν_5 (418 cm⁻¹)

Die b₁-Schwingungen verhalten sich antisymmetrisch zur C₂-Drehachse.



ν_6 (623 cm⁻¹)

Die b₂-Schwingung verhält sich antisymmetrisch zu allen Symmetrieelementen.

Asymmetrieparameter κ beträgt -0.6264 . SCF_2 ist ein verlängerter (prolater) Kreisel, der eine große Asymmetrieaufspaltung für kleine K_a -Werte besitzt. Von den sechs Normalschwingungen $\nu_1 - \nu_6$ gehören drei zur Symmetrierrasse a_1 , zwei zur Symmetrierrasse b_1 und eine zur Symmetrierrasse b_2 (Abb. 3.1). In I^r -Repräsentation lauten die dazugehörigen Auswahlregeln und Bandentypen:

a_1 : $\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; a-Typ-Bande (Parallelbande)

b_1 : $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; b-Typ-Bande (Senkrechtbande)

b_2 : $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$, $\Delta K_c = 0, \pm 2, \dots$; c-Typ-Bande (Senkrechtbande)

In Abb. 3.1 sind die Schwingungsformen mit den dazugehörigen Wellenzahlen der sechs Grundschwingungen angegeben. Die Kombinationstöne $\nu_2 + \nu_3$ und $2\nu_5 + \nu_3$ besitzen A_1 -Symmetrie, während der Kombinationston $\nu_2 + \nu_5$ der Symmetrierrasse B_1 zugeordnet werden kann.

Aufgrund des Kernspins $I = 1/2$ der Fluoratome läßt sich folgende Kernspinstatistik in den Spektren des Moleküls beobachten:

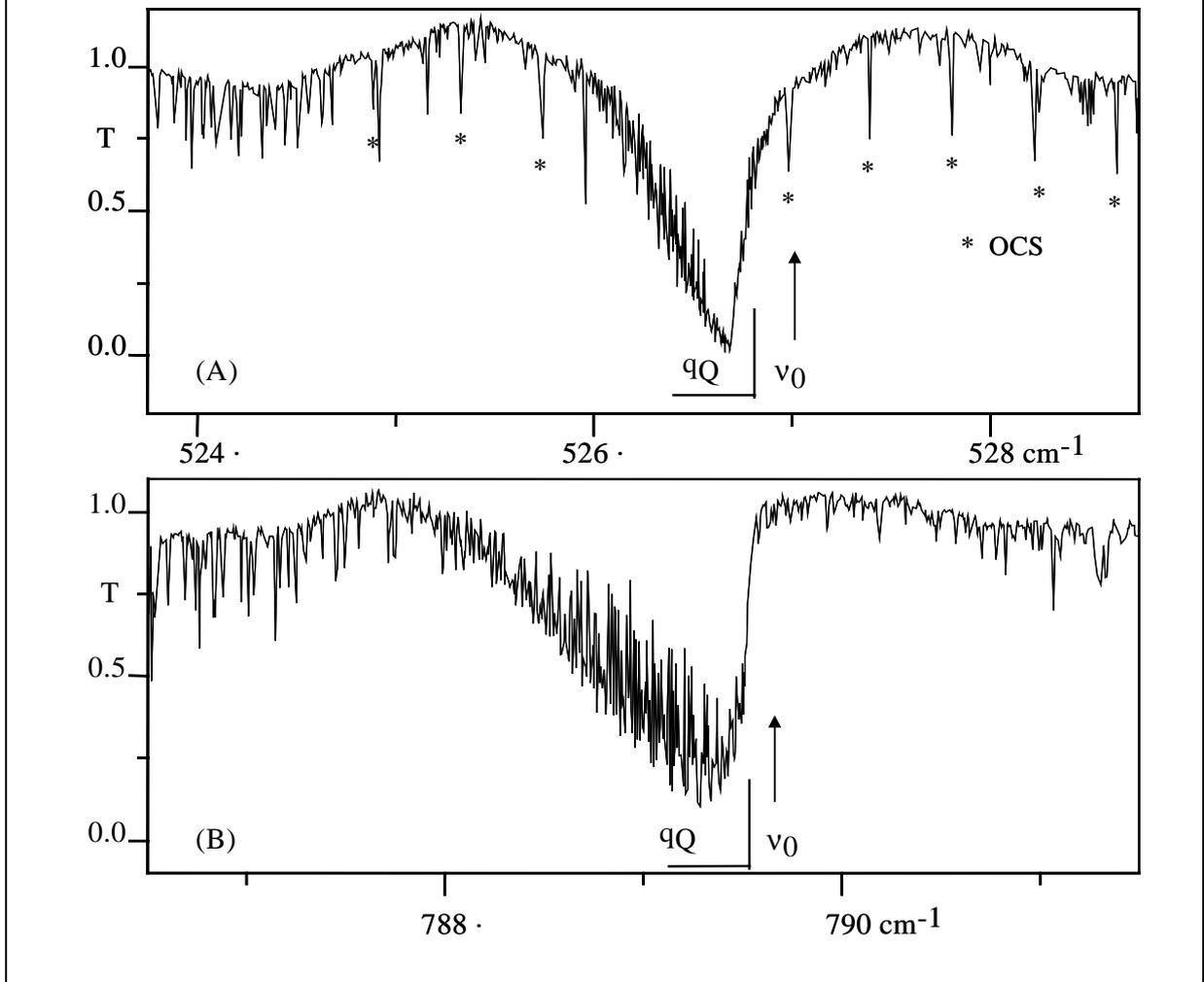
K_a, K_c ee, eo : oe, oo = 1 : 3

3.4.2 Beschreibung der A_1 -Schwingungen ν_3 , ν_2 , $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$

Die ν_3 - sowie ν_2 -Banden mit Bandenzentrum bei 526.7 bzw. 789.5 cm^{-1} besitzen beide mittlere Intensität. Dagegen haben die ν_1 -Schwingung bei 1366 cm^{-1} und die mit dieser in anharmonischer Resonanz stehenden Banden $\nu_2 + \nu_3$ ($\nu_{\text{eff}} = 1311.2 \text{ cm}^{-1}$) bzw. $\nu_3 + 2\nu_5$ ($\nu_{\text{eff}} = 1365.4 \text{ cm}^{-1}$) starke bis sehr starke Intensität. Die Wechselwirkung zwischen $\nu_2 + \nu_3$ und ν_1 ist schwach, während die Resonanz zwischen ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$ stark ist. Alle a-Typ-Banden zeigen die typische PQR-Struktur einer Parallelbande mit einem scharfen Q-Zweig in der Nähe des Bandenzentrums.

In Abb. 3.2 sind die Q-Zweige der ν_3 - und ν_2 -Bande gegenübergestellt. Man erkennt, daß beide Q-Zweige zu kleineren Wellenzahlen abgeschattiert sind. Anhand der scharfen Bandenkanten lassen sich die Bandenzentren relativ genau ermitteln. Auffällig ist, daß sich die ^qQ -Zweige der ν_2 -Bande über einen größeren Bereich (ca. 1.8 cm^{-1}) erstrecken als die der ν_3 -Bande (ca. 1 cm^{-1}). Die ν_3 -Bande wird von OCS-Linien der ν_2 -Bande überlagert, die jedoch die Rotationsschwingungsanalyse nicht beeinträchtigt. Abb. 3.3 und 3.4 zeigen Ausschnitte aus dem R-Zweig der ungestörten Banden. Die ^qR - bzw. ^qP -Linien hoher K_a -

Abb. 3.2: Q-Zweig der ν_3 -Bande (A) und der ν_2 -Bande (B) von SCF_2 . Die ν_3 -Bande wird von OCS-Linien der ν_3 -Deformationsschwingung überlagert, die durch einen Stern markiert sind.



Werte werden begleitet von der Asymmetrieaufspaltung kleiner K_a -Werte, die mit steigendem J zunimmt und die in der ν_3 -Bande bis $K_a = 21$ bzw. in der ν_2 -Bande bis $K_a = 23$ beobachtet wird. In die Rotationsschwingungsanalyse gehen in beiden Fällen jeweils um die 7000 Übergänge ein, wobei Linien, die nicht aufgespalten sind, doppelt berücksichtigt werden. Obwohl beide Spektren bei -36°C aufgenommen wurden, können J -Werte bis 93 für die ν_3 -Bande bzw. bis 85 für die ν_2 -Bande gefunden werden. Heiße Banden werden jedoch durch die niedrige Temperatur weitgehend unterdrückt.

Der Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$, der im Rahmen der Diplomarbeit als Vertreter einer a-Typ-Bande diskutiert worden war und dessen Übersichtsspektrum in Abb. 3.5(A) dargestellt ist, ähnelt mit Ausnahme des Q-Zweiges der ν_2 - bzw. ν_3 -Bande. Die J-Cluster im P- und R-Zweig werden von intensitätsstarken, aufgespaltenen qP - bzw. qR -Linien kleiner K_a -Werte dominiert. Eine Asymmetrieaufspaltung wurde für K_a -Werte ≤ 21 gefunden und Übergänge,

Abb. 3.3: Die ν_3 -Bande von SCF_2 . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger Q R-Linien. Die mit einem Stern markierten Linien gehören zu OCS.

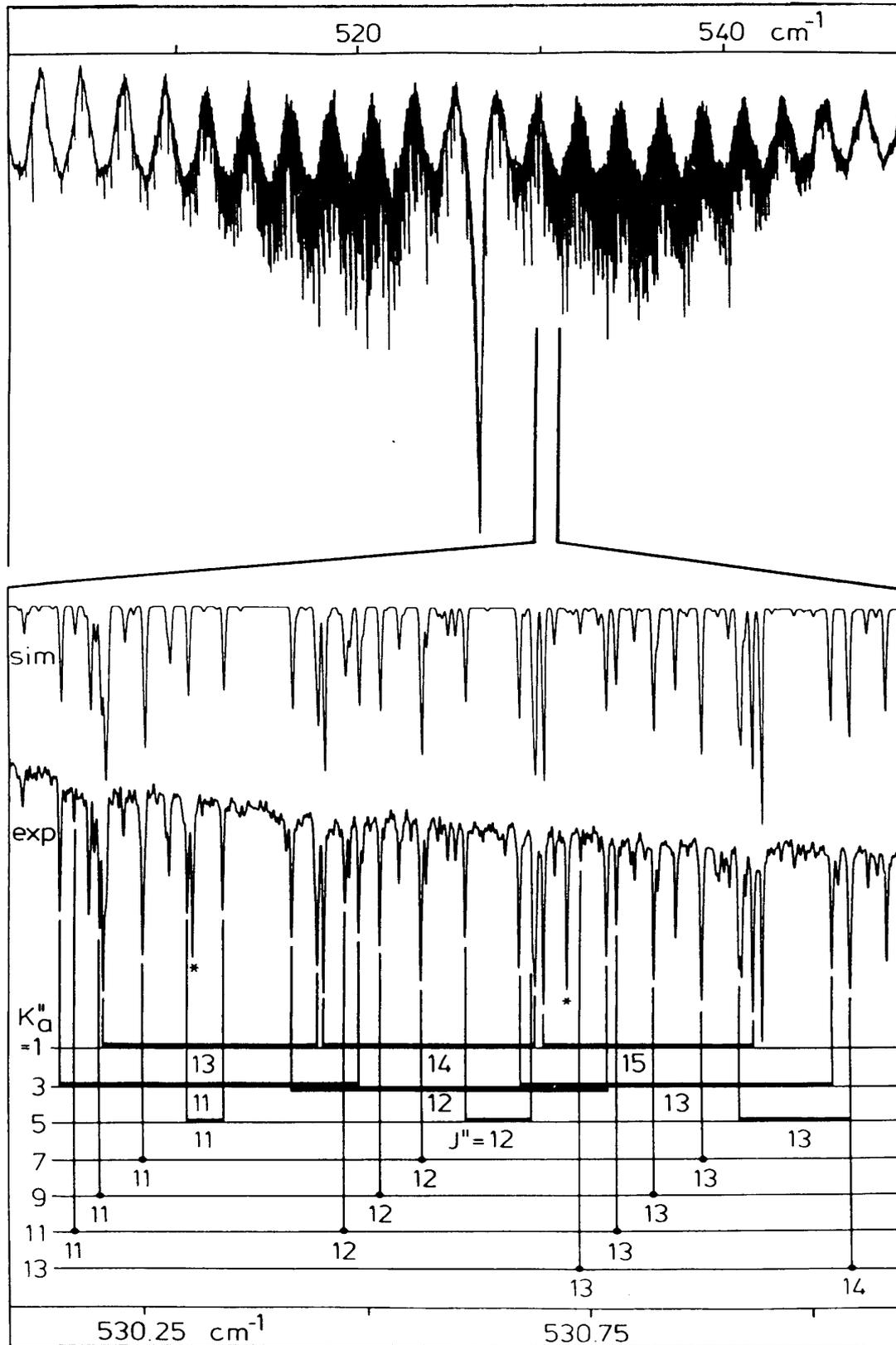
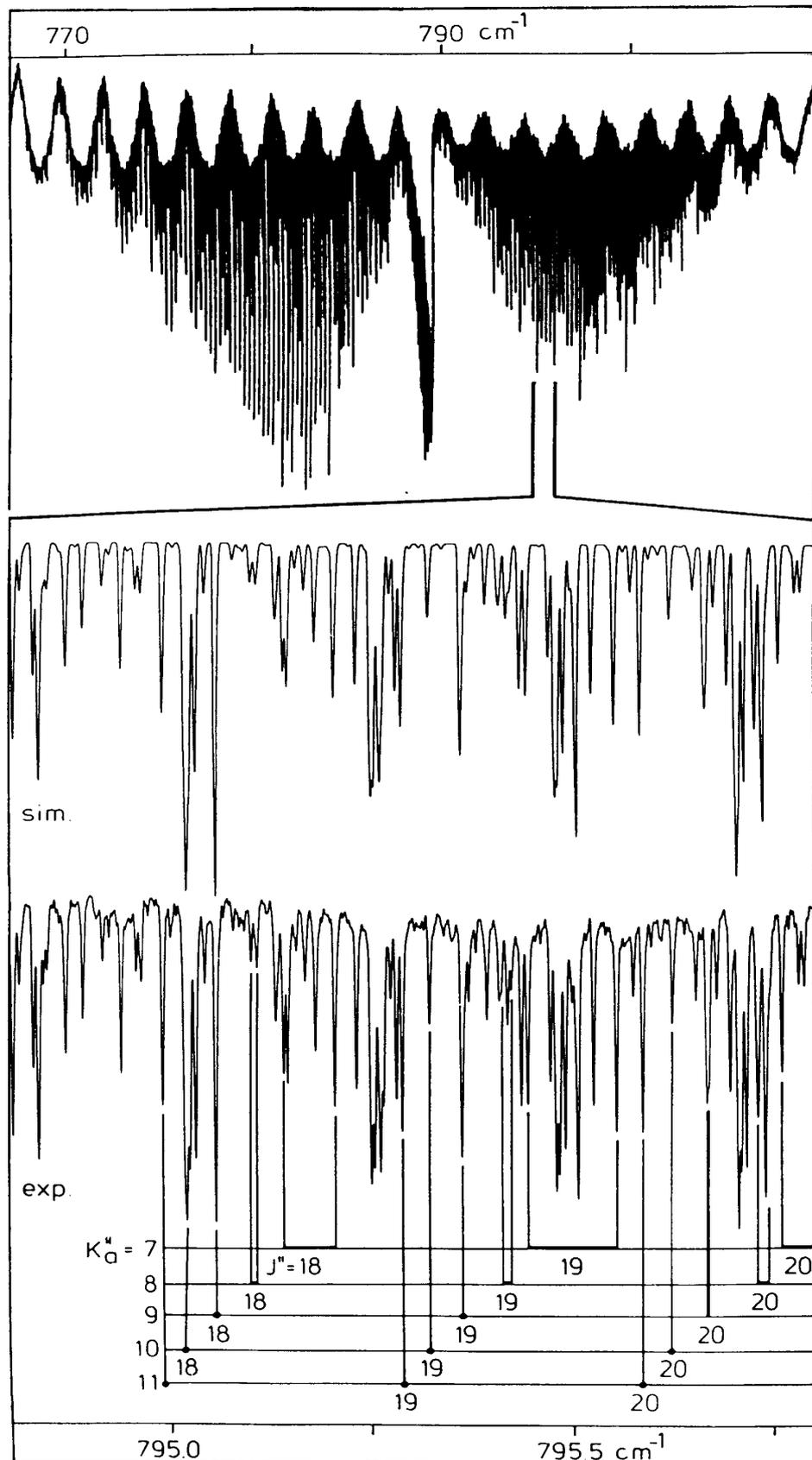


Abb. 3.4 : Die ν_2 -Bande von SCF_2 . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger Q_R -Linien.



die nicht aufspalten, mit gleichem Gewicht im Fit berücksichtigt. J''_{\max} bzw. $K_a(\max)$ betragen 77 bzw. 39. Der Q-Zweig des Kombinationstons $\nu_2 + \nu_3$ erstreckt sich über ca. 2 cm^{-1} und fällt durch seine Struktur auf, welche die Zuordnung vereinfacht. Die einzelnen K_a -Komponenten sind deutlich voneinander getrennt und zeigen als Folge der Kernspinstatistik

Abb. 3.5: (A) Übersichtsspektrum der $(\nu_2 + \nu_3)$ -Bande; (B) Übersichtsspektrum der ν_1 - und $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Bande.

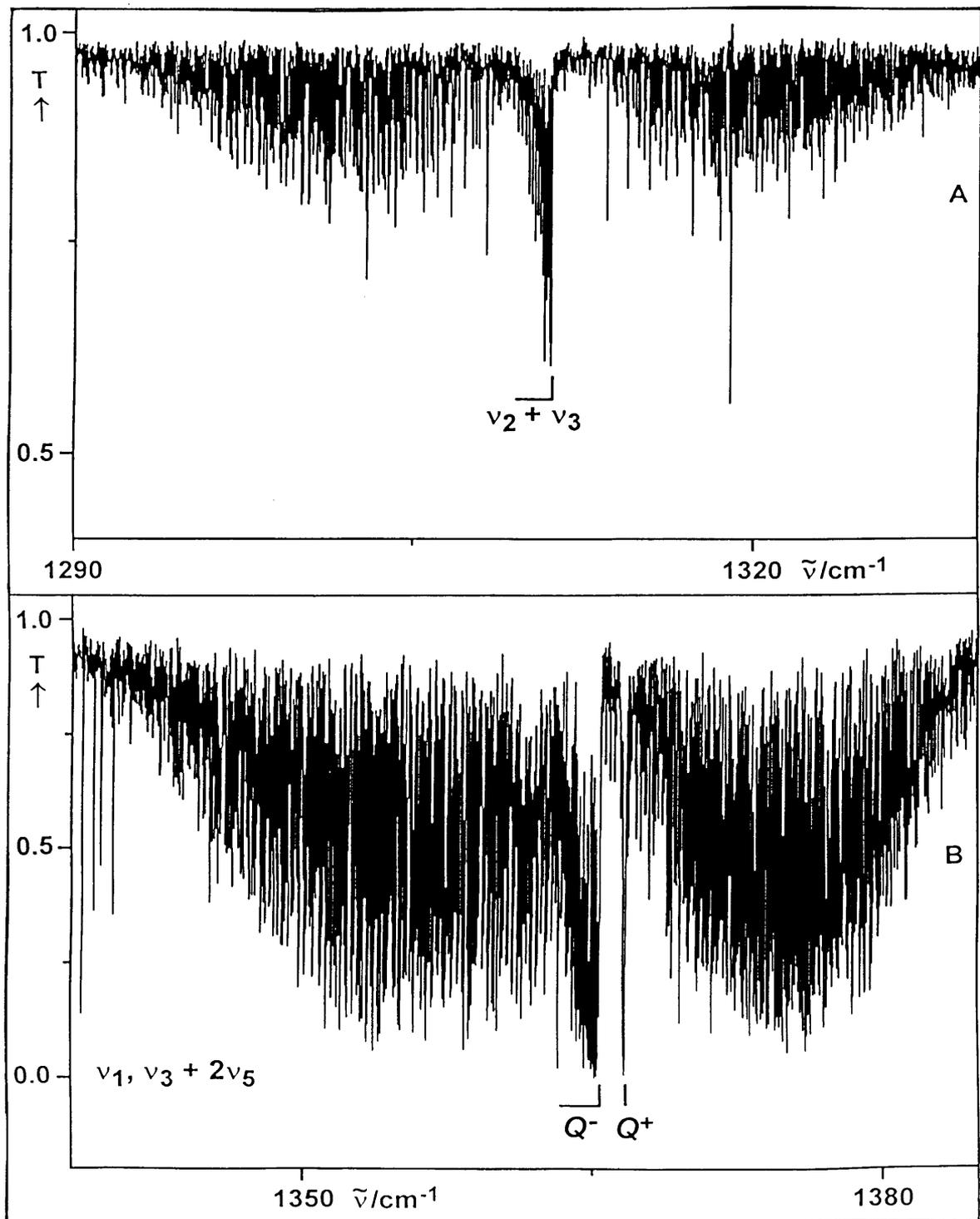
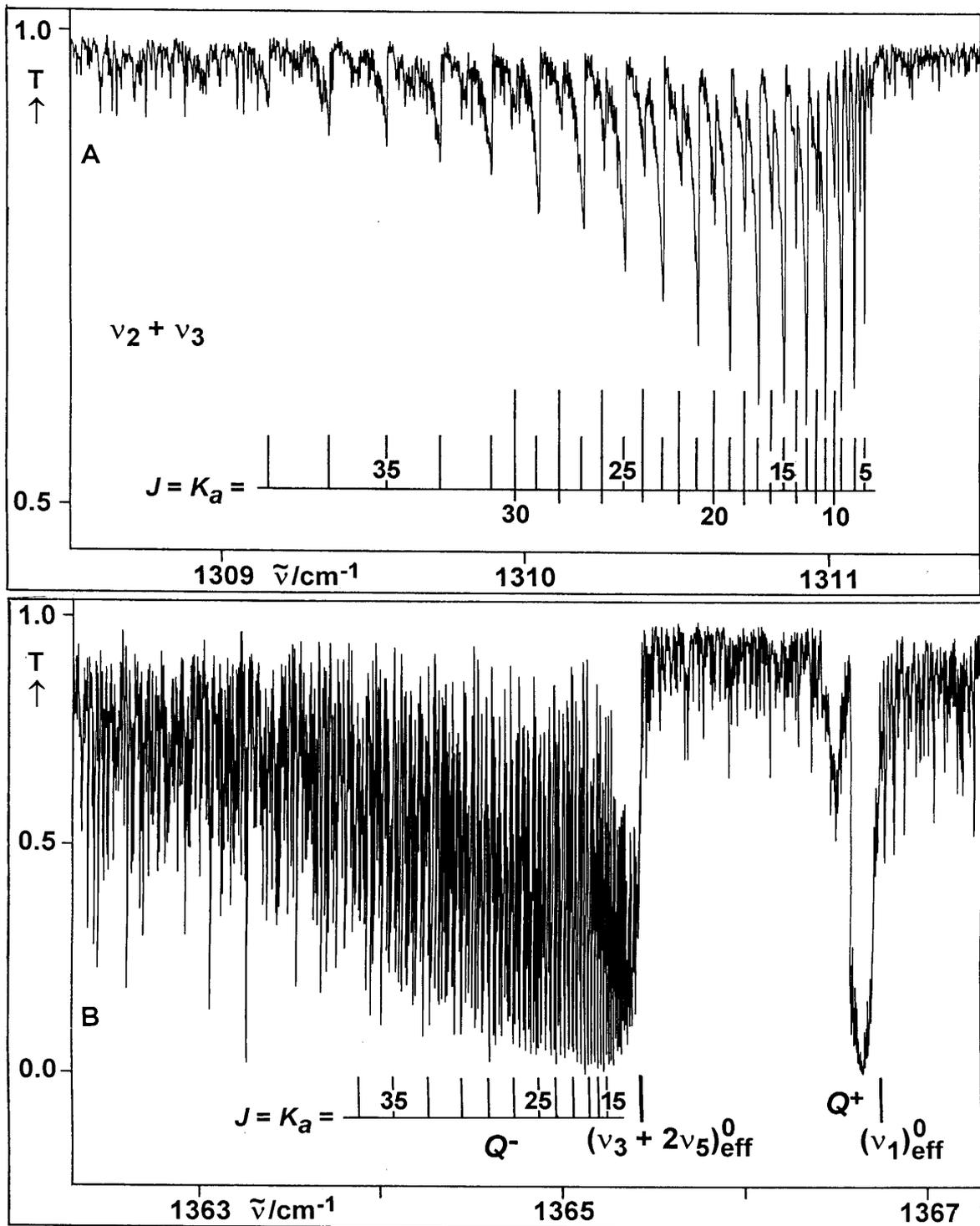


Abb. 3.6: (A) Q-Zweig der $(\nu_2 + \nu_3)$ -Bande von SCF_2 ; (B) Q-Zweig der ν_1 - und $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Banden von SCF_2 .



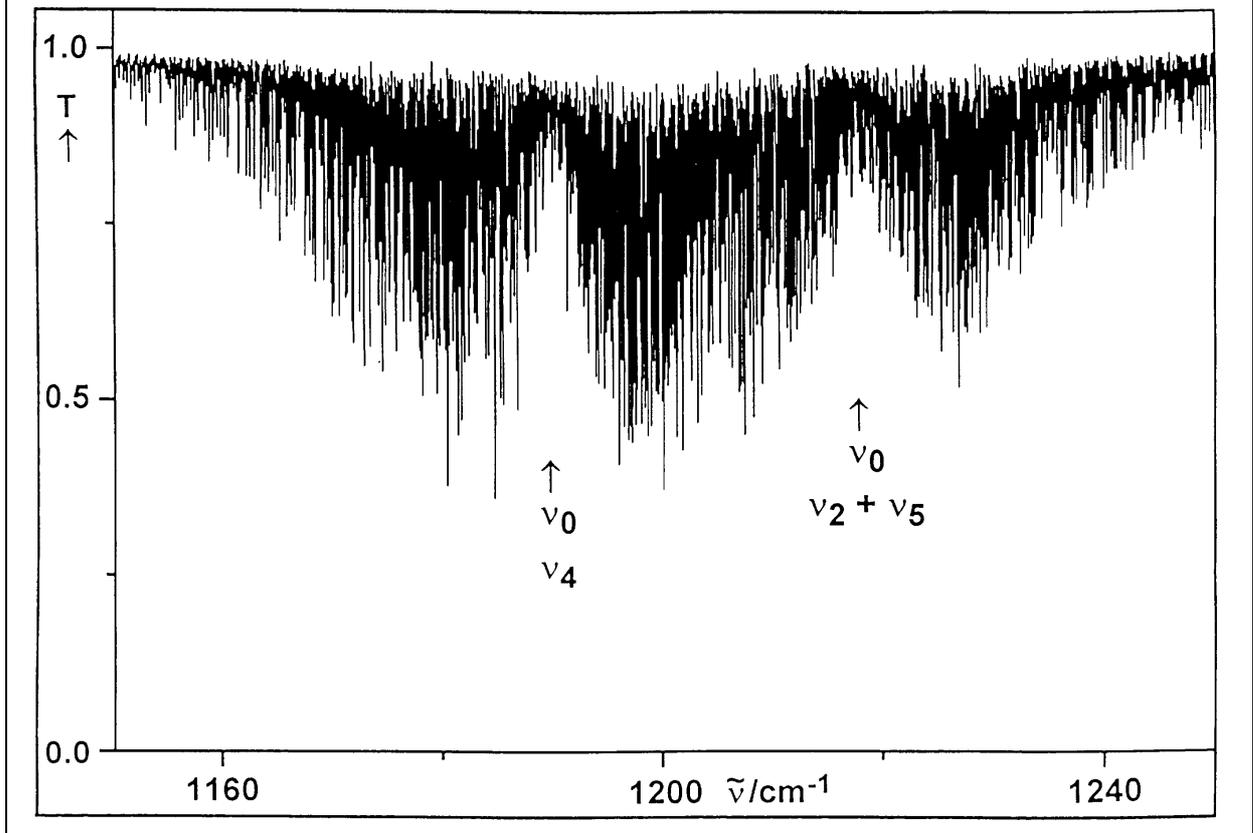
eine Intensitätsalternanz von 1 : 3 (gerade : ungerade) (Abb. 3.6(A)). Die J-Struktur der einzelnen Q-Zweige erstreckt sich zu kleineren Wellenzahlen, und der Abstand nimmt mit steigendem K_a zu.

Im Vergleich zu den bisherigen a-Typ-Banden ist das Bandensystem $\nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5$, dessen Übersichtsspektrum in Abb. 3.5(B) dargestellt ist, bei weitem komplexer. Zwei Q-Zweige, die

ca. 1.3 cm^{-1} voneinander getrennt sind, werden in Abb. 3.6(B) mit Q^- und Q^+ bezeichnet. Q^- besitzt eine scharfe Bandenkante bei 1365.43 cm^{-1} , die dem effektiven Bandenzentrum ($J = K_a = K_c = 0$) des Störers entspricht. In Analogie zu den oben erwähnten a-Typ-Banden erstreckt sich dieser Q-Zweig über ca. 3 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Demgegenüber besitzt Q^+ zwei Bandenkanten bei 1366.57 und 1366.71 cm^{-1} . Als Folge der starken anharmonischen Resonanz kann die obere Bandenkante mit dem effektiven Bandenzentrum ($J = K_a = K_c = 0$) von ν_1 assoziiert werden. Beide Banden überlagern sich gegenseitig. J-Cluster, die ansatzweise für die ν_2 - und ν_3 -Banden in Abb. 3.3 und 3.4 noch zu erkennen sind, treten in diesem Bandensystem nicht mehr auf. Die Zuordnung von Q^- - und Q^+ -Linien beider Banden wird durch GSCD und Berücksichtigung der Kernspinstatistik abgesichert. Für die ν_1 -Bande konnten im Spektrum J-Werte bis 89 und K_a -Werte bis 41 beobachtet werden, während für die $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Bande mit steigendem K_a die Intensität stark abnimmt. So ließen sich keine Linien des Störers mit K_a -Werten > 27 beobachten. Um die Rotationsparameter der ν_1 -Bande zu ermitteln, wurden insgesamt 5835 Übergänge von $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$ zugeordnet, wobei unaufgespaltene Linien doppelt mit gleichem Gewicht berücksichtigt wurden. Heiße Banden konnten aufgrund der hohen Liniendichte weder als Q-Zweige identifiziert noch als einzelne Linien zugeordnet werden.

3.4.3 Beschreibung der B_1 -Schwingungen ν_5 , ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$

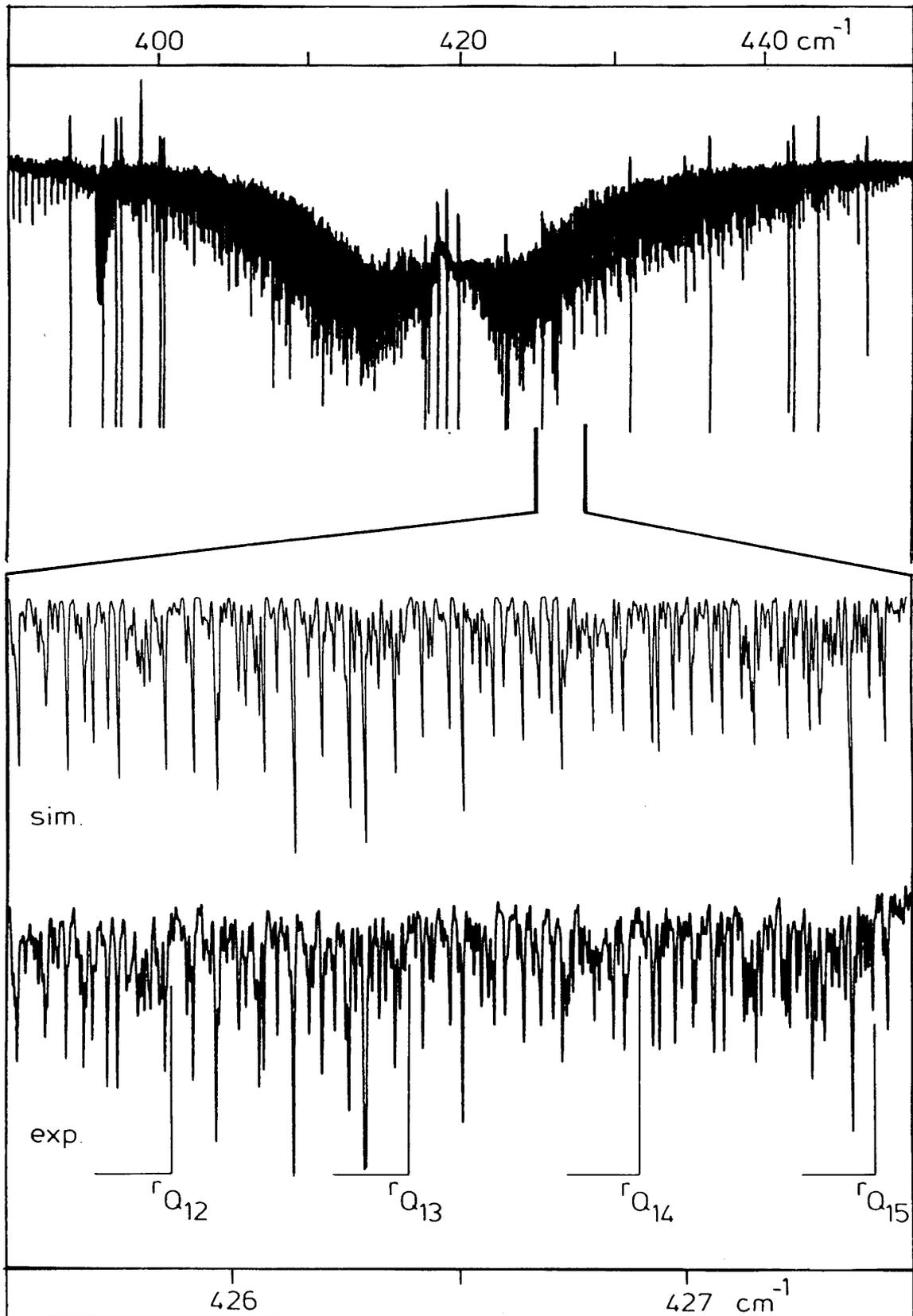
Die ν_5 -Bande ($\nu_0 = 419.55 \text{ cm}^{-1}$) besitzt schwache Intensität und geht auf die FCS-Deformationsschwingung zurück. Demgegenüber haben die in anharmonischer Resonanz stehenden Banden ν_4 ($\nu_{\text{eff}} = 1190.08 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu_2 + \nu_5$ ($\nu_{\text{eff}} = 1217.82 \text{ cm}^{-1}$), deren Übersichtsspektrum in Abb. 3.7 dargestellt ist, starke Intensität. Alle drei Banden besitzen im Gegensatz zu den a-Typ-Banden keinen scharfen Q-Zweig, sondern eine Intensitätslücke in der Nähe des Bandenzentrums. PQ^- - bzw. ${}^{\text{r}}Q^-$ -Zweige sind in Abhängigkeit von K_a weit auseinandergezogen, und der Abstand zweier benachbarter $P, {}^{\text{r}}Q_{K_a}^-$ - und $P, {}^{\text{r}}Q_{K_a}^-+1$ -Zweige beträgt $2A - B - C \cong 0.5 \text{ cm}^{-1}$. In den Flügeln dominieren intensitätsstarke, unaufgespaltene PP^- - und ${}^{\text{r}}R^-$ -Übergänge, die einen Abstand (z. B. ${}^{\text{r}}R_{K_a}^-(J'') - {}^{\text{r}}R_{K_a}^-(J''+1)$) von $B + C \cong 0.29 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Diese Linien lassen sich für einen gegebenen K_a'' -Wert bis zu ihrer ersten, intensitätsstarken Linie mit $K_a'' = J''$ verfolgen. Die Beobachtung solcher Übergänge sowohl im P- als auch im R-Zweig ermöglicht die Zuordnung, die durch Bildung von GSCD aus dem bekannten Grundzustand von SCF_2 [26] abgesichert wird. PP^- - und ${}^{\text{r}}R^-$ -Linien kleiner K_a'' -Werte ($K_a'' \leq 9$) zeigen eine große Asymmetrieaufspaltung und überlagern PQ^- - bzw. ${}^{\text{r}}Q^-$ -

Abb. 3.7: Übersichtsspektrum der ν_4 - und $(\nu_2 + \nu_5)$ -Banden von SCF_2 .

Zweige hoher K_a'' -Werte. Zudem besitzen die Kreuzterme (${}^{\text{r}}\text{P}$ - und ${}^{\text{r}}\text{R}$ -Linien) kleiner K_a'' -Werte ($K_a'' \leq 9$) eine nicht zu vernachlässigende Intensität und müssen in der Analyse berücksichtigt werden.

Die Spektrenaufnahme im Bereich (1) (Tab. 3.3) erforderte drastische Bedingungen für die Detektion der ν_5 -Bande. Es lässt sich ein Faktor l aus dem Produkt von Zellenlänge (in mm) und Druck (in mbar) definieren, der anhand der Werte von Tab. 3.3 12000 mm x mbar beträgt und den Wert für das Fermi-Dublett $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ (Bereich (3) in Tab. 3.3: $l = 224$ mm x mbar) um ein Vielfaches übertrifft. Folglich zeigt das Übersichtsspektrum der ν_5 -Bande in Abb. 3.8 Linien anderer Moleküle. So erkennt man neben zahlreichen Wasser-Linien den Q-Zweig der ν_2 -Bande von CS_2 bei 396.7 cm^{-1} . Für die Beobachtung von CS_2 im Spektrum gibt es zwei nicht belegbare Erklärungen. Es kann i) als Nebenprodukt der Pyrolyse bei 500°C in sehr geringen Ausbeuten angefallen sein oder ii) als Verunreinigung der Ausgangsverbindung SCCl_2 vorliegen [33]. Der ausgewählte Ausschnitt der ν_5 -Bande (Abb. 3.8) stellt den Bereich zwischen ${}^{\text{r}}\text{Q}_{12}$ und ${}^{\text{r}}\text{Q}_{15}$ dar. Die Konturen der Q-Zweige lassen sich nur schwer erkennen, da hier eine starke Überlagerung mit intensitätsstärkeren ${}^{\text{r}}\text{P}$ - und ${}^{\text{r}}\text{R}$ -Linien kleiner K_a'' -Werte vorliegt. Gleiches beobachtet man auch im P-Zweig. Eine Asymmetrieaufspaltung wird bis einschließlich $K_a'' = 17$ im Spektrum registriert, und es werden J'' - bzw. K_a'' -Werte bis 85

Abb. 3.8: Die ν_5 -Bande von SCF_2 . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger 1Q -Zweige. Im Übersichtsspektrum wird die Bande von zahlreichen H_2O -Linien überlagert. Der Q-Zweig bei 396.7 cm^{-1} gehört zu CS_2 .



bzw. 41 erreicht.

Das Bandensystem des Fermi-Dubletts $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ erstreckt sich von $1150 - 1250 \text{ cm}^{-1}$. Abb. 3.9 zeigt einen Ausschnitt zwischen den beiden effektiven Bandenzentren. In der angefertigten Simulation ist ein Intensitätsverhältnis ($I(\nu_4) : I(\nu_2 + \nu_5)$) von $2 : 1$ gewählt worden. Man erkennt, daß sich beide Bandensysteme stark überlagern, was allgemein für den Bereich zwischen den beiden Bandenzentren gilt. Für die ν_4 -Bande konnten J'' - und K_a'' -Werte bis 89 bzw. 42 im Spektrum erreicht werden. Für den Kombinationston beträgt $J''_{\text{max}} / K''_{a(\text{max})}$ hingegen $84 / 42$. Ein anderes Senkrechtbandensystem überlagert zwischen 1235 und 1260 cm^{-1} den R-Zweig des Kombinationstons. Es handelt sich hierbei um die intensitätsstarke ν_4 -Schwingung von OCF_2 , das entweder in Spuren während der Pyrolyse angefallen sein muß oder als Verunreinigung in Form von OCCl_2 in der Ausgangsverbindung SCCl_2 vorhanden war [33].

Abb. 3.9: Ausschnitt aus dem Überlagerungsbereich des Fermi-Dubletts $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ von SCF_2 . (A) Simulation; (B) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger Übergänge der $(\nu_2 + \nu_5)$ -Bande (oberhalb) und ν_4 -Bande (unterhalb).

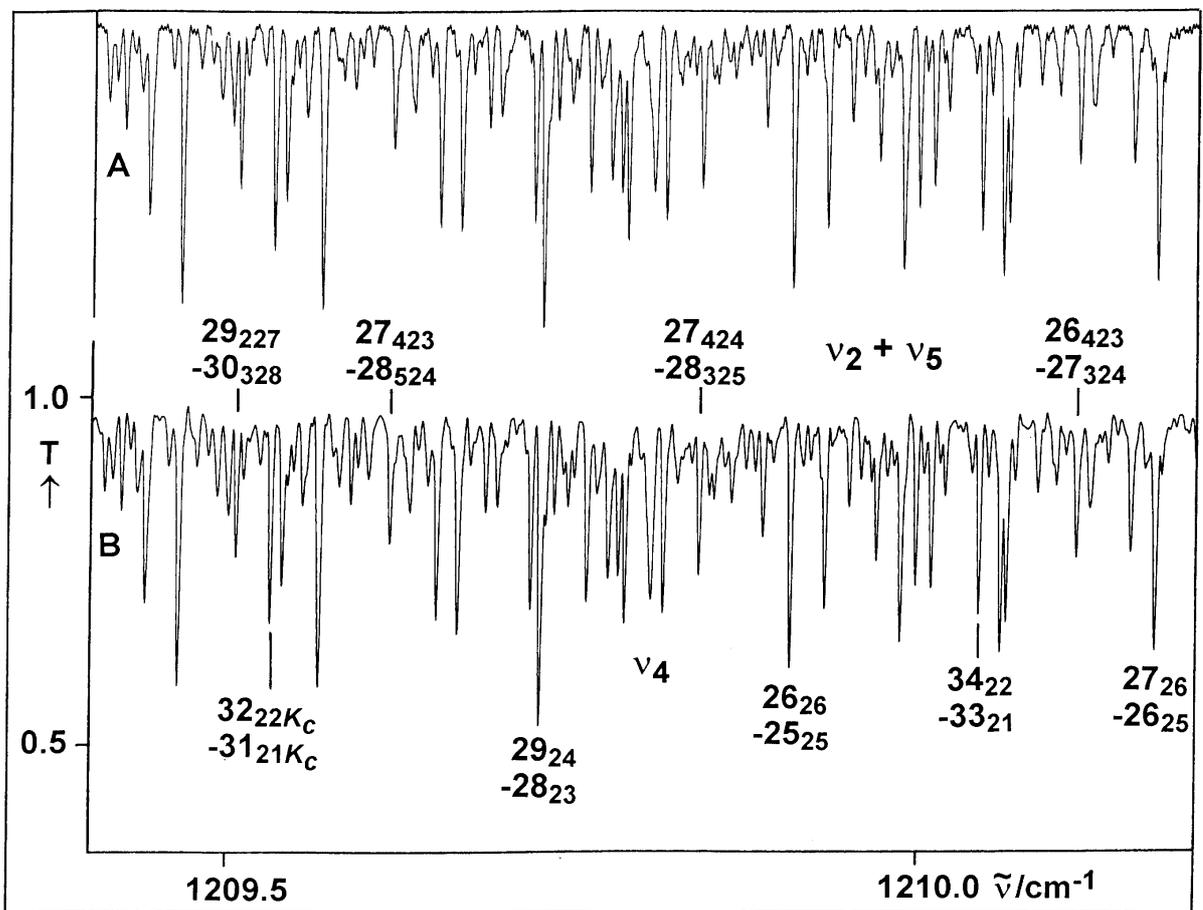
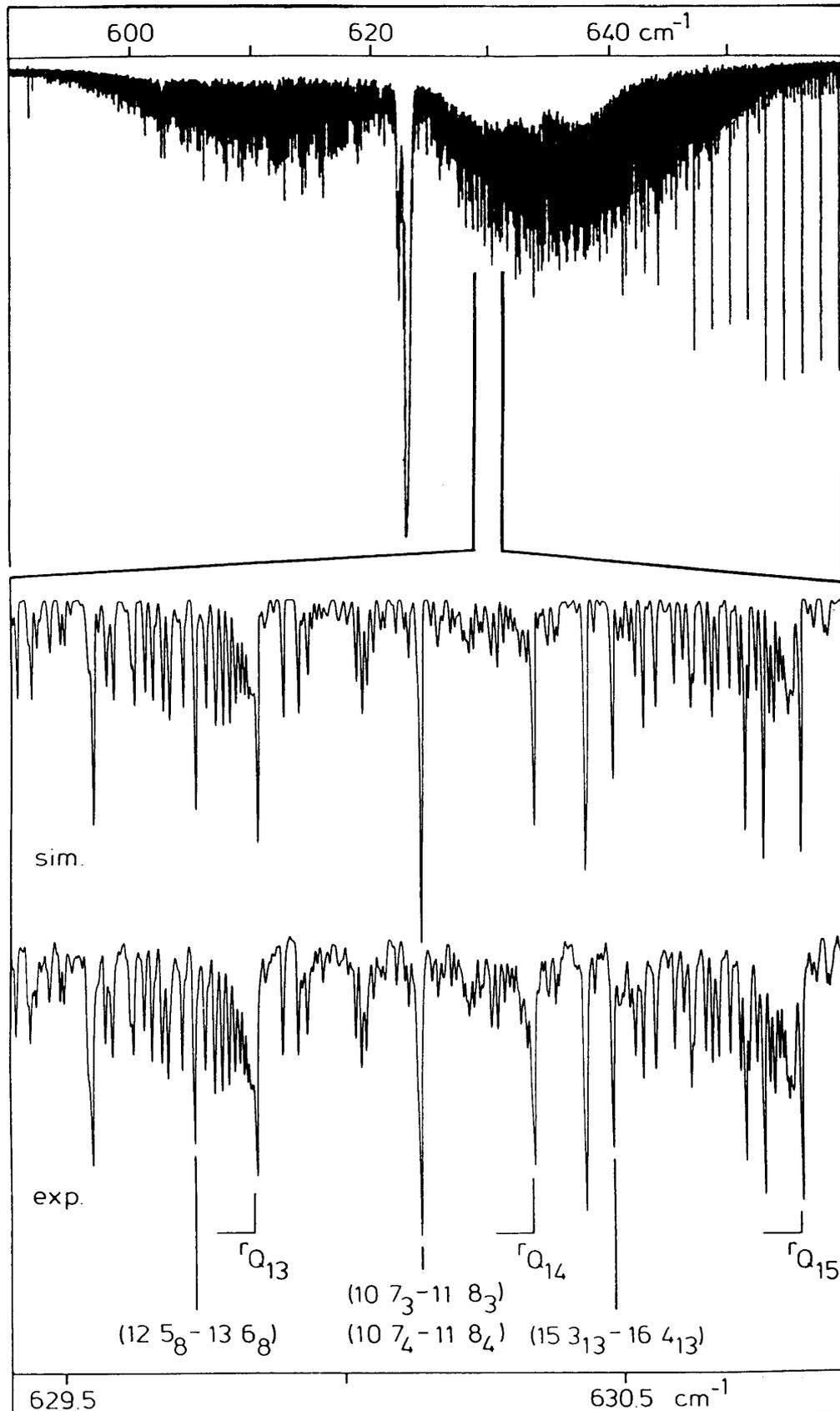


Abb. 3.10: Die ν_6 -Bande von SCF_2 . (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger 1R -Linien bzw. 1Q -Zweige.



3.4.4 Beschreibung der B₂-Schwingung ν_6

Die ν_6 -Schwingung stellt die *out-of-plane* Schwingung des Moleküls dar und besitzt mittlere Intensität. Die Bande zeigt eine c-Typ-Bandenkontur mit intensitätsstarken Q-Zweigen in der Nähe des Bandenzentrums bei 623.2 cm^{-1} (Abb. 3.9). Für $K_a'' \leq 3$ fallen die PQ- und ${}^{\Gamma}Q$ -Zweige zusammen. Aufgrund der Asymmetrieaufspaltung verlaufen diese Q-Zweige sowohl zu niedrigeren als auch zu höheren Wellenzahlen. In Abb. 3.10 ist ein Ausschnitt aus dem R-Zweig dargestellt. Die ${}^{\Gamma}Q_{13}$ - bis ${}^{\Gamma}Q_{15}$ -Zweige sind zu niedrigeren Wellenzahlen abschattiert. Man kann deutlich die Intensitätsalternanz von 1 : 3 (gerade : ungerade) aufgrund der Kernspinstatistik von ${}^{\Gamma}Q_{13}$ bzw. ${}^{\Gamma}Q_{15}$ gegenüber ${}^{\Gamma}Q_{14}$ erkennen. Die Q-Zweige selbst sind um ca. 0.5 cm^{-1} ($\cong 2A - B - C$) getrennt und lassen sich im R-Zweig bis $K_a'' = 32$ sowie im P-Zweig bis $K_a'' = 23$ beobachten. Überlagert werden die PQ- bzw. ${}^{\Gamma}Q$ -Zweige durch intensitätsstarke PP- bzw. ${}^{\Gamma}R$ -Linien kleiner K_a'' -Werte. In den Flügeln der jeweiligen Zweige dominieren ${}^{\Gamma}R$ - bzw. PP-Linien hoher K_a'' -Werte. ${}^{\Gamma}R$ - bzw. PP-Linien werden bis zu $J'' = 88$ und $K_a'' = 47$ im Spektrum beobachtet. Die Asymmetrieaufspaltung konnte für $K_a'' \leq 15$ aufgelöst werden. Das Spektrum ist im R-Zweig teilweise durch CO₂-Linien (Abb. 3.10) überlagert, die jedoch die Rotationsschwingungsanalyse der Bande nicht beeinflussen.

3.5 Bestimmung der Rotationsparameter von SCF₂

Zur Ermittlung der Rotationsparameter des Grundzustandes und der Schwingungen unterhalb 900 cm^{-1} wurde ein Watson Hamiltonian in A Reduktion und Γ -Repräsentation unter Einbezug der quartischen Terme verwendet [11.a)].

$$\langle v_i | \mathbf{H} | v_i \rangle = v_i + A \hat{J}_a^2 + B \hat{J}_b^2 + C \hat{J}_c^2 - \Delta_J (\hat{J}^2)^2 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_a^2 - \Delta_K \hat{J}_a^4 \\ - [\delta_J \hat{J}^2 + \delta_K \hat{J}_a^2, \hat{J}_b^2 - \hat{J}_c^2]_+$$

$$\text{mit } [X, Y]_+ = XY + YX \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die sextischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten des Grundzustandes sowie der angeregten Schwingungszustände konnten nicht bestimmt werden. In dem hierbei angewendeten Programm [34] wurden unaufgespaltene Übergänge doppelt berücksichtigt.

Für die Analyse der anharmonischen Resonanzen wurden die Energiezustände des oberen Zustandes mit einem Watson-ähnlichen Hamiltonian H_W in A Reduktion und Γ -

Repräsentation gefittet [Gl. 3.1; 11.a)]. Die verwendeten Hamilton-Matrizen beziehen als Nebendiagonalelemente die notwendigen Fermi-Parameter, deren höhere Terme (h_2 , h_3 und h_4) sowohl K_a - als auch J-abhängige Parameter darstellen, mit ein. Die Matrixelemente, die mit der Fermi Resonanz verbunden sind, werden exemplarisch für das ν_1 -Bandensystem in Tab. 3.4 und Gleichung 3.2 angegeben.

Tab. 3.4: Hamilton-Matrizen für die drei in anharmonischer Resonanz stehenden Banden ($\nu_1 = 1$), ($\nu_3 = 1, \nu_5 = 2$), ($\nu_2 = \nu_3 = 1$)

	$\nu_1 = 1$	$\nu_3 = 1, \nu_5 = 2$	$\nu_2 = \nu_3 = 1$
$\nu_1 = 1$	H_W	cc	Cc
$\nu_3 = 1, \nu_5 = 2$	H_{anh}	H_W	0
$\nu_2 = \nu_3 = 1$	H_{anh}	0	H_W

$$H^{anh} = h_1^{anh} + h_2^{anh} J_z^2 + h_3^{anh} J^2 + h_4^{anh} J_{xy}^2 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

3.5.1 Grundzustand

Die Grundzustandsparameter einschließlich der quartischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten sind aus Mikrowellenspektren im Bereich von 26.5 - 40.0 GHz ($J_{\max} = 5$) [25] und 6.7 - 18.4 GHz mit ($J_{\max} = 9$) [26] bestimmt worden. Die ermittelten Werte sind in Tab. 3.5 (1. Spalte) aufgeführt. Für das Hauptisotopomer $^{32}\text{S}^{12}\text{CF}_2$ wurde mit Hilfe von GSCD der Grundzustand neu berechnet (Tab. 3.5, 2. Spalte). Dabei wurden die veröffentlichten Mikrowellenübergänge, die ein Gewicht von 10^3 für [25] und 10^6 für [26] erhielten, mit insgesamt 9571 einheitsgewichteten GSCD der ν_4 -Bande, für die $J_{\max} = 88$ und $K_a(\max) = 49$ betragen, zusammen gefittet.

Durch die Einführung der GSCD konnten die Grundzustandsparameter bestätigt und dabei die quartischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten durchschnittlich um eine Größenordnung verbessert werden. Dieses begründet sich durch die hohe Anzahl von GSCD (> 4000) oberhalb $J = 40$ und $K_a = 15$. Die Standardabweichung der GSCD beträgt $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (ca. 10.5 MHz), während die Grundzustandsdaten aus den reinen Rotationsübergängen mit einer Standardabweichung von ca. 15 kHz berechnet worden sind. Der neu berechnete

Tab. 3.5: Grundzustandsparameter in cm^{-1} von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$, A Reduktion, I'-Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	$v = 0$ aus MW-Daten a)	$v = 0$ aus MW- und IR-Daten b)
A	0.396 647 03(3)	0.396 646 80(11)
B	0.171 221 142(2)	0.171 221 102(37)
C	0.119 428 480 3(26)	0.119 428 434(27)
Δ_J $\times 10^8$	3.436(19)	3.421 73(90)
Δ_{JK} $\times 10^8$	20.36(21)	20.180 2(73)
Δ_K $\times 10^8$	31.78(56)	31.978 1(98)
δ_J $\times 10^8$	1.096(5)	1.094 76(34)
δ_K $\times 10^8$	17.378(47)	17.292 7(99)
Anzahl der GSCD c)	-	9571

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) aus [25] und [26]; b) Ein gewichteter Least Squares Fit von Mikrowellenübergängen und GSCD der ν_4 -Bande; c) dimensionslos.

Grundzustand wurde für alle Berechnungen der Rotationsparameter der angeregten Zustände verwendet.

3 5.2 Die angeregten Zustände unterhalb 900 cm^{-1} : ν_5 , ν_3 , ν_6 und ν_2

Zwischen 4400 und 7400 Linien wurden jeweils für jede Bande in die Analyse einbezogen. Die Standardabweichungen, die um $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ liegen, unterschreiten deutlich die erreichten Auflösungen (ca. $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) und bestätigen die Zuordnung. In Tabelle 3.6 sind die Rotationskonstanten dieser vier Grundschwingungen aufgeführt. Die Abweichungen betragen maximal 0.22% (A_2) bzw. 4.1% (δ_K , δ) vom Grundzustand, was zeigt, daß die getroffenen Zuordnungen dem Modell entsprechen. Ferner wird die Richtigkeit des Modells durch die angefertigten Simulationen, Abb. 3.3, 3.4, 3.8 und 3.10, bekräftigt.

Tab. 3.6: Rotationsparameter (cm⁻¹) der angeregten Zustände $v_5 = 1$, $v_3 = 1$, $v_6 = 1$ und $v_2 = 1$ von SCF₂, A Reduktion, I^r-Repräsentation, A = B_Z, B = B_X, C = B_Y

	v = 0	v ₅ = 1	v ₃ = 1	v ₆ = 1	v ₂ = 1
E _v	-	419.545 795(13)	526.696 640(11)	623.187 268(12)	789.535 181(11)
A	0.396 646 80	0.397 170 378(51)	0.396 202 072(34)	0.396 196 710(49)	0.395 794 664(34)
B	0.171 221 10	0.171 377 831(41)	0.171 398 406(24)	0.171 277 955(42)	0.170 955 750(20)
C	0.119 428 43	0.119 053 586(16)	0.119 652 680(11)	0.119 529 444(41)	0.119 207 492(14)
Δ _J x10 ⁸	3.422	3.396 1(11)	3.489 29(35)	3.324 3(10)	3.414 52(27)
Δ _{JK} x10 ⁸	20.180	20.712 9(51)	19.517 1(18)	20.608 4(54)	20.479 9(15)
Δ _K x10 ⁸	31.978	31.999 1(51)	32.573 8(22)	31.513 6(57)	31.768 9 (22)
δ _J x10 ⁸	1.094 8	1.125 07(58)	1.081 98(19)	1.285 34(59)	1.086 35(17)
δ _K x10 ⁸	17.293	17.909 1(66)	17.106 5(23)	16.575(11)	17.378 2(26)
N ^{a)}	-	5334	7426	4423	6645
J ["] _{max} ^{b)}	-	85	93	88	85
K ["] _{max} ^{b)}	-	41	50	47	49
σ (Fit) x10 ⁴	-	3.3	3.7	3.2	3.5

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Anzahl Übergänge; b) dimensionslos.

Eine genauere Betrachtung der Schwingungskorrekturen $\alpha_v^{A,B,C}$ ermöglicht eine Interpretation der Q-Zweige von v_2 und v_3 in Abb. 3.2. Unter Vernachlässigung der Zentrifugaldehnungskoeffizienten wird der Verlauf der Q-Zweige für hohe K_a -Werte durch Gleichungen (3.3 - 3.5) angenähert wiedergegeben:

$$\Delta v \approx v_{\text{sub}} + \frac{1}{2} \left(B'_v + C'_v \right) J' \left(J' + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(B''_v + C''_v \right) J'' \left(J'' + 1 \right) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$v_{\text{sub}} \approx v_0 + \left[\left(A'_v - A''_v \right) - \frac{1}{2} \left(B'_v + C'_v \right) - \frac{1}{2} \left(B''_v + C''_v \right) \right] K_a^2 \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Mit

$$\alpha_v^{A,B,C} = B_0^{Z, X, Y} - B_v^{Z, X, Y} \quad (\text{in I}^r\text{-Repräsentation})$$

gilt für den Q-Zweig einer Parallelbande :

$$\Delta v \approx v_0 + \frac{1}{2} K_a^2 \left(\alpha_v^B + \alpha_v^C - 2\alpha_v^A \right) - \frac{1}{2} J(J+1) \left(\alpha_v^B + \alpha_v^C \right) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Für die Deformationsschwingung v_3 sind α_3^B und α_3^C negativ, was man aufgrund der Molekülbewegung auch erwarten würde. Während die einzelnen Subbanden, die durch den K_a -abhängigen Term beschrieben werden, analog wie bei der Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen abschattieren, verlaufen die Q-Linien mit steigendem J innerhalb der Subbande zu höheren Wellenzahlen. Demgegenüber ist der J -abhängige Term der v_2 -Bande negativ, d. h. die Subbande schattiert mit J zu kleineren Wellenzahlen ab. Folglich ist der Q-Zweig der v_2 -Bande breiter als jener der v_3 -Bande. Ferner ist die symmetrische CF_2 -Streckschwingung mit einer Veränderung der Bindungslängen verbunden. Die positiven α -Werte besagen, daß die Rotationskonstanten während der Schwingung kleiner, die Trägheitsmomente und somit die Bindungsabstände größer werden.

3.5.3 Rotationsschwingungsanalyse der anharmonischen Resonanz zwischen v_4 und $v_2 + v_5$

Die ermittelten Rotationsparameter der Grundschwingung sowie des Störers, die sich aus Tab. 3.6 ergeben und in Tab. 3.7 zusammengefaßt sind, spiegeln die Erwartungen wider. Verglichen mit dem Grundzustand sind die Abweichungen kleiner 0.3 % (A_4) für A, B und C bzw. kleiner 7% ($\Delta_{JK}, 25$) für die quartischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten. Der Vergleich von ermittelten (Spalte 4) und aus Tab. 3.6 berechneten Rotationskonstanten (Spalte 5) des Kombinationstons zeigte für den Großteil der Parameter eine gute Übereinstimmung. Die Standardabweichung von $3.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, welche die erreichte Auflösung ($25 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) deutlich unterschreitet, bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung. Systematische Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Übergängen treten nicht auf. Zusätzliche Resonanzen, die durch die Obertöne $2v_6$ (A_1 , ber. 1246 cm^{-1}) bzw. $3v_5$ (A_1 , ber. 1254 cm^{-1}) sowie den Kombinationston $v_3 + v_6$ (B_2 , ber. 1149 cm^{-1}) hervorgerufen werden könnten, wurden nicht beobachtet.

Das Nebendiagonalelement h_1^{anh} , das die Fermi Resonanz zwischen v_4 und $v_2 + v_5$ beschreibt, kann numerisch aus den Daten nicht bestimmt werden, da die Aufspaltung zwischen den wechselwirkenden Energiezuständen beider Banden über den untersuchten Bereich nahezu konstant bleibt. Der mit h_1^{anh} korrelierte Fermi-Parameter k_{245} ist vom Intensitätsverhältnis der beiden Banden abhängig. Mit der Annahme, daß der Kombinations-

Tab 3.7: Rotationsparameter (cm^{-1}) des Grundzustandes sowie von $v_4 = 1$ und von $v_2 = 1$, $v_5 = 1$ von SCF_2 , A Reduktion, Γ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	$v = 0$	$v_4 = 1$	$v_2 = 1, v_5 = 1$	$v_2 = 1, v_5 = 1$ ber. a)
E_v	-	1199.123 48(19)	1208.779 54(21)	1209.081
A	0.396 646 80	0.395 360 00(130)	0.396 414 00(140)	0.396 314 2
B	0.171 221 102	0.170 542 831(870)	0.171 179 484(880)	0.171 112 5
C	0.119 428 434	0.118 672 579(300)	0.118 851 811(320)	0.118 832 7
$\Delta_K \times 10^6$	0.319 781	0.334 099 2(4700)	0.317 111 1(5300)	0.317 0
$\Delta_{KJ} \times 10^6$	0.201 802	0.190 677 6(2900)	0.219 793 0(3600)	0.210 1
$\Delta_J \times 10^7$	0.342 173	0.325 139 0(5500)	0.351 680 0(7300)	0.338 9
$\delta_K \times 10^6$	0.172 927	0.174 326 2(3700)	0.180 159 6(5100)	0.179 9
$\delta_J \times 10^7$	0.109 476	0.103 407 8(3100)	0.119 704 3(4200)	0.111 7
		$\langle v_2 = 1 \ v_5 = 1 \ v_4 = 1 \rangle$		
h_1^{anh}		13.0 b)		
$h_2^{\text{anh}} \times 10^3$		-0.165 279 8(5600)		
$h_3^{\text{anh}} \times 10^4$		-0.630 702(1800)		
$h_4^{\text{anh}} \times 10^4$		0.160 083(1800)		
$J_{\text{max}}^{\text{c)}$		89	84	
$K_{\text{max}}^{\text{c)}$		42	42	
N c), d)		3003	1530	

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Berechnet aus den Parametern von Tab. 3.6 unter Vernachlässigung der Anharmonizität; b) bei der Berechnung festgehalten; c) dimensionslos; d) Linienanzahl.

Statistische Analyse der Ergebnisse, $\delta = |E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}|$ (10^{-3} cm^{-1})

$0 \leq \delta < 0.3$	73.8 %	aller Energien
$0.3 \leq \delta < 0.6$	17.8 %	
$0.6 \leq \delta < 1.2$	7.4 %	
$1.2 \leq \delta < 2.4$	1.0 %	

Standardabweichung = $0.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

ton kein eigenes Übergangsmoment besitzt, können für $h_1^{\text{anh}} = 13.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ Simulationen erhalten werden, die mit dem experimentellen Spektrum in guter Übereinstimmung stehen. Für $h_1^{\text{anh}} = 13.0 \text{ cm}^{-1}$ liegt ein Intensitätsverhältnis ($I(\nu_4) : I(\nu_2 + \nu_5)$) von ca. 2 : 1 vor. Es zeigt sich aber, daß in dem Intervall für h_1^{anh} , $13.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, die entörteten Bandenzentren von ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$ stark variieren (Tab. 3.8). Berechnungen eines anharmonischen Kraftfeldes, das Informationen über Fermi-Parameter und Anharmonizitätskonstanten liefert, wurden noch nicht durchgeführt. Der Vergleich mit dem isostrukturellen Difluorvinyliden $:\text{C}=\text{CF}_2$, dessen Matrix IR-Spektrum beobachtet worden ist, zeigt Parallelen [35]. Auch hier wird eine Fermi Resonanz zwischen ν_4 ($\nu_{\text{eff}} = 1267 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu_2 + \nu_5$ ($\nu_{\text{eff}} = 1245 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Die Fermi-Konstante k_{245} ($= 10.25 \text{ cm}^{-1}$) wurde aus den Vergleich der Intensitäten beider Banden bestimmt. Ferner gelang es, durch *ab initio* Berechnungen die Anharmonizitätskonstante x_{25} ($= -0.34 \text{ cm}^{-1}$) von $:\text{C}=\text{CF}_2$ zu ermitteln. Der Vergleich mit der Anharmonizitätskonstante x_{25} von SCF_2 für $h_1^{\text{anh}} = 13.0 \text{ cm}^{-1}$ ($x_{25} = -0.304 \text{ cm}^{-1}$, Tab. 3.8) zeigt eine überraschende Übereinstimmung.

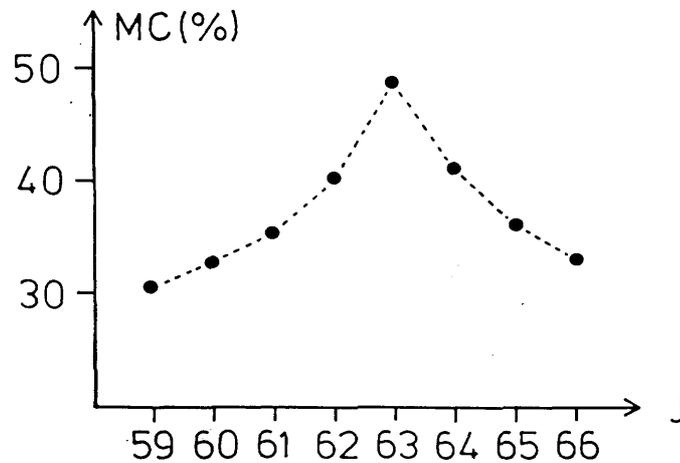
Tab. 3.8: Zusammenhang zwischen h_1^{anh} , entörteten Bandenzentren und Anharmonizitätskonstanten x_{25} (cm^{-1}) sowie Intensitätsverhältnis in dem Fermi-Paar $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$

h_1^{anh}	ν_0 ($\nu_4 = 1$)	ν_0 ($\nu_2 = 1, \nu_5 = 1$) ^{a)}	x_{25}	$I(\nu_4):I(\nu_2 + \nu_5)$ ^{b)}
0	1190.084	1217.819	8.738	-
12.5	1197.947	1209.956	0.875	72 : 28
12.75	1198.498	1209.405	0.324	70 : 30
13.0	1199.123	1208.779	-0.302	67 : 33
13.25	1199.859	1208.043	-1.038	64 : 36
13.5	1200.780	1207.123	-1.958	61 : 39

a) berechnetes Bandenzentrum bei 1209.081 cm^{-1} ; b) Intensitätsverhältnis, dimensionslos.

Obwohl die effektiven Bandenzentren mehr als 27.7 cm^{-1} voneinander getrennt sind, ist es möglich, $(\Delta K_a = \pm 2)$ - bzw. $(\Delta K_a = \pm 4)$ -Resonanzen im Spektrum zu beobachten. Dieses führt dazu, daß die J- und K_a -abhängigen Fermi-Parameter h_2^{anh} , h_3^{anh} und h_4^{anh} (Tab. 3.7) bestimmt werden konnten. Ein Beispiel für eine $\Delta K_a = \pm 2$ Resonanz findet man für die [J 30 K_c]-Niveaus von $\nu_4 = 1$ und die [J 28 K_c]-Niveaus von $\nu_2 = \nu_5 = 1$. Für $J = 63$ beträgt der Mischungskoeffizient nahezu 50 %, was darauf hindeutet, daß sich beide Niveaus an dieser Stelle kreuzen (Abb. 3.11).

Abb. 3.11: Beispiel für eine ($\Delta K_a = \pm 2$)-Resonanz zwischen ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$. Dargestellt werden die Mischungskoeffizienten der oberen [J 30 K_c]-Niveaus der ν_4 -Bande und [J 28 K_c]-Niveaus des Kombinationstons.



Analog zeigt Tab. 3.9 ein Beispiel für eine ($\Delta K_a = \pm 4$)-Resonanz. Die Energiezustände [54 18 37] von $\nu_4 = 1$ und [54 14 41] von $\nu_2 = \nu_5 = 1$ liegen dicht beisammen. Der Mischungskoeffizient nimmt mit 34.7 % ein Maximum ein, während er im Durchschnitt bei 30 % liegt.

Tab. 3.9: Beispiel einer ($\Delta K_a = \pm 4$)-Resonanz für das Bandensystem $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$

	J	K_a	K_c	E' (cm^{-1})	Mischungskoeffizient (%)
$\nu_4 = 1$	52	18	35	1679.925	30.1
$\nu_2 = \nu_5 = 1$	52	14	39	1680.226	
$\nu_4 = 1$	54	18	37	1712.464	34.7
$\nu_2 = \nu_5 = 1$	54	14	41	1712.392	
$\nu_4 = 1$	56	18	39	1746.332	30
$\nu_2 = \nu_5 = 1$	56	14	43	1745.512	

3.5.4 Rotationsschwingungsanalyse der anharmonischen Resonanz zwischen $\nu_2 + \nu_3$, ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$

Die in Tab. 3.10 wiedergegebenen Werte zeigen, daß die Rotationsparameter der angeregten Zustände nur wenig von denen des Grundzustandes differieren. Die Abweichungen betragen für die Rotationskonstanten A, B, C bis zu 0.5% (A_1) bzw. maximal 7 % (δ_K , 355) für die

Tab. 3.10: Rotationsparameter (cm^{-1}) des Grundzustandes, der Zustände $v_1 = 1$, $v_2 = v_3 = 1$ sowie $v_5 = 2$, $v_3 = 1$ von SCF_2 , A Reduktion, I'-Repräsentation, $A = B_Z$, $B = B_X$, $C = B_Y$

	$v = 0$	$v_2 = 1, v_3 = 1$ ber. a)	$v_2 = 1, v_3 = 1$	$v_1 = 1$	$v_3 = 1, v_5 = 2$	$v_3 = 1, v_5 = 2$ ber. a)
E_v		1316.232	1314.058 03(18)	1363.165 12(55)	1366.063 27(57)	1365.788
A	0.396 646 80	0.395 345 9	0.395 347 95(99)	0.395 151 8(14)	0.397 239 4(28)	0.397 243 2
B	0.171 221 102	0.171 133 1	0.171 145 45(44)	0.170 421 23(48)	0.171 710 97(90)	0.171 711 9
C	0.119 428 434	0.119 431 7	0.119 475 24(22)	0.119 067 10(31)	0.118 894 47(36)	0.118 903 0
$\Delta_K \times 10^6$	0.319 781	0.323 6	0.329 028(760)	0.311 456(550)	0.320 224(560)	0.326 1
$\Delta_{JK} \times 10^6$	0.201 802	0.198 2	0.193 629(550)	0.206 834(220)	0.205 623(180)	0.205 8
$\Delta_J \times 10^7$	0.342 173	0.348 2	0.349 956(790)	0.342 059(430)	0.345 438(180)	0.343 8
$\delta_K \times 10^6$	0.172 927	0.171 9	0.172 551(530)	0.171 877(320)	0.184 357(110)	0.183 8
$\delta_J \times 10^7$	0.109 476	0.107 4	0.107 475(440)	0.107 857(250)	0.115 401(930)	0.114 3
			$\langle v_2 = 1 \ v_3 = 1 \ v_1 = 1 \rangle$	$\langle v_3 = 1 \ v_5 = 2 \ v_1 = 1 \rangle$		
h_1^{anh}			12.3 b)	-0.660 736 3(1100)		
$h_2^{\text{anh}} \times 10^5$				0.299 4(1600)		
$h_3^{\text{anh}} \times 10^5$				-0.586 006(4600)		
$J_{\text{max}}^{\text{c)}$			77	89	89	
$K_{\text{max}}^{\text{c)}$			39	41	27	
$N^{\text{c), d)}$			1587	3128	1144	

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Berechnet aus den Parametern von Tab. 3.6 unter Vernachlässigung der Anharmonizität;

b) bei der Berechnung festgehalten; c) dimensionslos; d) Linienanzahl.

Statistische Analyse der Ergebnisse, $\delta = |E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}|$ (10^{-3} cm^{-1})

$0 \leq \delta < 0.3$ 64.5 % aller Energien

$0.3 \leq \delta < 0.6$ 23.3 %

$0.6 \leq \delta < 1.2$ 10.7 %

$1.2 \leq \delta < 2.4$ 1.5 %

Standardabweichung = $0.40 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Zentrifugaldehnungskoeffizienten. Die resultierende Standardabweichung von $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, die ein Sechstel der Auflösung ($25 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) beträgt, bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung. Der Vergleich zwischen berechneten und den aus Inkrementen nach Tab. 3.6 zusammengesetzten Rotationsparametern (Tab. 3.10: Spalte 3 und 4 für $\nu_2 + \nu_3$ bzw. Spalte 6 und 7 für $\nu_3 + 2\nu_5$) zeigte eine gute Übereinstimmung.

Mit Hilfe der Gleichungen 3.3 - 3.5 läßt sich die Gestalt der Q-Zweige in Abb. 3.6 interpretieren. Im Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$ ist α_{23}^A sehr viel größer als $\alpha_{23}^B + \alpha_{23}^C$. Die Subbanden sind einerseits zu kleineren Wellenzahlen abgeschattiert und andererseits deutlich voneinander separiert, was sich auch in der Intensitätsalternanz als Folge der Kernspinstatistik zeigt. Durch den positiven Betrag von $(\alpha_{23}^B + \alpha_{23}^C)$ laufen die Übergänge einer Subbande mit J zu kleineren Wellenzahlen. Der große, positive α_{23}^A -Wert geht mit einer Vergrößerung der mittleren Abstände vom Massenschwerpunkt einher, die man aufgrund der Molekülbewegung während der Schwingung erwarten sollte.

Die α -Werte der ν_1 -Bande beschreiben den Verlauf des Q-Zweigs Q^- . Die Abschattierung zu kleineren Wellenzahlen über nahezu 3 cm^{-1} deutet darauf hin, daß α_1^A , α_1^B und α_1^C ebenso wie die α -Werte der ν_2 -Bande stark positiv sein müssen. Beide Schwingungen, ν_1 und ν_2 , besitzen ähnliche Molekülbewegungen. Die positiven α -Werte entsprechen einer Zunahme des Trägheitsmoments und einer Vergrößerung der Abstände vom Massenschwerpunkt. Demgegenüber ist α_{335}^A im Kombinationsobererton negativ, und der Betrag von $(\alpha_{335}^B + \alpha_{335}^C)$ sehr klein und positiv. Folglich schattiert die Bande zu höheren Wellenzahlen ab und begründet die Bandenkante bei 1366.57 cm^{-1} im Q-Zweig Q^+ . Für kleine K_a -Werte ist die anharmonische Resonanz zwischen ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$ am größten, d. h. der Mischungskoeffizient ist für beide Banden gleich und die Abstoßung wechselwirkender Energiezustände ist maximal. Für $K_a = 1$ besteht dementsprechend die ${}^qQ^+$ -Subbande hauptsächlich aus Linien mit ν_1 -Charakter. Das effektive Bandenzentrum ($J = K_a = K_c = 0$) der ν_1 -Bande entspricht demzufolge der Bandenkante bei 1366.71 cm^{-1} . Umgekehrt besitzt der ${}^qQ_1^-$ -Zweig von Q^- hauptsächlich $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Charakter, und das effektive Bandenzentrum des Störers liegt bei 1365.43 cm^{-1} . Mit zunehmendem K_a nimmt die Wechselwirkung zwischen beiden Banden ab, d. h. die Intensität der qQ -Zweige hoher K_a -Werte von $\nu_3 + 2\nu_5$ geht gegen null und limitiert somit die Ausdehnung des Q-Zweiges Q^+ .

Wie erwähnt, stehen die Banden ν_1 und $\nu_3 + 2\nu_5$ für kleine K_a -Werte in völliger anharmonischer Resonanz, und es gelingt, die Fermi-Parameter h_1^{anh} , h_2^{anh} und h_3^{anh} mit Signifikanz zu bestimmen. Da jedoch beide effektiven Bandenzentren dicht beisammen liegen und sich somit beide Banden stark überlagern, erweist sich die Rotationschwingungsanalyse

im Gegensatz zu jener der übrigen a-Typ-Banden als schwierig und muß grundsätzlich durch GSCD abgesichert werden.

In Tab. 3.11 sind die Mischungskoeffizienten (in %) für das obere Schwingungsrotationsniveau [$J = 59$, $K_a = \text{ungerade}$, $K_c = \text{ungerade}$] der ν_1 - und $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Banden angegeben. Man erkennt, daß mit steigendem K_a von $\nu_1 = 1$ die Mischungskoeffizienten für den Zustand $\nu_3 = 1$, $\nu_5 = 2$ stark abnehmen und umgekehrt. Es muß jedoch bedacht werden, daß mit steigendem K_a das Übergangsmoment des Störers abnimmt und die Intensität der Linien zumeist so schwach wird, daß man sie kaum noch beobachten kann. Die Mischungskoeffizienten des Kombinationstons $\nu_2 + \nu_3$ hingegen variieren nicht so stark, was belegt, daß die anharmonische Resonanz zwischen ν_1 und $\nu_2 + \nu_3$ zu kleineren Effekten führt. Für K_a -Werte ≤ 7 von $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$, $\nu_5 = 2$ beobachtet man Kreuzungen im Spektrum. ${}^{\text{Q}}\text{P}_{K_a}$ - bzw. ${}^{\text{Q}}\text{R}_{K_a}$ -Serien beider Banden verlaufen nicht regulär, d. h. ab einem bestimmten J-Wert erfolgt ein Sprung von ca. 1.3 cm^{-1} zu höheren bzw. tieferen Wellenzahlen. Tab. 3.11 spiegelt diesen anormalen Verlauf ebenfalls wider. So liegen die angeregten Schwingungsniveaus [59 1 59] und [59 3 57] der ν_1 -Bande oberhalb derer der $(\nu_3 + 2\nu_5)$ -Bande, wogegen sich die Reihenfolge für die folgenden Niveaus ([59 5 55],...) umdreht.

Tab. 3.11: Mischungskoeffizient für $J = 59$ des Bandensystems $\nu_2 + \nu_3 / \nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5$

	J	K_a	K_c	%(1) a)	%(2) a)	%(3) a)	E' (cm^{-1})
$\nu_1 = 1$	59	1	59	65.6	30.6	3.8	1794.929
	59	3	57	49.1	48.0	2.8	1822.438
	59	5	55	61.9	34.3	3.7	1847.247
	59	7	53	73.9	21.6	4.5	1871.850
	59	9	51	81.1	14.0	4.9	1894.860
	59	11	49	85.3	9.5	5.2	1916.167

$\nu_3 = 1, \nu_5 = 2$	59	1	59	28.9	69.4	1.8	1793.493
	59	3	57	45.3	52.0	2.8	1821.113
	59	5	55	32.5	65.7	1.9	1848.641
	59	7	53	20.5	78.3	1.2	1873.456
	59	9	51	13.3	86.0	0.7	1896.766
	59	11	49	9	90.5	0.5	1918.420

a) %(1), %(2), %(3) stellt den Mischungskoeffizient dar, mit (1) = ($\nu_1 = 1$), (2) = ($\nu_3 = 1$, $\nu_5 = 2$) und (3) = ($\nu_2 = \nu_3 = 1$).

Wie für das Bandensystem $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ konnte das Nebendiagonalelement h_1^{anh} der anharmonischen Resonanz zwischen ν_1 und $\nu_2 + \nu_3$ numerisch nicht bestimmt werden und wurde für den Fit festgehalten. Mit der Ausgangslage, daß die ungestörten Rotationsparameter des $(\nu_2 = \nu_3 = 1)$ -Zustandes denen des aus den Inkrementen von $\nu_2 = 1$ und $\nu_3 = 1$ berechneten Zustandes ähnlich sind, kann zwischen simuliertem und experimentellem Spektrum mit $h_1^{\text{anh}} = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ das günstigste Intensitätsmuster erreicht werden. Das Intensitätsverhältnis ($I(\nu_2 + \nu_3) : I(\nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5)$) beträgt 7 : 93. Eine Kopplung zwischen $\nu_2 + \nu_3$ und $\nu_3 + 2\nu_5$ wurde nicht in Betracht gezogen. Im Gegensatz zum Fermi-Dublett $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ werden keine $\Delta K_a = \pm 2$ oder ± 4 Resonanzen im Spektrum beobachtet. Folglich können die J- bzw. K_a -abhängigen anharmonischen Korrekturterme h_2^{anh} , h_3^{anh} und h_4^{anh} nicht bestimmt werden.

Für die Anharmonizitätskonstanten x_{23} ($x_{ij}(\text{eff}) = -5.082 \text{ 7 cm}^{-1}$; $x_{ij}(\text{entstört}) = -2.173 \text{ 7 cm}^{-1}$) und $2x_{35} + 2x_{55}$ ($x_{ij}(\text{eff}) = -0.362 \text{ 5 cm}^{-1}$; $x_{ij}(\text{entstört})_{ij} = 0.173 \text{ 7 cm}^{-1}$) fehlen Referenzwerte.

3.5.5 Bestimmung der Gleichgewichtsrotationsparameter von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$

Ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige, experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsrotationsparameter von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ aus den Grundzustandskonstanten A_0 , B_0 und C_0 und den Schwingungskorrekturen nach Gl. 3.6 - 3.8 .

$$A_e = A_0 + \frac{1}{2} \left(\alpha_1^A + \alpha_2^A + \alpha_3^A + \alpha_4^A + \alpha_5^A + \alpha_6^A \right) \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \left(\alpha_1^B + \alpha_2^B + \alpha_3^B + \alpha_4^B + \alpha_5^B + \alpha_6^B \right) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$$C_e = C_0 + \frac{1}{2} \left(\alpha_1^C + \alpha_2^C + \alpha_3^C + \alpha_4^C + \alpha_5^C + \alpha_6^C \right) \quad (\text{Gl. 3.8})$$

mit $\alpha_v^{A,B,C} = B_0^{z,x,y} - B_v^{z,x,y}$ (in I^F Repräsentation)

Zusätzlich wurde der Trägheitsdefekt Δ aus den Trägheitsmomenten nach Gl. 3.9 berechnet.

$$\Delta = I_v^C - I_v^B - I_v^A \quad (\text{Gl. 3.9})$$

(mit $A = h/8\pi^2cI_A$, $B = h/8\pi^2cI_B$, $C = h/8\pi^2cI_C$, (Gl. 2.10))

Die effektiven Trägheitsmomente, $I_V^{A,B,C}$, die sich nach Gl. 2.10 aus den Rotationskonstanten bestimmen lassen, sind nicht gleichbedeutend mit den mittleren Trägheitsmomenten eines Schwingungszustandes, $I_Z^{A,B,C}$, bzw. denen im schwingungsfreien Gleichgewicht, $I_e^{A,B,C}$, die die Planaritätsbeziehung (Gl. 3.10) für planare Moleküle erfüllen.

$$I_V^C = I_V^B + I_V^A \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Bedingt durch Vibrationseffekte, die durch die Schwingungskorrekturen, die α -Werte, ausgedrückt werden, ist Gl. 3.10 für effektive Trägheitsmomente nicht mehr erfüllt. Es treten signifikante Abweichungen auf, die man als Trägheitsdefekt Δ definiert (Gl. 3.9). Für Moleküle mit kleinen Rotationskonstanten bzw. großen Trägheitsmomenten sind die ermittelten Trägheitsdefekte vergleichsweise gering. Daher werden in der Literatur Trägheitsdefekte oft als Beleg für die Planarität eines Moleküls mit vier oder mehr Atomen herangezogen. In

Tab. 3.12: Zusammenfassung der Schwingungskorrekturen (10^{-4} cm^{-1}) aller analysierten Banden, Rotationskonstanten (cm^{-1}) und Trägheitsdefekte ($\text{u}\text{\AA}^2$) von $^{32}\text{S}^{12}\text{CF}_2$

	$A_0 - A_V$	$B_0 - B_V$	$C_0 - C_V$	Δ	$\delta\Delta = \Delta_V - \Delta_0$
ν_1	14.950 4(140)	7.998 7(48)	3.613 4(34)	0.002 3	-0.194 6
ν_2	8.521 4(14)	2.653 5(6)	2.209 4(4)	0.214 2	0.017 3
ν_3	4.447 3 (14)	-1.773 1(6)	-2.242 5(4)	-0.013 6	-0.210 5
ν_4	12.868 0(130)	6.782 7(91)	7.558 6(33)	0.568 0	0.371 1
ν_5	-5.235 8(16)	-1.567 3(8)	3.748 4(4)	0.787 4	0.590 5
ν_6	4.500 9(16)	-0.568 6(8)	-1.010 1(7)	0.062 1	-0.134 8
$\nu_2 + \nu_5$	2.328(15)	0.416(9)	5.766(4)	0.832 8	0.635 8
$\nu_2 + \nu_3$	12.989(10)	0.757(5)	-0.468(3)	-0.041 6	-0.237 8
$\nu_3 + 2\nu_5$	-5.921(29)	-4.899(9)	5.340(4)	1.175 1	0.978 2
	A	B	C	Δ	
Grundzustand (r_0)	0.396 646 80(11)	0.171 221 10(4)	0.119 428 43(3)	0.196 9	
Mittelwerte (r_Z) ^{a)}	0.394 279 1(17)	0.170 950 2(13)	0.119 377 6(13)	-0.003 5	
Gleichgewicht (r_e)	0.398 649 4(31)	0.171 897 4(17)	0.120 122 3(9)	-0.017 6	

a) [26].

Tab. 3.12 sind die α -Werte aller analysierten Banden, die Rotationskonstanten des Grundzustandes und Gleichgewichtes, sowie die Trägheitsdefekte zusammengestellt. Erwartungsgemäß sind die Rotationskonstanten im Gleichgewicht größer als im Grundzustand. Dennoch weicht der Trägheitsdefekt Δ_e signifikant von null ab. Nach Oka und Morino [36] setzt sich der Trägheitsdefekt nach Gl. 3.11 neben einem Anteil der Vibration Δ_{vib} aus Anteilen von Elektron-Rotations-Wechselwirkung Δ_{elec} und Zentrifugaldehnungseffekten Δ_{cent} zusammen, deren Betrag jedoch bedeutend geringer ist.

$$\Delta = \Delta_{\text{vib}} + \Delta_{\text{elec}} + \Delta_{\text{cent}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Es zeigt sich aber, daß für Moleküle mit π -Elektronen in der Molekülebene der elektronische Anteil des Trägheitsdefektes nicht zu vernachlässigen ist. Der Vergleich mit den isovalenten Molekülen H_2CO , OCF_2 (beide $\Delta_{\text{elec}} = -0.0052 \text{ u}\text{\AA}^2$) oder ClNO_2 ($\Delta_{\text{elec}} = -0.0104 \text{ u}\text{\AA}^2$) [36] deutet darauf hin, daß der negative Gleichgewichtswert Δ_e von SCF_2 hauptsächlich auf Δ_{elec} zurückzuführen ist. Ferner stimmt der Wert des Grundzustandes Δ_0 sehr gut überein mit dem des isoelektronischen ClNO_2 ($\Delta_0 = 0.2079 \text{ u}\text{\AA}^2$) [36]. Der Vibrationsanteil Δ_{vib} , der angenähert durch die Differenz $\Delta_0 - \Delta_e (= 0.2145 \text{ u}\text{\AA}^2)$ wiedergegeben wird, sollte gleich der Summe der Inkremente $\frac{1}{2} \sum \delta\Delta (= 0.2195 \text{ u}\text{\AA}^2)$ sein. Auch diese Gleichheit wird bestätigt.

Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Parameter läßt sich durch eine Inkrementberechnung der drei Kombinationstöne überprüfen. Dabei werden $\Delta\alpha (= \alpha_{ij}^{\text{A,B,C}} - (\alpha_i^{\text{A,B,C}} + \alpha_j^{\text{A,B,C}}))$ und $\Delta(\delta\Delta)$ -Werte ($= \delta\Delta_{ij} - (\delta\Delta_i + \delta\Delta_j)$) anhand von Tab. 3.12 berechnet. Sie sollten im Idealfall null betragen. Die Ergebnisse, die in Tab. 3.13 zusammengestellt sind, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für den Kombinationston $\nu_3 + 2\nu_5$. Demgegenüber kommt es zu signifikanten Abweichungen für die beiden anderen Kombinationstöne, in denen der ($\nu_2 = 1$)-Zustand als Inkrement involviert ist. Dieses läßt vermuten, daß die ν_2 -Bande in schwacher

Tab. 3.13: Ergebnisse der Inkrementberechnung ($\Delta\alpha^{\text{A,B,C}}$ in 10^{-4} cm^{-1} und $\Delta\delta\Delta$ in $\text{u}\text{\AA}^2$)

	$\Delta\alpha^{\text{A}}$	$\Delta\alpha^{\text{B}}$	$\Delta\alpha^{\text{C}}$	$\Delta\delta\Delta$
$\nu_2 + \nu_5$	-0.957	-0.671	-0.131	+0.028 1
$\nu_2 + \nu_3$	+0.081	-0.124	-0.434	-0.044 7
$\nu_3 + 2\nu_5$	+0.104	+0.008	+0.087	+0.007 7

anharmonischer Resonanz mit dem Oberton $2\nu_5$ steht. Aus der Analyse der ν_2 -Bande ergab sich keinerlei Anzeichen einer Störung. Störungseffekte werden durch die effektiven Rotationsparameter der Bande absorbiert.

Als Folge der Planaritätsbedingung können von planaren, asymmetrischen Molekülen nur zwei der drei Rotationskonstanten für die Strukturbestimmung verwendet werden. Für die Struktur von SCF_2 ist es daher erforderlich, die Rotationskonstanten eines zweiten Isotopomers (z. B.: $^{34}\text{S}^{12}\text{CF}_2$, $^{32}\text{S}^{13}\text{CF}_2$) zu ermitteln.

3.6 Zusammenfassung und abschließende Diskussion der Ergebnisse

Das planare, vieratomige Molekül SCF_2 wurde erstmals im Bereich der sechs Grundschwingungen vollständig durch hochaufgelöste FTIR-Spektren untersucht. Die ν_2 -, ν_3 -, ν_5 - und ν_6 -Banden unterhalb 900 cm^{-1} konnten unter Verwendung eines herkömmlichen Watson-Hamiltonians analysiert werden. Die erhaltenen Rotationsparameter der angeregten Zustände wurden mit hoher Signifikanz bestimmt und beweisen, daß keine der untersuchten Banden durch Rotationsresonanzen gestört ist. Die Zuordnung sowie die ermittelten Bandenzentren stehen im Einklang mit früheren, niedrigaufgelösten IR-Untersuchungen [21]. Unter Verwendung von GSCD der ν_4 -Bande konnten die meisten Grundzustandsparameter des Hauptisotopomers $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ gegenüber den aus Rotationsdaten ermittelten maßgeblich verbessert werden. Insbesondere die hohe Anzahl von GSCD mit $J > 40$ bewirkte, daß die Zentrifugaldehnungskoeffizienten um mehr als eine Größenordnung verbessert werden konnten. Da SCF_2 nur ein Dipolmoment von 0.08 D besitzt [25], konnten die der Mikrowellenspektroskopie gesetzten Grenzen überwunden werden.

Im Gegensatz zu den Banden unterhalb 900 cm^{-1} stehen die beiden anderen Grundschwingungen ν_4 und ν_1 in starker anharmonischer Resonanz mit den Kombinationsniveaus $\nu_2 + \nu_5$ einerseits bzw. $\nu_2 + \nu_3$ und $\nu_3 + 2\nu_5$ andererseits. Auch hier konnten durch die Analyse effektive und entstörte Schwingungs- und Rotationsparameter aller fünf Banden bestimmt werden. Für das direkt benachbarte Fermi-Paar $\nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5$ konnten Kreuzungen zwischen wechselwirkenden Energieniveaus beobachtet werden. Die Fermi-Konstante k_{1335} sowie die anharmonischen, J - bzw. K_a -abhängigen Korrekturen konnten mit Signifikanz bestimmt werden.

Demgegenüber mußten für die Fermi-Parameter k_{123} und k_{245} Annahmen gemacht werden. Die entstörten Rotationsparameter der Kombinationsbanden $\nu_2 + \nu_5$ und $\nu_2 + \nu_3$

lassen sich in erster Näherung aus ihren Inkrementen ($\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ und $\nu_5 = 1$) bestimmen. Das experimentelle Spektrum wird in beiden Fällen durch Variation des während des Fits festgehaltenen Fermi-Parameters h_1^{anh} , der mit einer Veränderung der relativen Intensitäten einhergeht, simuliert. Während die anharmonische Resonanz zwischen ν_1 und $\nu_2 + \nu_3$ zu kleinen Effekten führt ($I_{\text{eff}, \nu_1} \gg I_{\text{eff}, \nu_2 + \nu_3}$), ist die Resonanz im Fermi-Dublett $\nu_4 / \nu_2 + \nu_5$ stark ausgeprägt ($I_{\text{eff}, \nu_4} \cong I_{\text{eff}, \nu_2 + \nu_5}$), und es konnten $\Delta K_a = \pm 2$ bzw. ± 4 Resonanzen im Spektrum beobachtet werden, die zur Bestimmung der J- bzw. K_a -abhängigen Fermi-Korrekturen führten. Die zu $k_{245} = 13.0 \text{ cm}^{-1}$ ermittelte, entstörte Fermi-Konstante steht in Einklang mit der des isostrukturellen $:\text{C}=\text{CF}_2$ ($k_{245} = 10.25 \text{ cm}^{-1}$), die experimentell aus Intensitäten und aus *ab initio* Berechnungen ermittelt worden ist [35]. Die Gleichgewichtskonstanten A_e , B_e , C_e konnten anhand des verbesserten Grundzustandes und der Schwingungskorrekturen erstmals für das Hauptisotopomer bestimmt werden. Der aus den Konstanten ermittelte Trägheitsdefekt Δ_e ist klein und negativ. Der negative Wert läßt sich zum einen auf den Anteil der Elektron-Rotations-Wechselwirkung zum Trägheitsdefekt zurückführen, was durch den Vergleich mit isostrukturellen Molekülen bekräftigt wird. Zum anderen belegen die vorgenommenen Inkrementberechnungen, daß eine anharmonische Resonanz zwischen ν_2 und $2\nu_5$ nicht ausgeschlossen werden kann. Der Oberton $2\nu_5$ wurde jedoch im Spektrum bisher nicht beobachtet. Aufschluß über diesen Sachverhalt könnten *ab initio* Berechnungen des anharmonischen Kraftfeldes geben, die Informationen über Fermi-Parameter und Anharmonizitätskonstanten liefern. Solche Berechnungen stehen jedoch noch aus.

4 IR-, MW- und MMW-Untersuchungen und Strukturbestimmung von SeCF₂

4.1 Einleitung

SeCF₂ wurde erstmals 1974 synthetisiert [19] und in der zweiten Hälfte der 70er Jahre parallel zum SCF₂ durch niedrigaufgelöste IR-Gasphasen-, IR-Film- und Raman-Spektren [22] sowie Matrix-IR-Spektren [23] charakterisiert. Dabei konnten die C_{2v}-Symmetrie verifiziert und ein Kraftfeld berechnet werden [23]. Frequenzen der Grundschrwingungen sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Die bisher veröffentlichten Strukturaussagen basieren auf einem Elektronenbeugungsexperiment [27]. Mikrowellenuntersuchungen an SeCF₂, wie sie z. B. zur Strukturbestimmung von SCF₂ durchgeführt worden sind [25, 26], wurden bisher noch nicht publiziert. Einerseits unterscheiden sich Synthese und Stabilität von SeCF₂ deutlich von SCF₂ [18], andererseits ist zu erwarten, daß das Dipolmoment von SeCF₂ in der gleichen Größenordnung liegt wie das von SCF₂ ($\mu = 0.08$ D [25]).

Informationen über die Rotationskonstanten A, B, C sind nur Näherungen [23]. Erwartungsgemäß sind die B- und C-Rotationskonstanten kleiner als die von SCF₂, während die A-Konstante annähernd den gleichen Wert annehmen sollte. Ferner ist die Anwesenheit von fünf Selenisotopen in beträchtlicher Häufigkeit (Tab. 4.1) ein weiterer Punkt, der es erschwert, reine Rotationsübergänge von natürlichem SeCF₂ im Mikrowellenbereich zu finden. Zudem ist die Auswertung der hochaufgelösten IR-Spektren von natürlichem SeCF₂ aufgrund der kleinen Rotationskonstanten und der daraus resultierenden hohen Liniendichte des Spektrums nahezu unmöglich.

Tab. 4.1: Natürliche Häufigkeit der Selenisotopomere (%) nach Ref. [37]

	⁷⁴ Se	⁷⁶ Se	⁷⁷ Se	⁷⁸ Se	⁸⁰ Se	⁸² Se
natürliche Häufigkeit	0.87	9.02	7.58	23.52	49.82	9.19

In Analogie zum SCF₂ sollten durch Mikrowellen- bzw. IR-Untersuchungen die Rotationskonstanten des Grundzustandes und angeregter Schwingungszustände von SeCF₂ ermittelt werden, mit deren Hilfe sich eine zuverlässige Struktur von SeCF₂ bestimmen läßt. Für die Suche nach reinen Rotationsübergängen im Mikrowellen- bzw. Millimeter-

wellenbereich ist es wichtig, über genauere Rotationsparameter als die bisher angegebenen zu verfügen. Daher wurden zunächst natürliches und ^{80}Se monoisotopes SeCF_2 hergestellt und die hochaufgelösten IR-Spektren im Bereich von $300 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3 -Bande, CF_2 -Deformationsschwingung) und im Bereich von $800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4 - und ν_1 -Banden, asymmetrische CF_2 - und $\text{C}=\text{Se}$ -Streckschwingungen) aufgenommen. Die Rotationsschwingungsanalyse der ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$ ergab genauere Rotationsparameter des Grundzustandes mit Hilfe von GSCD, die die Suche nach reinen Rotationsübergängen von $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) im Mikrowellenbereich von $5 - 26.5 \text{ GHz}$ bzw. von $^{78}\text{SeCF}_2$ und $^{80}\text{SeCF}_2$ im Millimeterwellenbereich von $152 - 240 \text{ GHz}$ ermöglichten. Die Analyse dieser Spektren ergab die Grundzustandsparameter aller fünf Selenisotopomere. Die GSCD wurden für das Hauptisotopomer $^{80}\text{SeCF}_2$ mit einbezogen, und die angeregten Rotationsparameter der ν_3 - und ν_4 -Banden berechnet bzw. korrigiert. Um eine zuverlässige Struktur von SeCF_2 zu erhalten, wurden zunächst die *ab initio* Struktur berechnet und dann auf der Basis der experimentellen Daten die effektive r_0 - und die mittlere r_z -Struktur ermittelt, die sich mit der Struktur aus Elektronenbeugungsexperimenten vergleichen läßt. Unter Berücksichtigung der *ab initio* Struktur wurde von der r_z -Struktur auf die Gleichgewichtsstruktur r_e extrapoliert.

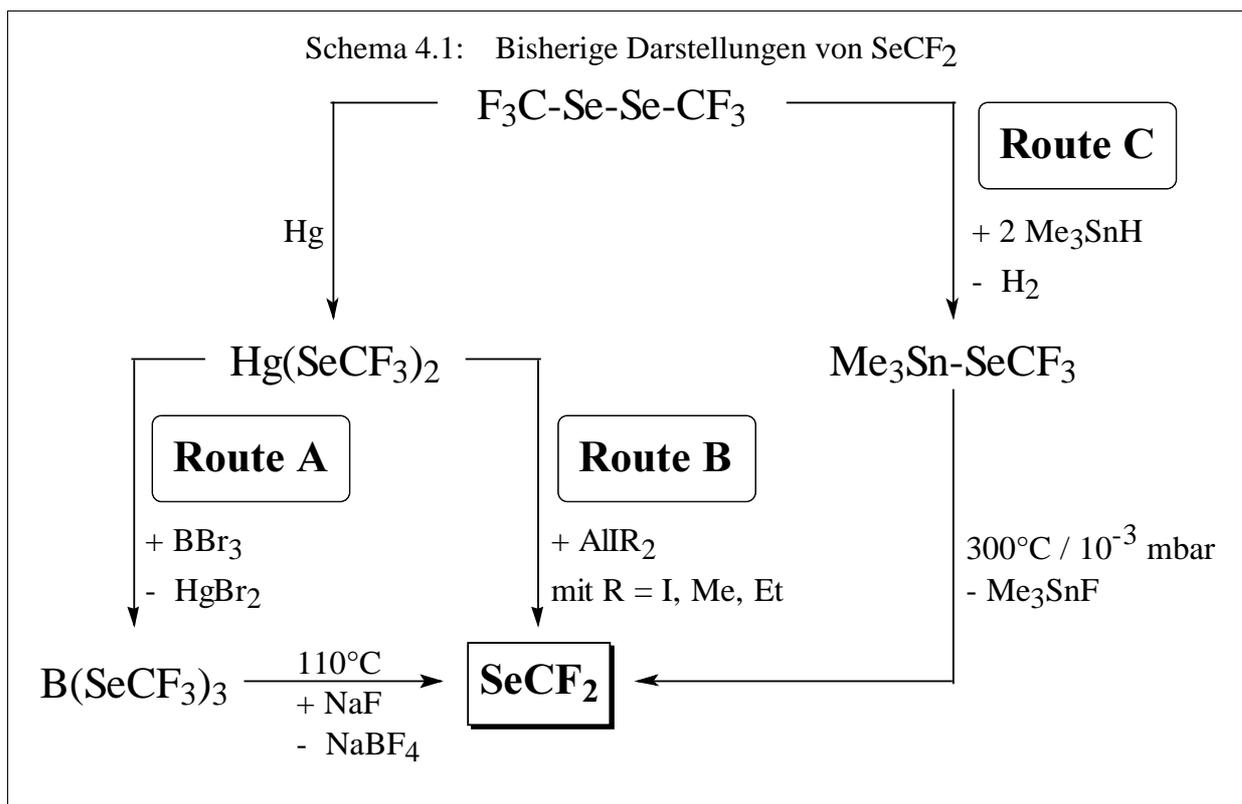
In den folgenden Unterpunkten wird neben den erhaltenen Ergebnissen für die Strukturbestimmung von SeCF_2 verstärkt auf die Synthese von monoisotopem $^{80}\text{SeCF}_2$ eingegangen, die von kommerziell erhältlichem ^{80}Se ausgehen muß, da keine andere Se-monoisotope Se-Verbindung erhältlich ist.

4.2 Synthese von SeCF_2 und $^{80}\text{SeCF}_2$

4.2.1 Bisher bekannte Synthesen von SeCF_2

Die Synthese von SeCF_2 wurde erstmals von Haas et al. [19] veröffentlicht (Schema 4.1). Dabei wird Bis(trifluormethylseleno)quecksilber ($\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$) mit Bortribromid bei -23°C zu Tris(trifluormethylseleno)borat ($\text{B}(\text{SeCF}_3)_3$) umgesetzt, das bei 110°C und in Anwesenheit eines BF_3 -Akzeptors in SeCF_2 pyrolysiert (Route A).

In den folgenden Jahren wurde die Synthese von Haas und Mitarbeitern optimiert. In einer Einstufensynthese gelang es, durch die Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ mit AlR_2I ($\text{R} = \text{I, Me, Et}$) in Octamethylcyclotetrasiloxan SeCF_2 in größeren Mengen und guten Ausbeuten (80%)



darzustellen (Route B) [38]. Analog zu dieser Reaktion lassen sich die Perfluoralkylselenocarbonylfluoride (SeCFR_f , mit $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{SeCF}_3$) darstellen [39].

Eine alternative Synthese von SeCF_2 ist in der zweiten Hälfte der 80er Jahre von Grobe et al. publiziert worden (Route C). Die Reaktion von Bis(trifluormethyl)diselan ($\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ **1**) mit Trimethylstannan führt zu Trimethylstannyl(trifluormethyl)selan ($\text{Me}_3\text{Sn-SeCF}_3$ **2**) [40], das im Hochvakuum bei 300°C in SeCF_2 und Trimethylstannylfluorid zerfällt [41]. Die Ausbeute an SeCF_2 beträgt 60% bezogen auf die eingesetzte Menge von **1**.

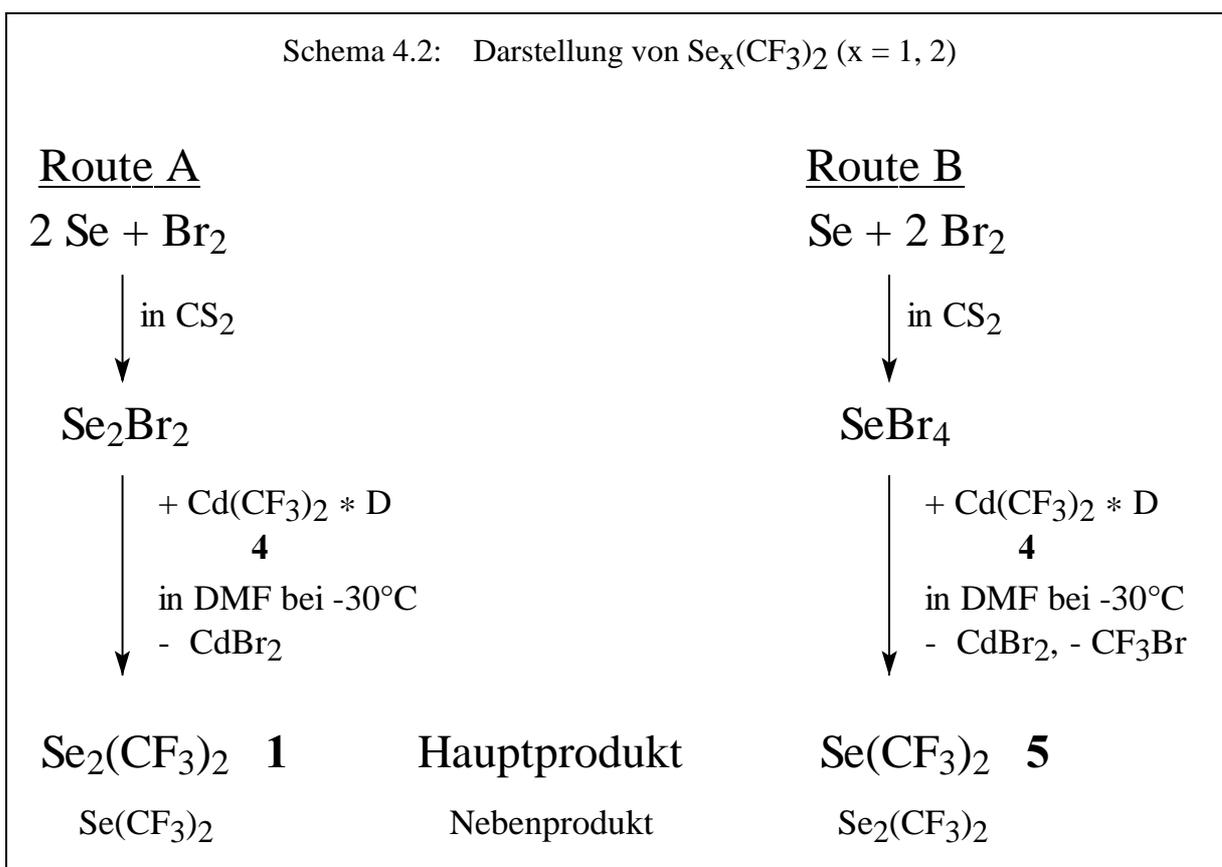
Die Syntheserouten A und B ähneln dem Syntheseweg von Grobe, da sich $\text{Hg(SeCF}_3)_2$ durch die Umsetzung von Quecksilber und **1** bildet [42]. In Anlehnung an Route C konnte Anfang der 90er Jahre TeCF_2 von Haas und Mitarbeitern hergestellt werden [20]. Alle drei bisher veröffentlichten Syntheserouten zeigen, daß die Abspaltung von SeCF_2 aus einer Element- SeCF_3 -Funktion unter gleichzeitiger Ausbildung einer stabilen Element-Fluor-Bindung erfolgt [38.b)]. Ferner haben alle Synthesewege die gleiche Vorstufe **1**.

Die bis dahin bekannten Darstellungsmöglichkeiten [43] von **1** erwiesen sich als nicht praktikabel für Ansätze, die auf 500 mg (6.25 mmol) ^{80}Se monoisotopes Material limitiert sind. Um SeCF_2 bzw. $^{80}\text{SeCF}_2$ darzustellen, muß zunächst **1** unter milden Bedingungen annähernd quantitativ synthetisiert werden. Als Vorteil erweist es sich, daß **1** ausreichend durch IR- [44], NMR- [45] und Massenspektren [46] charakterisiert wurde. In den folgenden Unterpunkten wird die Synthese von SeCF_2 und dessen Vorstufen **1** und **2** beschrieben. Die

erwähnten Methoden zur Charakterisierung beziehen sich auf natürliches Material. Sie sind aber auch auf die Synthese von $^{80}\text{SeCF}_2$ anwendbar und zeigen, wie sich die monoisotopen Zwischenstufen isolieren und relativ schnell bzw. einfach nachweisen lassen.

4.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ (**1**)

Die Reaktion von elementarem Selen mit Brom in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur liefert je nach Stöchiometrie zwei verschiedene Selenbromide (Schema 4.2): das dunkelrote,



ölige Diselendibromid und das ockergelbe, feste Selentetrabromid [47]. Beide Verbindungen sind hygroskopisch und luftempfindlich und zerfallen sehr leicht wieder in die Elemente. Nach dem Entfernen des CS_2 erhält man durch die Umsetzung des jeweiligen Selenbromids mit donorstabilisiertem Bis(trifluormethyl)cadmium ($\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 * \text{Donor } \mathbf{4}$) [48] in DMF bei -30°C entweder **1** oder Bis(trifluormethyl)selan ($\text{Se}(\text{CF}_3)_2$ **5**) als Haupt- bzw. Nebenprodukt. Die flüchtigen Produkte lassen sich problemlos vom Lösungsmittel und Cadmiumdibromid abtrennen. **5** ist wie **1** literaturbekannt, relativ stabil und ausreichend durch IR-, NMR- [44, 45] und Massenspektren [46] charakterisiert. Die in Abb. 4.1 gezeigten Produktkontrollen spiegeln eindeutig die Produktverhältnisse von **1** und **5** wider. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb.

Abb. 4.1.a): Produktkontrolle durch ^{19}F -NMR-Spektren. (oben) Ergebnis nach Route B aus Schema 4.2; (unten) Ergebnis nach Route A aus Schema 4.2.

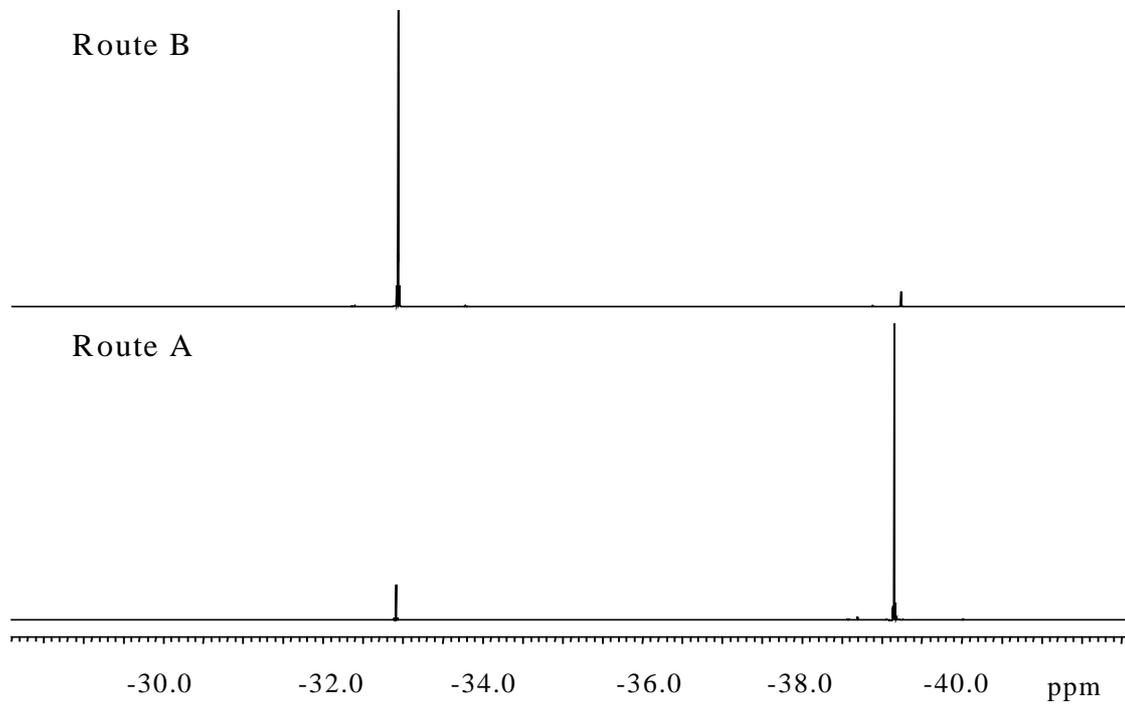
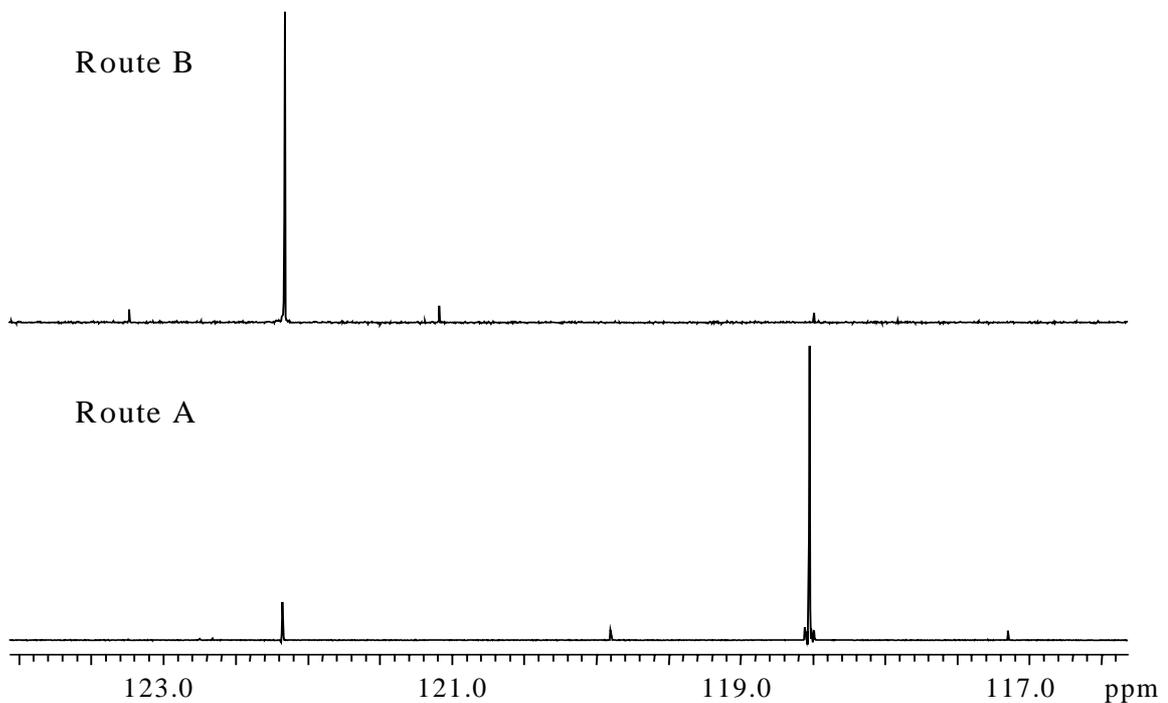


Abb. 4.1.b): Produktkontrolle durch ^{13}C -NMR-Spektren. (oben) Ergebnis nach Route B aus Schema 4.2; (unten) Ergebnis nach Route A aus Schema 4.2.



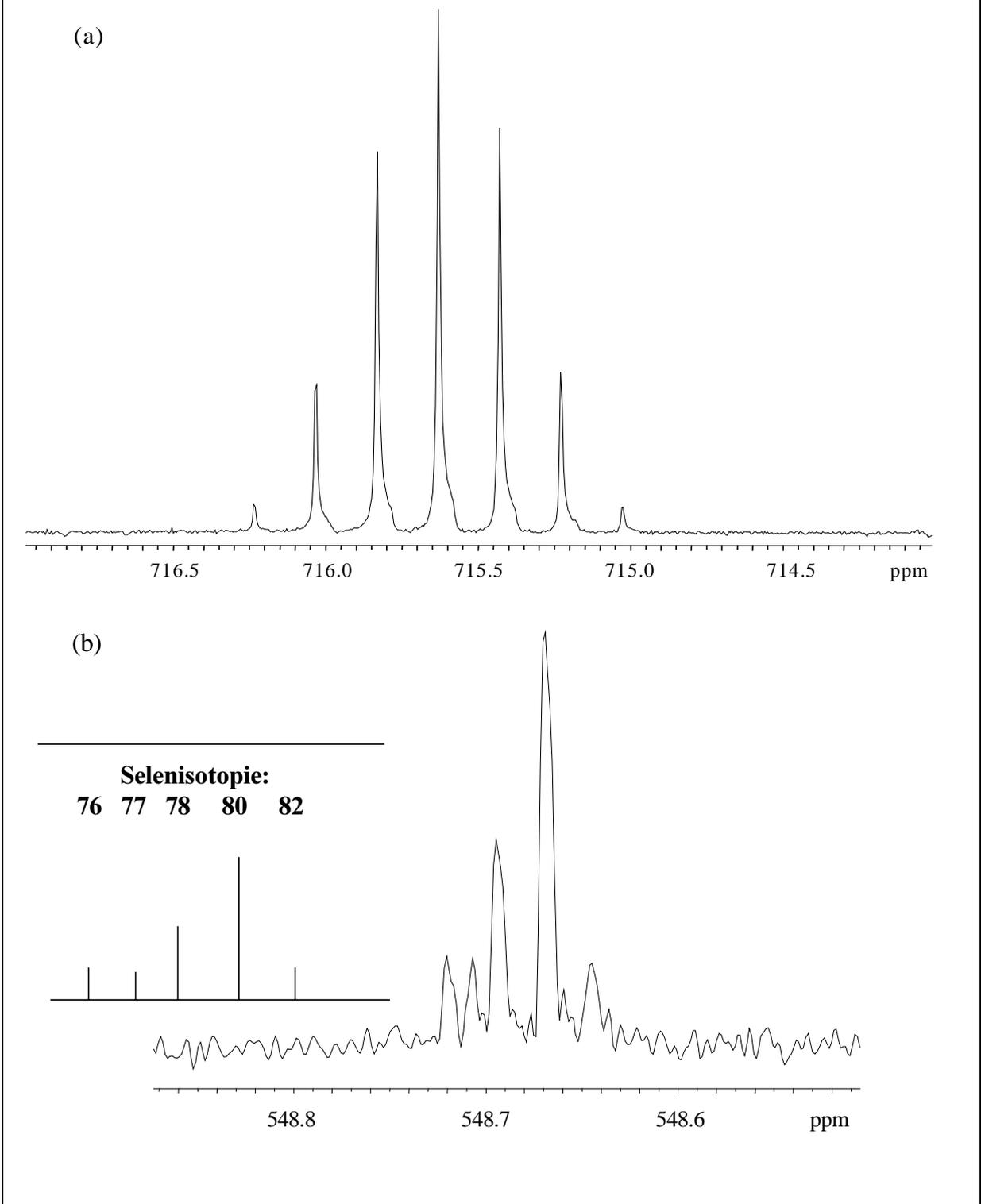
4.1.a)) erkennt man bei der Umsetzung von SeBr_4 mit **4** (Route B) ein Hauptsignal bei -33.1 ppm, das **5** zugeordnet werden kann. Das Produktverhältnis (**1** : **5**) beträgt 5 : 95. Demgegenüber zeigt die Umsetzung von Se_2Br_2 mit **4** (Route A) ein Hauptsignal bei -39.1 ppm, das identisch mit dem von **1** ist. Nach Integration erhält man ein Produktverhältnis von 93 : 7. Die CF_3 -Signale von **1** und **5** werden von ^{77}Se - (Häufigkeit 7.7 %, Kernspin $I = 1/2$) und ^{13}C -Satelliten begleitet, aus denen sich die $^1\text{J}(\text{F}^{13}\text{C})$ -, $^2\text{J}(\text{F}^{13}\text{C}^{77}\text{Se})$ -, $^4\text{J}(\text{F}^{13}\text{CSe}^{12}\text{CF})$ - und $^5\text{J}(\text{F}^{13}\text{CSe}^{12}\text{CF})$ -Kopplungskonstanten bestimmen lassen. Die Kopplungskonstanten sind in Tab. 4.2 zusammengestellt und stimmen mit literaturbekannten Werten von Marsden [44] überein. Analoges zeigen die fluorentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{13}C -chemische Verschiebung von **5** liegt bei 122.5 ppm und die von **1** bei 118.2 ppm. Symmetrisch zu dem Hauptsignal lassen sich die ^{77}Se -Satelliten beobachten (Abb. 4.1.b)).

Tab. 4.2: ^{13}C -, ^{19}F - und ^{77}Se -NMR-Spektren von **1** und **5** in C_6D_6 (δ in ppm und J in Hz)

^{13}C -NMR	1	1 [45]	5	5 [45]
δ	118.5 (2C, q, CF_3)	118	122.2 (2C, q, CF_3)	121.6
$^1\text{J}(\text{F}^{13}\text{C})$	337.1	-	332.3	-
$^3\text{J}(\text{C}^{13}\text{Se}^{12}\text{C}^{19}\text{F})$	-	-	4.6	-
$^4\text{J}(\text{C}^{13}\text{SeSe}^{12}\text{C}^{19}\text{F})$	-	-	-	-
$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{Se}^{77})$ a)	171.5	-	135.2	-
$^2\text{J}(\text{C}^{13}\text{Se}^{77})$ a)	3.5	-	-	-
^{19}F -NMR	1	1 [44]	5	5 [44]
δ	-39.1 (6F, s, CF_3)	-38.1	-33.1 (6F, s, CF_3)	-31.98
$^2\text{J}(\text{Se}^{77}\text{C}^{19}\text{F})$ a)	6.7	6.5	9.5	11.2
$^1\text{J}(\text{C}^{13}\text{F}^{19})$ a)	337.1	-	331.7	-
$^4\text{J}(\text{F}^{13}\text{CSe}^{12}\text{CF})$	-	-	8.4	8.7
$^5\text{J}(\text{F}^{13}\text{CSeSe}^{12}\text{CF})$	3.2	3.1	-	-
^{77}Se -NMR	1	1 [45]	5	5 [45]
δ	548.7 (2Se)	550	715.6 (1Se, sept)	717
$^2\text{J}(\text{Se}^{77}\text{C}^{19}\text{F})$	-	-	9.5	-

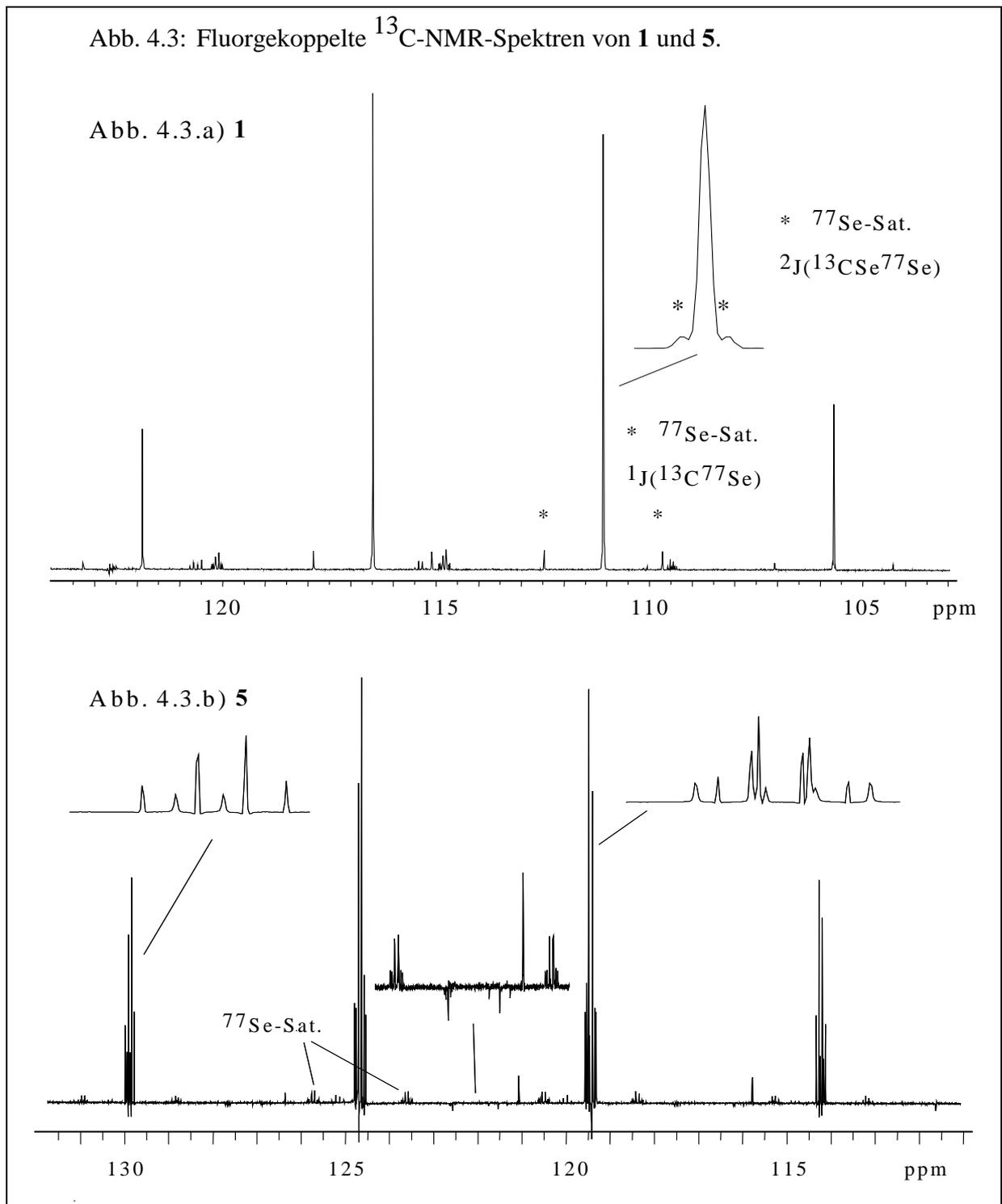
a) aus Satelliten ermittelt.

Abb. 4.2: ^{77}Se -NMR-Spektren; (a) fluorgekoppeltes ^{77}Se -NMR-Spektrum von **5**; (b) fluorentkoppeltes ^{77}Se -NMR-Spektrum von **1**.



Neben ^{13}C -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren lassen sich natürliches **1** und **5** durch ^{77}Se -NMR-Spektren charakterisieren (Abb. 4.2). Grundsätzlich besitzen beide Verbindungen in der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie eine unterschiedliche chemische Verschiebung. Für **5** beobachtet

man erwartungsgemäß im fluorgekoppeltem ^{77}Se -NMR-Spektrum ein Septett bei 715.5 ppm. Die $^2J(^{19}\text{F}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante beträgt 9.5 Hz (Abb. 4.2(a)). Im fluorentkoppelten ^{77}Se -NMR-Spektrum von **1** erkennt man einen Isotopenshift (Abb. 4.2(b)). Die Intensitäten (9 : 50 : 23 : 7 : 9) zeigen, daß Kombinationen von $^{77}\text{Se}-^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) in der Se-Se-Brücke vorliegen.



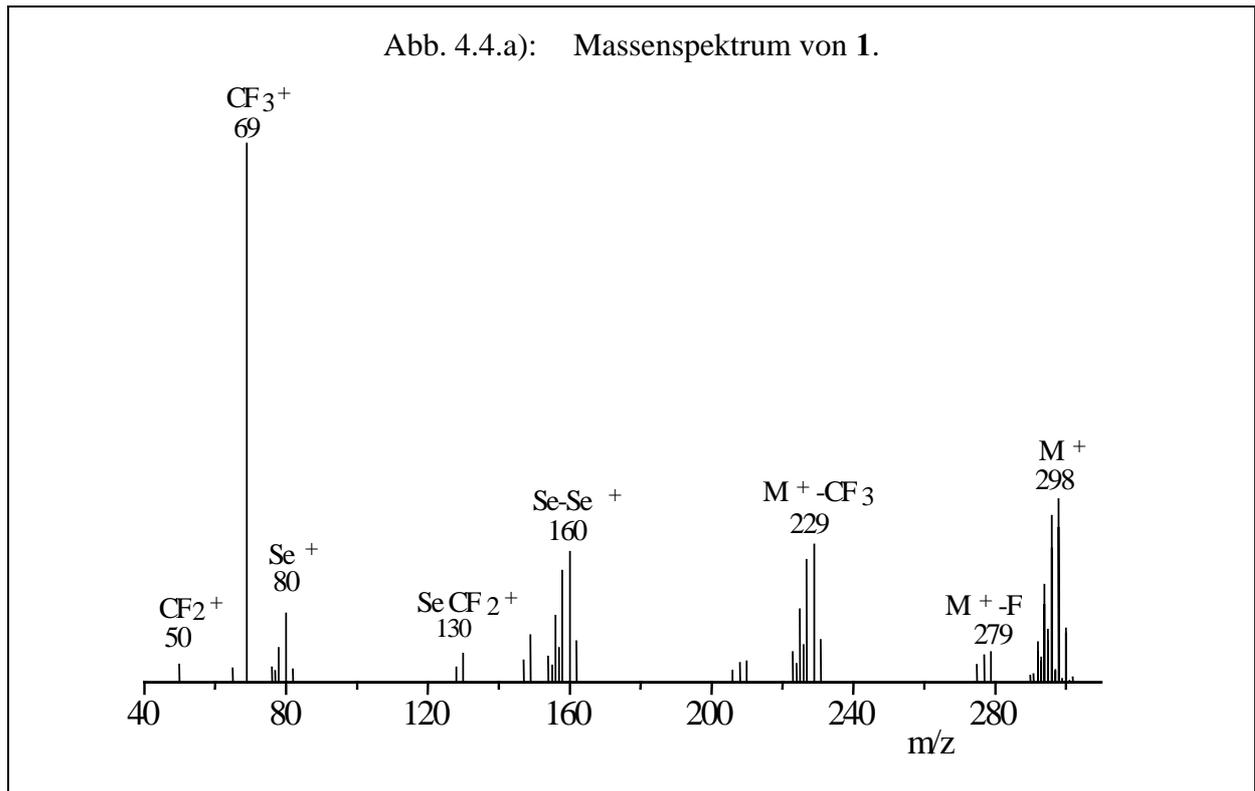
Die fluorgekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **5** sind in Abb. 4.3 dargestellt. Aufgrund der $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$ -Kopplung spaltet das Hauptsignal von **1** bei 118.5 ppm in ein Quartett auf (Abb. 4.3.a)). Die Kopplungskonstante von 337 Hz deckt sich mit dem Wert aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum. Die Selenatelliten beobachtet man symmetrisch zu den Hauptsignalen. Dabei konnte sowohl die $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{77}\text{SeSe})$ - mit 171.5 Hz als auch die $^2\text{J}(^{13}\text{CSe}^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante mit 3.5 Hz bestimmt werden. Die Fernkopplung $^4\text{J}(^{13}\text{CSeSeC}^{19}\text{F})$ über die Se-Se-Brücke konnte im ^{13}C -Spektrum nicht beobachtet werden.

Demgegenüber ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** ein Spektrum höherer Ordnung vom Spinsystem $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ (mit $\text{A}_3 = \text{F}_3^{13}\text{C}$, $\text{B}_3 = \text{F}_3^{12}\text{C}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$) (Abb. 4.3.b)). Aus dem A_3X -Teil läßt sich eine $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante von 332 Hz bestimmen, die in Einklang steht mit dem Wert, den man aus den Satelliten des ^{19}F -NMR-Spektrums erhält. Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante, die sich aus den Selenatelliten entnehmen läßt, beträgt 135.2 Hz und ist kleiner als die von **1**. Die Fernkopplung $^3\text{J}(^{13}\text{CSe}^{12}\text{CF})$, dem B_3X -Teil, beträgt 4.6 Hz. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1** und **5** sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Siede- und Schmelzpunkte [46] von **1** und **5** liegen weit auseinander. Durch mehrmalige fraktionierte Kondensation über eine -70°C - und -100°C -Kühlfalle läßt sich **1**, das bei Raumtemperatur eine gelbliche Flüssigkeit ist, von **5** isolieren.

Das Massenspektrum von **1** (Abb. 4.4.a), Tab. 4.3.a)) zeigt ein Hauptfragment bei 69 m/z, das dem CF_3^+ -Fragment zugeordnet werden kann. Die Fragmentierungsmuster der gebildeten Seleniumionen Se_n^+ ($n = 1, 2$ und $m/z \geq 76$) werden durch die Selenisotopie geprägt. Für den Molekülpeak $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2^+$ ist die Isotopenzusammensetzung simuliert worden (Abb. 4.4.b), Tab. 4.3.b)).

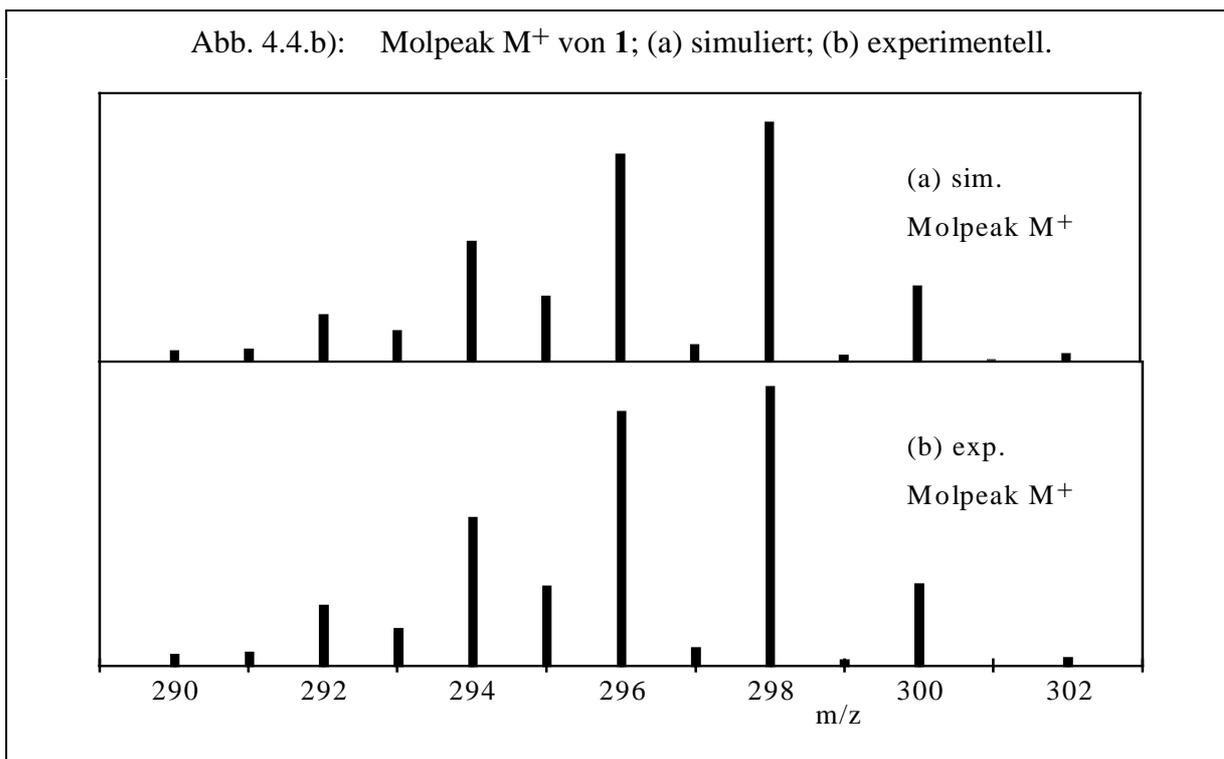
Das Massenspektrum, das mit dem literaturbekannten Spektrum übereinstimmt [46], zeigt, daß bevorzugt F-, CF_3 - bzw. SeCF_3 -Fragmente abgespalten werden. Eine CF_2 -Eliminierung, die Massenpeaks bei 250 und 169 m/z hervorrufen müßte und zur Bildung von RSe-F^+ -Fragmenten führt, tritt nicht auf. Ein ähnliches Verhalten läßt sich auch in den Massenspektren von verwandten Molekülen R-SeCF_3 (mit $\text{R} = \text{H}, \text{CF}_3$ [46]) beobachten.

Die hier vorgestellte Reaktionssequenz kann auf Ansatzmengen von 500 mg Se übertragen werden. Die Ausbeute an **1** beträgt 75% (bezogen auf eingesetztes Selen). Zur Charakterisierung von $^{80}\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ dienen ^{19}F -NMR-Produktkontrollen.



Tab. 4.3.a): Zuordnung der Molekülfragmente (mit I in %)

m/z	Fragment	I	m/z	Fragment	I	m/z	Fragment	I
279	$\text{F}_3\text{C}^{80}\text{Se}^{80}\text{SeCF}_2^+$	5.6	208	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	3.5	130	$\text{F}_2\text{C}^{80}\text{Se}^+$	5.3
277	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{80}\text{SeCF}_2^+$	5.0	206	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	2.2	128	$\text{F}_2\text{C}^{78}\text{Se}^+$	2.8
275	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{78}\text{SeCF}_2^+$	3.2	162	$^{80}\text{Se}^{82}\text{Se}^+$	7.6	82	$^{82}\text{Se}^+$	2.4
231	$\text{F}_3\text{C}^{82}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	7.8	160	$^{80}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	24.1	80	$^{80}\text{Se}^+$	12.7
229	$\text{F}_3\text{C}^{80}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	25.5	158	$^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	20.6	78	$^{78}\text{Se}^+$	6.4
227	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	22.7	157	$^{77}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	6.3	77	$^{77}\text{Se}^+$	2.0
226	$\text{F}_3\text{C}^{77}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	6.9	156	$^{78}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	12.3	76	$^{76}\text{Se}^+$	2.8
225	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	13.5	155	$^{77}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	3.0	69	CF_3^+	100.0
224	$\text{F}_3\text{C}^{77}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	3.3	154	$^{76}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	4.7	50	CF_2^+	3.2
223	$\text{F}_3\text{C}^{76}\text{Se}^{78}\text{Se}^+$	5.5	149	$\text{F}_3\text{C}^{80}\text{Se}^+$	8.7			
210	$\text{F}_2\text{C}^{80}\text{Se}^{80}\text{Se}^+$	3.9	147	$\text{F}_3\text{C}^{78}\text{Se}^+$	4.0			



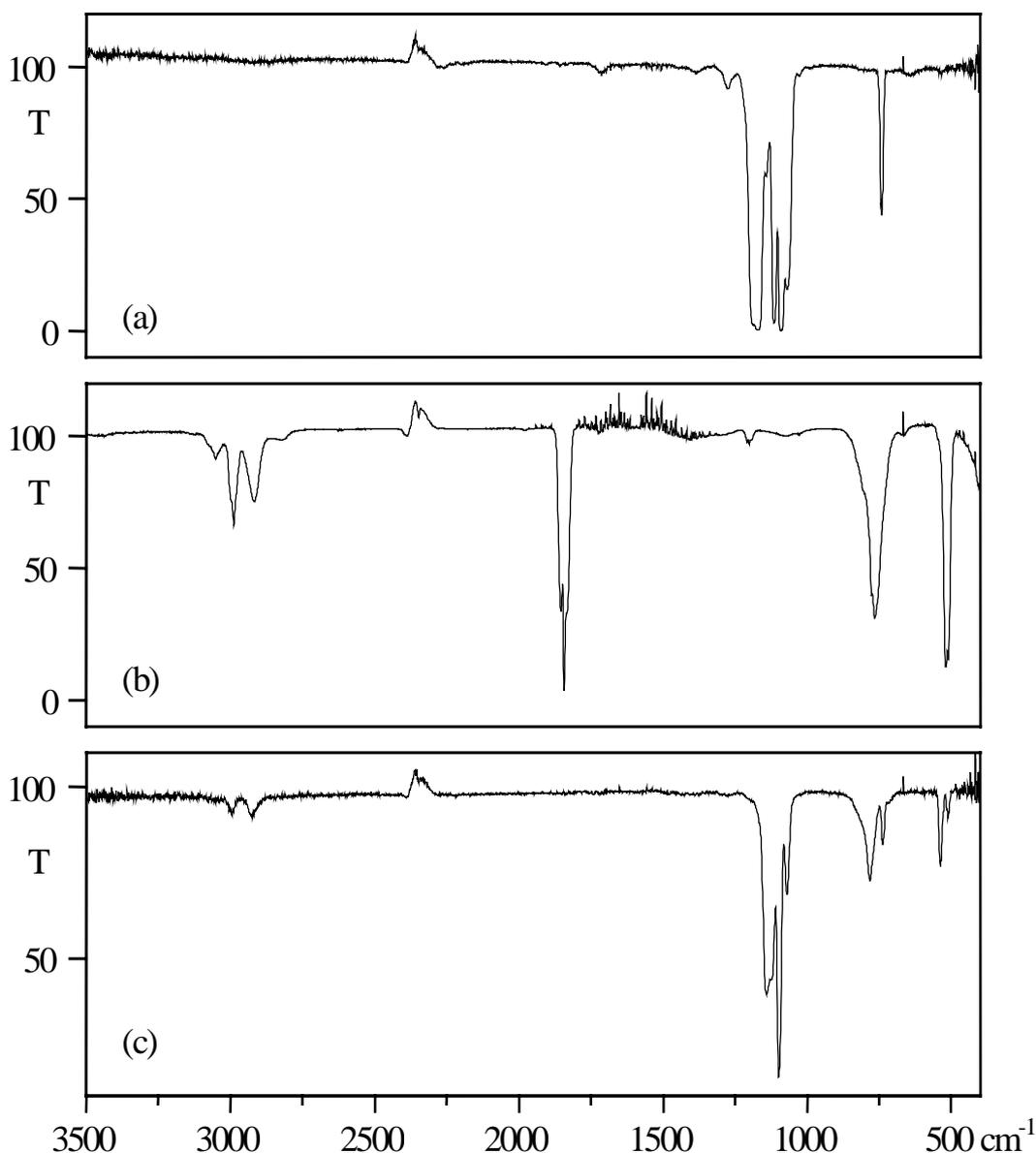
Tab. 4.3.b): Zuordnung der Molekülfragmente für den Molpeak M^+ (I in %)

m/z	Fragment	I	m/z	Fragment	I
290	$F_3C^{76}Se^{76}SeCF_3^+$	1.42	296	$F_3C^{78}Se^{80}SeCF_3^+$	30.85
291	$F_3C^{76}Se^{77}SeCF_3^+$	1.65	297	$F_3C^{77}Se^{82}SeCF_3^+$	2.17
292	$F_3C^{76}Se^{78}SeCF_3^+$	7.37	298	$F_3C^{80}Se^{80}SeCF_3^+$	33.96
293	$F_3C^{77}Se^{78}SeCF_3^+$	4.53	299	$F_3C^{80}Se^{80}Se^{13}CF_3^+$	0.71
294	$F_3C^{78}Se^{78}SeCF_3^+$	18.03	300	$F_3C^{80}Se^{82}SeCF_3^+$	9.96
295	$F_3C^{77}Se^{80}SeCF_3^+$	9.70	302	$F_3C^{82}Se^{82}SeCF_3^+$	0.99

4.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $Me_3SnSeCF_3$ (**2**)

Die Darstellung von **2** ist mehrmals in der Literatur beschrieben worden [40, 41]. Für Ansätze im Millimolmaßstab empfiehlt es sich, auf das Lösungsmittel (Diethylether) zu verzichten. **2** ist im Gegensatz zu **1** bei Raumtemperatur bei weitem weniger beständig und zersetzt sich unter Polymerisation nach ca. 1 h. Es ist auch gegenüber **1** und Me_3SnH weniger flüchtig und fällt als farblose Flüssigkeit in der $-30^\circ C$ -Kühlfalle an. Durch niedrigaufgelöste IR-Spektren lassen sich die Edukte vom Produkt (**2**) unterscheiden (Abb. 4.5). Edukte und Produkte zeigen charakteristische Gruppenfrequenzen.

Abb. 4.5: Nachweis von **2** anhand von niedrigaufgelösten IR-Spektren; (a) IR-Spektrum von **1** (Edukt); (b) IR-Spektrum von Me_3SnH (Edukt); (c) IR-Spektrum von **2** (Produkt). (3 - 5 mbar in einer 20 cm Glasküvette mit KBr-Fenstern)

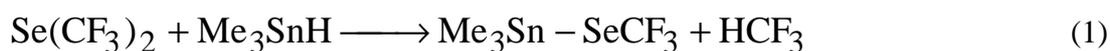


Für **1** sind der CF_3 -Streck- und CF_3 -Deformationsschwingungsbereich bei 1150 bzw. 741 cm^{-1} (Abb. 4.5(a) und Tab. 4.4) charakteristisch. Gleiches gilt für Me_3SnH (Abb. 4.5(b) und Tab. 4.4), das CH_3 -Streck- und CH_3 -Deformationsschwingungen bei 2950 bzw. 1200 cm^{-1} , HSnC - oder SnCH -Deformationsschwingungen bei 700 cm^{-1} und SnC_3 -Streckschwingungen bei 510 cm^{-1} besitzt. Zudem zeigt Me_3SnH eine sehr starke Bande bei 1841 cm^{-1} , die der Sn-H -Streckschwingung zugeordnet wird. Da sich das Produkt unter H_2 -Abspaltung aus den Edukten zusammensetzt, sollten alle charakteristischen Gruppenfrequenzen bis auf jene bei 1841 cm^{-1} im IR-Spektrum von **2** auftreten (Abb. 4.5(c) und Tab. 4.4). IR-Daten von **2**

Tab. 4.4: Frequenzen der niedrigaufgelösten IR-Spektren von **1**, Me₃SnH und **2** (cm⁻¹)

1		Me ₃ SnH		2	
IR; gasf.	Lit. [45]	IR; gasf.	Lit. [49]	IR; gasf.	Zuordnung
		2988	2985 (s)	2995 (m)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
		2917	2911 (s)	2924 (m)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1843	1841 (vs)	-	νSnH
		-	1410 (s)	-	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
		1209	1209 (m)	-	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1200	1200 (m)	-	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1193	1191 (m)	-	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1178	1175 (vs)			1127 (s)	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$
1142	1145 (m, sh)			-	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$
1115	1118 (s)			1099 (vs)	$\nu_{\text{s}} \text{CF}_3$
1090	1090 (s)			1070 (s)	$\nu_{\text{s}} \text{CF}_3$
		766	764 (s)	783 (s)	δSnCH_3
		-	681 (s)	-	δHSnC_3
		-	679 (m)	-	δHSnC_3
		-	659 (s)	-	δHSnC_3
741	740 (m)			737 (s)	$\delta_{\text{s}} \text{CF}_3$
532	535 (w)			537 (s)	$\delta_{\text{as}} \text{CF}_3$
		546	535 (m, sh)	537 (s)	$\nu_{\text{as}} \text{SnC}_3$
		510	509 (s)	504 (sh)	$\nu_{\text{s}} \text{SnC}_3$

wurden bisher noch nicht veröffentlicht. Das IR-Spektrum der analogen Tellur-Verbindung, Trimethylstannyl(trifluormethyl)telan (Me₃Sn-TeCF₃), zeigt hinsichtlich der Intensität und der Lage der aufgeführten Gruppenfrequenzen eine gute Übereinstimmung mit **2** [24]. Es wurde gefunden, daß **2** auch durch eine 1:1 Umsetzung von **5** mit Trimethylstannan hergestellt werden kann (1).



Belegt wird dies durch das IR-Spektrum von **2** und durch ^{19}F -NMR-Produktkontrollen, die eine Resonanz bei -19 ppm (**2** s.u.) und -79 ppm (HCF_3 , d, $^1J(^1\text{HC}^{19}\text{F}) = 81$ Hz) zeigen. Gegenüber Syntheseroute C in Schema 4.1 ist die Ausbeute von 54% deutlich geringer. Für die monoisotope Synthese wurden sowohl **1** als auch **5** mit Me_3SnH umgesetzt.

Tab. 4.5: NMR-Daten von **2** in Toluol- d_8 bei -20°C und $\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$ in CDCl_3 [24] (δ in ppm und J in Hz)

^1H -NMR	2	$\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$	
δ	0.43 (9H, s, CH_3)	0.76 (9H, s, CH_3)	
$^2J(^1\text{HC}^{119/117}\text{Sn})$	57.8 / 55.2 a)	56.7 / 54.2 a)	
$^1J(^1\text{H}^{13}\text{C})$	132.1 a)	-	
^{13}C -NMR	2	$\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$	
δ	-4.1 (3C, q, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	-4.0 (3C, q, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)	
δ	108.8 (1C, q, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$)	93.5 (1C, q, $\underline{\text{C}}\text{F}_3$)	
$^1J(^1\text{H}^{13}\text{C})$	132.3	132.9	
$^1J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn})$	353 / 338 a)	-	
$^1J(^{77}\text{Se}^{13}\text{C})$	178 a)	-	
$^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$	329	351.3	
^{19}F -NMR	2	$\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$	
δ	-18.8 (3F, s, CF_3)	-10.0 (3F, s, CF_3)	
$^2J(^{77}\text{SeC}^{19}\text{F})$	38.4 a)	-	
$^1J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$	329 a)	-	
^{77}Se -NMR	2	^{125}Te -NMR	$\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$
δ	181 (1Se, q)	δ	248.8 (1Te, q)
$^1J(^{119}\text{Sn}^{77}\text{Se})$	-	$^1J(^{119/117}\text{Sn}^{125}\text{Te})$ a)	2216 / 2118
$^2J(^{77}\text{SeC}^{19}\text{F})$ b)	37.5	$^2J(^{125}\text{TeC}^{19}\text{F})$	134.3
^{119}Sn -NMR	2	$\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$	
δ	88.1 (1Sn, dec)	13.4 (1Sn, dec)	
$^2J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn})$ c)	57.6	56.7	

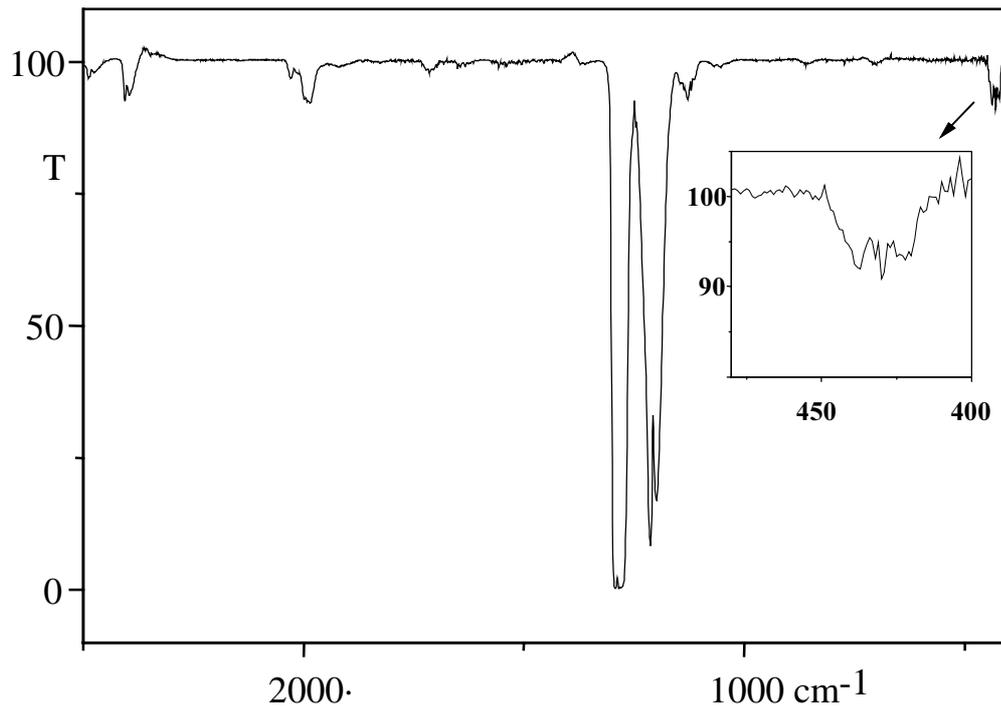
a) aus Satelliten bestimmt; b) Linienbreite ca. 23 Hz; c) Linienbreite ca. 11 Hz.

Von **2** wurden NMR-Spektren bei -20°C aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.5 aufgeführt. Auch hier kann nicht auf NMR-Daten von **2** aus der Literatur zurückgegriffen werden. Als Referenz können jedoch die NMR-Spektren von $\text{Me}_3\text{SnTeCF}_3$ dienen [24]. Auffällig an den aufgeführten NMR-Daten ist, daß keine Kopplungen über die Sn-Se-Brücke beobachtet werden konnten. Im Vergleich zur analogen Tellur-Verbindung, in der eine $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{125}\text{Te})$ -Kopplung von 2216 Hz registriert wurde, kann die $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{77}\text{Se})$ -Kopplung weder im ^{77}Se - noch im ^{119}Sn -NMR-Spektrum bestimmt werden. Zudem zeichnen sich die ^{77}Se - und ^{119}Sn -NMR-Spektren durch ungewöhnlich hohe Linienbreiten (23 und 11 Hz) aus, die selbst durch Erwärmen oder Kühlen nicht vermindert werden konnten.

4.2.4 Darstellung und Charakterisierung von SeCF_2

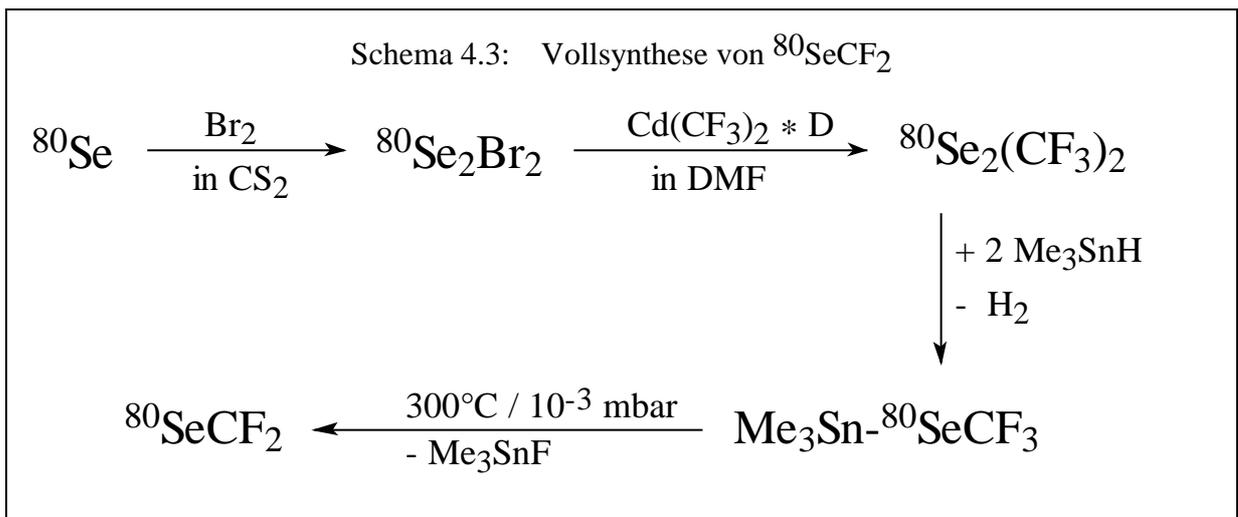
SeCF_2 wird durch Pyrolyse von **2** bei 300°C im Hochvakuum* dargestellt [41]. Bei Raumtemperatur liegt es als gelbliches Gas vor. Der Siedepunkt wurde aus einer aufgenommenen Dampfdruckkurve auf -28°C extrapoliert [50]. SeCF_2 ist lichtempfindlich und dimerisiert bereits unter Sonneneinstrahlung. Das cyclische Dimer kann jedoch durch eine Pyrolyse oberhalb von 360°C in das Monomere zurückverwandelt werden [38.a)]. Mit Spuren von Wasser reagiert es zu HF und OCSe , das in den aufgenommenen hochaufgelösten IR-Spektren von SeCF_2 stets nachgewiesen wurde. Aufgrund der ausführlichen IR-Untersuchungen läßt sich natürliches und ^{80}Se monoisotopes SeCF_2 durch niedrigaufgelöste IR-Spektren charakterisieren (Abb. 4.6). Als vieratomiges Molekül hat man analog zum SCF_2 sechs Normalschwingungen zu erwarten. Das abgebildete IR-Spektrum wird durch die intensitätsstarken ν_4 - (asymmetrische CF_2 -Streckschwingung) und ν_1 -Banden ($\text{C}=\text{Se}$ -Streckschwingung) bei 1209 cm^{-1} und 1287 cm^{-1} dominiert. Daneben erkennt man mit mittlerer Intensität die ν_3 -Bande (CF_2 -Deformationsschwingung) bei 431 cm^{-1} . Die anderen Normalschwingungen (ν_5 , ν_6 und ν_2) besitzen nur sehr geringe Intensität oder liegen unterhalb 400 cm^{-1} (ν_5). Im Unterpunkt 4.4.5 wird auf die hochaufgelösten IR-Spektren der ν_2 -Bande sowie zahlreiche Kombinations- bzw. Obertöne zwischen 600 und 1200 cm^{-1} eingegangen.

* Unter Hochvakuum soll im folgenden 10^{-2} mbar verstanden werden.

Abb. 4.6: IR-Spektrum von SeCF_2 (5 mbar in 20 cm Glasküvette mit KBr-Fenstern).

4.2.5 Arbeitsvorschriften für die Darstellung von $^{80}\text{SeCF}_2$

Die Vollsynthese von $^{80}\text{SeCF}_2$ verläuft nach Schema 4.3.



Die verwendeten Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (CS_2) und Dimethylformamid (DMF) sind kommerziell erhältlich und wurden vor ihrem Einsatz durch Destillation gereinigt. Das donorstabilisierte Trifluomethylierungsreagenz **4** wurde nach [48] aus Trifluormethyliodid

(CF₃I) und Diethylcadmium (CdEt₂) hergestellt. Als Donormolekül fungierte Diglyme (Diethylenglykol-dimethylether). Trimethylstannan (Me₃SnH) wurde nach Standardverfahren [51] dargestellt. Die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden mit einer Standardvakuumanlage (Diffusionspumpenvakuum und kleinem Kühlfallenvolumen) und getrocknetem Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

Darstellung von ⁸⁰Se₂Br₂ [47]

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit der Vakuumanlage verbunden ist, werden unter Stickstoffatmosphäre 0.5 g (6.25 mmol) monoisotopes ⁸⁰Se (Oak Ridge, 99.5% ⁸⁰Se) in 3 ml CS₂ suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren 0.16 ml (0.5 g, 3.13 mmol) Brom hinzugegeben. Man läßt unter Stickstoffatmosphäre 30 min. bei Raumtemperatur rühren. Dann evakuiert man das System und pumpt das farblose Lösungsmittel über die Vakuumanlage ab. ⁸⁰Se₂Br₂ bildet sich quantitativ als dunkelrotes, öliges Produkt und wird ohne weitere Charakterisierung für den nächsten Syntheseschritt verwendet.

Darstellung von ⁸⁰Se₂(CF₃)₂

0.94 g (3 mmol) ⁸⁰Se₂Br₂ werden in dem oben beschriebenen Aufbau unter Stickstoffatmosphäre in 4 ml DMF gelöst und auf -60°C gekühlt. Gleichzeitig wird der Rückflußkühler mit Trockeneis auf -70°C gekühlt. In kleinen Portionen wird unter Rühren zu der gekühlten Lösung eine Suspension aus 1.45 g (3.77 mmol) **4** und 5 ml DMF gegeben. Nach beendeter Zugabe erwärmt man die Suspension unter Rühren und Stickstoffatmosphäre langsam auf Raumtemperatur (Reaktionszeit ca. 3h). Anschließend evakuiert man das System und trennt die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation (Kühlfalltemperaturen: -20°C, -20°C und -196°C) vom Lösungsmittel und Donormolekül ab, die in der ersten -20°C-Kühlfalle zurückgehalten werden. Die Reaktionsprodukte ⁸⁰Se_x(CF₃)₂ (mit x = 1, 2) wurden durch nochmalige fraktionierte Kondensation (Kühlfalltemperaturen: -60°C und -196°C) gereinigt und für den nächsten Syntheseschritt verwendet. Der Reaktionsverlauf wurde durch ¹⁹F-NMR-Routinespektren verfolgt und kontrolliert.

Ausbeute : 0.52 g (1.75 mmol) ⁸⁰Se₂(CF₃)₂ und 0.31 g (1.42 mmol) ⁸⁰Se(CF₃)₂ (78 % bezogen auf die eingesetzte Menge ⁸⁰Se)

Darstellung von $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$ [40, 41]

In einer 250 ml Glasampulle mit Young-Hahn werden 0.52 g (1.75 mmol) $^{80}\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ und 0.31 g (1.42 mmol) $^{80}\text{Se}(\text{CF}_3)_2$ vorgelegt. In die evakuierte und auf -196°C gekühlte Ampulle werden im geringen Überschuß 0.98 g (5.94 mmol) Me_3SnH einkondensiert. Unter Rühren läßt man das Gefäß auf Raumtemperatur auftauen. Das Ende der Reaktion wird durch die Entfärbung von $^{80}\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ und durch Gasentwicklung (H_2) angezeigt. Durch zweimalige fraktionierte Kondensation über -30°C -, -80°C - und -196°C -Kühlfallen läßt sich $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$, das als schwerstflüchtige Komponente in der -30°C -Kühlfalle anfällt, isolieren. Der Nachweis von $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$ erfolgt durch niedrigaufgelöste IR-Spektren, indem man die IR-Spektren von Edukt und Produkt vergleicht (siehe 4.2.3).

Ausbeute: 1.15 g (3.68 mmol) $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$ (59 %, bezogen auf die eingesetzte Menge ^{80}Se)

Darstellung von $^{80}\text{SeCF}_2$ [41]

Durch ein mit Glaswolle gefülltes Glasrohr (Länge 30 cm, $d = 2.5$ cm), an dessen Ende ein Kühlfallensystem (Badtemperaturen: -90°C , -120°C und -196°C) angeschlossen ist, werden im Hochvakuum bei 300°C 1.15 g (3.68 mmol) $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$ geleitet. $^{80}\text{SeCF}_2$ kondensiert als gelber Feststoff in der -196°C -Kühlfalle. In der -90°C -Kühlfalle fällt neben Trimethylstannylfluorid, das zum Teil auch als farbloser Feststoff an den Enden des Glasrohres anfällt, unzersetztes Edukt an, das erneut pyrolysiert werden kann. Aufgrund der thermischen Instabilität von $\text{Me}_3\text{Sn}^{80}\text{SeCF}_3$ empfiehlt es sich, das Edukt während der Pyrolyse auf -10 bis -20°C zu kühlen. Die Pyrolysedauer beträgt ca. 2h. $^{80}\text{SeCF}_2$ wird durch nochmalige fraktionierte Kondensation über eine -130°C - und -196°C -Kühlfalle gereinigt und durch niedrigaufgelöste IR-Spektren nachgewiesen.

Ausbeute: 0.33 g (2.54 mmol) $^{80}\text{SeCF}_2$ (40 %, bezogen auf die eingesetzte Menge ^{80}Se)

4.3 Messungen

4.3.1 IR-Spektren

Die hochaufgelösten Rotationsschwingungsspektren von natürlichem und ^{80}Se monoisotopem SeCF_2 sind wiederum mit dem Bruker 120 HR Interferometer in Wuppertal bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Die Messungen von natürlichem SeCF_2 dienen in erster Linie zur Optimierung der Bedingungen für die Messungen an monoisotopem Material.

Tab. 4.6: Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten IR-Spektren von $^{80}\text{SeCF}_2$

	(1)	(2)	(3)
Bereich (cm^{-1})	370-700	800-1400	600-1200
Banden von SeCF_2	ν_3	ν_1, ν_4	$2\nu_5, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_6, \nu_2 + \nu_3,$ $2\nu_5 + \nu_3$
Strahlenteiler	3.5 μm Mylar	KBr	KBr
Detektor	Si:B (extern)	MCT800 (intern)	MCT600 (extern)
Auflösung (cm^{-1}) a)	0.0033	0.0021	0.0033
Scans	296	180	150
p (mbar)	3.5	0.8	6.5
Zellenlänge (cm)	28	28	150
Zellenfenster	CsBr	KBr	KBr

a) 1/MOPD.

Aufgrund der Instabilität von SeCF_2 ist jede Messung von Zersetzung begleitet. Langwegzellen konnten aufgrund ihrer großen Metalloberflächen, die die Zersetzung von SeCF_2 katalysieren, keine Anwendung finden. In allen drei Messungen, die in Tab. 4.6 beschrieben sind, diente ein Globar als Strahlungsquelle, und der zu untersuchende Bereich wurde durch geeignete Detektoren, Kanten- und Schmalbandfilter begrenzt. Die Spektren von $^{80}\text{SeCF}_2$ im Bereich (1) und (2) wurden gegen H_2O -Linien im Bereich von 550 - 600 bzw. 1350 - 1400 cm^{-1} [31] kalibriert. Das Signal:Rausch-Verhältnis beträgt für Bereich (1) 80:1 und für (2) 70:1. Die Wellenzahlgenauigkeit ist in beiden Fällen besser als $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. In Spektrum (3) konnte mit 150 Scans ein Signal:Rausch-Verhältnis von 50:1 erreicht werden. Die Kalibrierung des Spektrums erfolgte gegen CO_2 -Linien (ν_2 -Bande) [31].

4.3.2 Mikrowellenspektren

Die Mikrowellenspektren von natürlichem SeCF_2 sind im Bereich von 5 - 26.5 GHz mit einem Molekularstrahl-FTMW-Spektrometer [52] in Aachen untersucht worden. Die Messungen wurden in einer Mischung von 1% SeCF_2 in Helium, das als Trägergas fungierte, durchgeführt. Mehr als 40 reine Mikrowellenübergänge von $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$)

konnten im Schwingungsgrundzustand aufgenommen werden. Die Meßgenauigkeit beträgt ca. 1 kHz.

4.3.3 Millimeterwellenspektren

Mehr als 50 reine Rotationsübergänge von $^{78}\text{SeCF}_2$ und $^{80}\text{SeCF}_2$ wurden im Bereich von 152 - 240 GHz mit einem Millimeterwellenspektrometer in Lille [53] aufgenommen. Dabei wurden ein 74 - 80 GHz Klystron und eine Gunn-Diode im zweiten und dritten Oberwellenbereich verwendet. Die Zelle war 150 cm lang, und die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Meßgenauigkeit beträgt ca. 50 kHz.

4.4 Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren

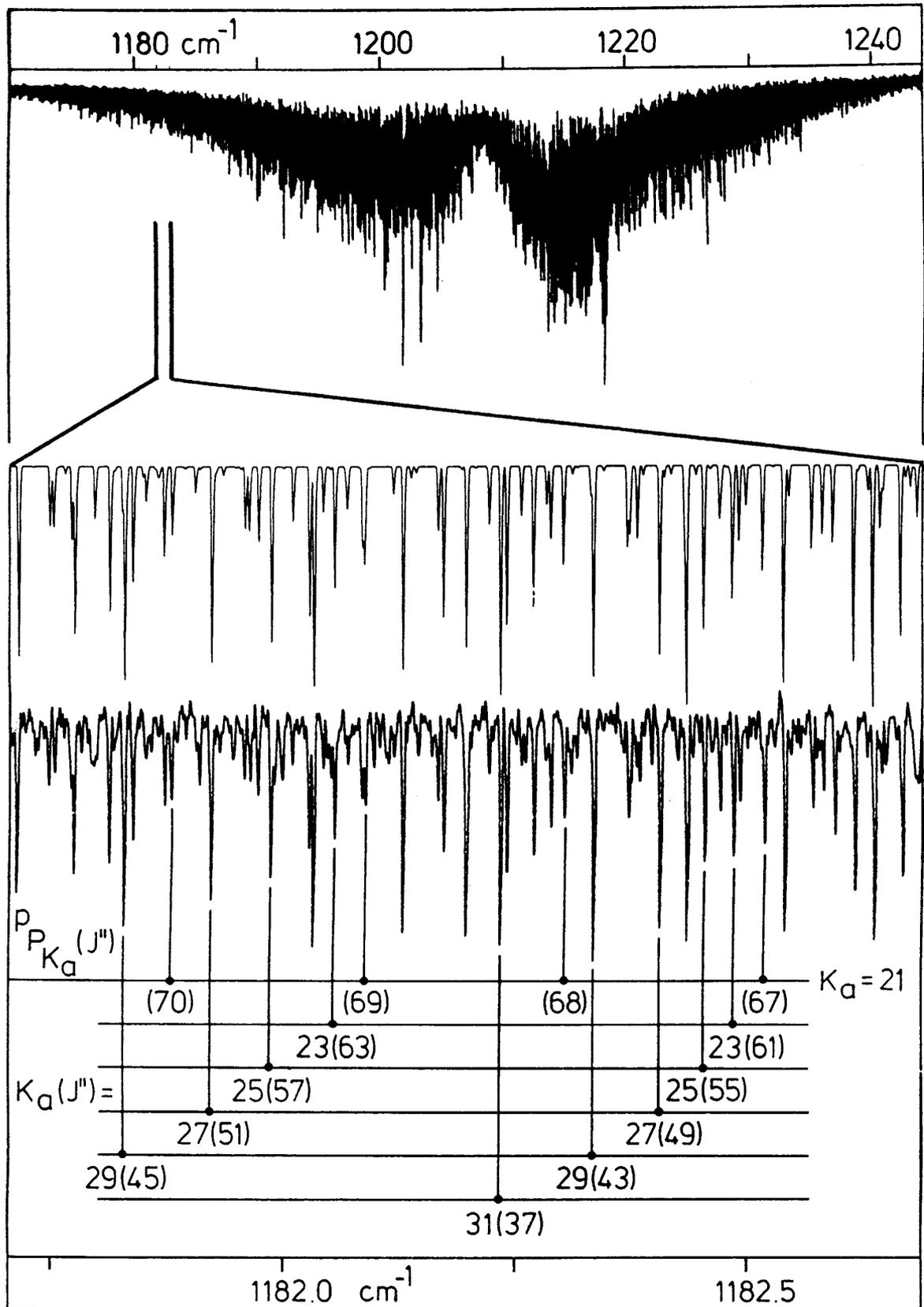
4.4.1 Allgemeines

SeCF_2 ist wie SCF_2 ein planares, asymmetrisches Molekül mit C_{2v} -Symmetrie. Der Rysche Asymmetrieparameter κ beträgt -0.8748 und kommt dem idealisierten verlängerten (prolaten) Kreisel mit $\kappa = -1$ näher als SCF_2 . Tatsächlich beobachtet man Asymmetrieaufspaltungen der analysierten Banden im Vergleich zu SCF_2 nur bis zu K_a -Werten ≤ 15 . Die sechs Normalschwingungen $\nu_1 - \nu_6$, deren Frequenzen in Tab. 3.1 aufgeführt sind, sowie die dazugehörigen Auswahlregeln, Bandentypen und Schwingungsformen (Abb. 3.1) lassen sich in Analogie zum SCF_2 ableiten und sind in 3.4.1 aufgeführt.

Aufgrund zu geringer Intensität konnten keine hochaufgelösten IR-Spektren der ν_5 - und ν_6 -Schwingungen aufgenommen werden. Wie in 4.3.1 angedeutet, konnten demgegenüber die Spektren der $2\nu_5$ -, $(2\nu_5 + \nu_3)$ - und $2\nu_6$ -Banden beobachtet werden. Eine Analyse steht noch aus, da $2\nu_5$ (ber. 702 cm^{-1}) mit ν_2 sowie $2\nu_6$ (ber. 1120 cm^{-1}), $2\nu_5 + \nu_3$ (ber. 1133 cm^{-1}) und $\nu_2 + \nu_3$ (ber. 1141 cm^{-1}) in starker anharmonischer Resonanz stehen. Alle Banden einschließlich dem Oberton $2\nu_3$ bei 860 cm^{-1} besitzen einen scharfen Q-Zweig und können der A_1 -Symmetrierasse zugeordnet werden.

Intensitätseffekte aufgrund der Kernspinstatistik (K_a, K_c ee, eo : oe, oo = 1 : 3), die durch den Kernspin $I = 1/2$ der Fluoratome hervorgerufen wird, werden in den Spektren von SeCF_2 beobachtet. Diese spielen eine entscheidende Rolle für den ersten Einstieg in die Rotations-schwingungsanalyse, die sich aus bereits erwähnten Gründen ausschließlich auf die hochaufgelösten IR-Spektren von $^{80}\text{SeCF}_2$ bezieht.

Abb. 4.7: Die ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_4$. (oben) Übersichtsspektrum; (mitte) Simulation eines Ausschnitts aus dem P-Zweig; (unten) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger PP-Linien.



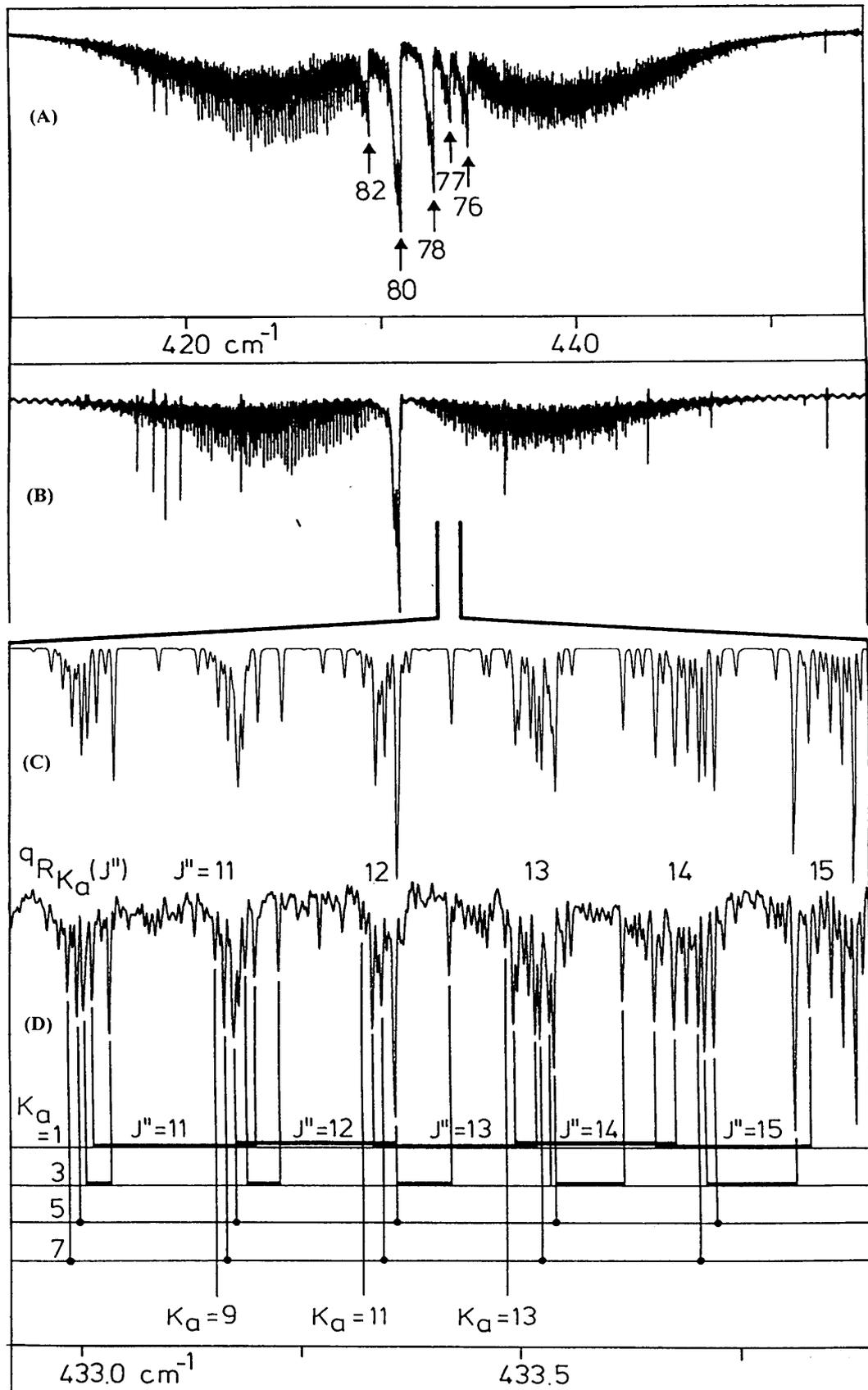
4.4.2 Die ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$

Die ν_4 -Bande, die auf die asymmetrische CF_2 -Streckschwingung zurückgeht, besitzt hohe Intensität, und das Bandenzentrum liegt bei 1208.8 cm^{-1} . Die Bande ist vergleichbar mit den b-Typ-Banden ν_5 , ν_4 und $\nu_2 + \nu_5$ von SCF_2 (3.4.3). PQ- bzw. ${}^{\text{r}}\text{Q}$ -Zweige sind in Abhängigkeit von K_a weit auseinander gezogen. Der Abstand zweier benachbarter $\text{P}^{\text{r}}\text{Q}_{K_a}$ - und $\text{P}^{\text{r}}\text{Q}_{K_a+1}$ -Zweige beträgt $2A - B - C \cong 0.62 \text{ cm}^{-1}$. Als Folge der Kernspinstatistik sind die $\text{P}^{\text{r}}\text{Q}$ für ungerade K_a -Werte dreimal so stark wie die von geraden K_a -Werten. In den Flügeln der Bande lassen sich Serien von intensitätsstarken, unaufgespaltenen PP- und ${}^{\text{r}}\text{R}$ -Übergängen beobachten (Abb. 4.7), deren Abstand $B + C \cong 0.175 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Solche Serien lassen sich zu ihrer ersten, intensitätsstarken Linie mit $K_a'' = J''$ zurückverfolgen. In 4.5.1 wird gezeigt, wie es möglich ist, gerade mit solchen Übergängen im P- bzw. R-Zweig GSCD zu bilden und die Grundzustandsparameter von $^{80}\text{SeCF}_2$ zu bestimmen. Die Asymmetrieaufspaltung ist weniger stark ausgeprägt als bei SCF_2 und konnte bis $K_a'' \leq 15$ beobachtet werden. Dennoch überlagern die PP- und ${}^{\text{r}}\text{R}$ -Übergänge kleiner K_a'' -Werte ($K_a'' \leq 9$) die PQ- und ${}^{\text{r}}\text{Q}$ -Zweige hoher K_a'' -Werte. Zudem zeigt sich, daß die Kreuzterme (${}^{\text{r}}\text{P}$, PR) insbesondere kleiner K_a'' -Werte ($K_a'' \leq 9$) eine beträchtliche Intensität haben und in die Analyse berücksichtigt werden müssen. Insgesamt wurden mehr als 12000 Übergänge mit $J'' \leq 81$ und $K_a'' \leq 47$ zugeordnet und in die Bestimmung der Rotationsparameter des angeregten Zustandes einbezogen. Nicht durch Asymmetrie aufgespaltene Linien wurden im Fit doppelt und mit gleichem Gewicht berücksichtigt.

4.4.3 Die ν_3 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$

Die ν_3 -Bande stellt die CF_2 -Deformationsschwingung des Moleküls dar und besitzt mittlere Intensität. Als a-Typ Bande hat sie einen scharfen Q-Zweig in der Nähe des Bandenzentrums bei 431.1 cm^{-1} . Im Gegensatz zur ν_4 -Bande, die sich über nahezu 70 cm^{-1} erstreckt (Abb. 4.7), konnten für die ν_3 -Bande nur im Bereich von $415 - 450 \text{ cm}^{-1}$ Linien mit $J'' \leq 81$ und $K_a'' \leq 43$ zugeordnet werden. In Abb. 4.8 werden im oberen Teil die Übersichtsspektren der ν_3 -Bande von natürlichem und ^{80}Se monoisotopem SeCF_2 und im unteren Teil das experimentelle Spektrum eines Ausschnittes und die dazugehörige Simulation gezeigt. Die dargestellten QR -Cluster im experimentellen Ausschnitt, die einen Abstand von $B + C \cong 0.175 \text{ cm}^{-1}$ besitzen, sind eng komprimiert, was zeigt, daß die Schwingungskorrekturen α_3^{A} , α_3^{B} und α_3^{C} klein sind. Im Vergleich zu den ν_2 - und ν_3 -Banden von SCF_2 (Abb. 3.2 und 3.3) ist die Asymmetrieaufspaltung, die für $K_a \leq 15$ beobachtet wurde, deutlich schwächer ausgeprägt. Die im Ausschnitt gezeigten QR -Cluster werden von intensitätsstarken QR -Linien

Abb. 4.8: Die ν_3 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$. (A) Übersichtsspektrum von SeCF_2 ; (B) Übersichtsspektrum von $^{80}\text{SeCF}_2$; (C) Simulation eines Ausschnitts aus dem R-Zweig; (D) das dazugehörige experimentelle Spektrum mit Zuordnung einiger q_R -Linien.



kleiner K_a -Werte (insbesondere $K_a = 1$) überlagert. Das Auftreten von eng komprimierten Clustern beobachtet man auch im P-Zweig.

Die Übersichtsspektren von SeCF_2 werden durch scharfe, intensitätsstarke Q-Zweige in der Nähe des Bandenzentrums dominiert. Der Q-Zweig des Übersichtsspektrum von $^{80}\text{SeCF}_2$ erstreckt sich über ca. 0.5 cm^{-1} und schattiert zu kleineren Wellenzahlen ab. Man erkennt eine K_a -Intensitätsalternanz von 1 : 3 (gerade : ungerade) der einzelnen $^{\text{Q}}\text{Q}$ -Zweige, deren Auflösung nicht möglich war. Der Q-Zweig ähnelt dem Q-Zweig der $(\nu_2 + \nu_3)$ -Bande von SCF_2 (Abb. 3.6(A)) und deutet darauf hin, daß α_3^{A} bedeutend größer als $(\alpha_3^{\text{B}} + \alpha_3^{\text{C}})$ sein muß. Im Vergleich der beiden Übersichtsspektren untereinander kann man im Übersichtsspektrum von natürlichem SeCF_2 die Q-Zweige der einzelnen Selenisotopomere erkennen, aus denen sich die Bandenzentren genau bestimmen lassen.

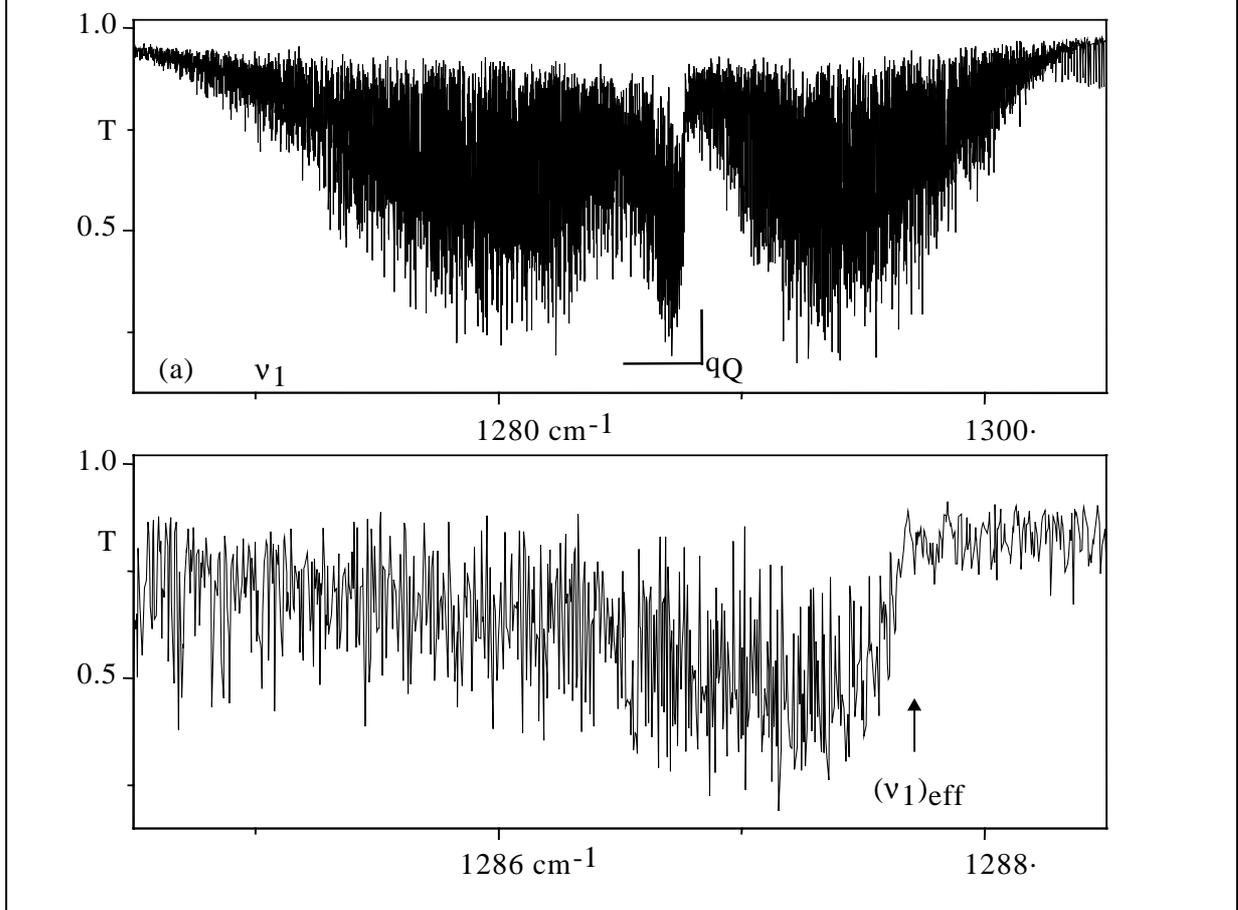
$(\nu_3)_0, \text{ cm}^{-1}$	$^{76}\text{SeCF}_2$	434.486
	$^{77}\text{SeCF}_2$	433.597
	$^{78}\text{SeCF}_2$	432.731
	$^{80}\text{SeCF}_2$	431.053
	$^{82}\text{SeCF}_2$	429.421

Ein Isotopenshift der einzelnen Selenisotopomere von natürlichem SeCF_2 konnte schon in den Matrixspektren beobachtet werden [23]. Das Auftreten eines einzigen Q-Zweiges im dargestellten Übersichtsspektrum der monoisotopen Probe ist ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen von ausschließlich monoisotopem $^{80}\text{SeCF}_2$.

4.4.4 Die ν_1 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$

Die sehr intensitätsstarke CSe-Streckschwingung ν_1 (Abb. 4.9) erstreckt sich von $1265 - 1305 \text{ cm}^{-1}$. Als a-Typ-Bande besitzt sie die typische PQR-Struktur einer Parallelbande mit einem scharfen Q-Zweig in der Nähe des effektiven Bandenzentrums bei 1287.683 cm^{-1} . Der Q-Zweig ist vergleichbar mit dem Q-Zweig Q^- des Fermipaars $\nu_1 / \nu_3 + 2\nu_5$ von SCF_2 (Abb. 3.6(B)). Er erstreckt sich über ca. 2 cm^{-1} und schattiert zu kleineren Wellenzahlen ab. Eine Intensitätsalternanz der einzelnen $^{\text{Q}}\text{Q}$ -Zweige als Folge der Kernspinstatistik läßt sich nur bei genauer Betrachtung beobachten. Diese Kriterien deuten darauf hin, daß die α -Werte - im Gegensatz zur ν_3 -Bande - ähnlich sein sollten. Eine vollständige Analyse der ν_1 -Bande steht zwar noch aus. Erste Ergebnisse zeigten aber, daß das Bandensystem gestört ist. Unter Vernachlässigung der Anharmonizität können folgende Banden, die sich aus Tab. 3.1 berechnen, als Störer in Betracht gezogen werden: (i) Die Kombinationstöne $2\nu_5 + \nu_6$ (ber. 1260 cm^{-1} , B_2 -Symmetrie) und $\nu_2 + \nu_6$ (ber. 1270 cm^{-1} , B_2 -Symmetrie) können in Form

Abb. 4.9: Die ν_1 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$ bei 1287.683 cm^{-1} ; (a) Übersichtsspektrum; (b) Detailspektrum des Q-Zweiges.



eines B-Typ-Coriolis-Mechanismus mit ν_1 wechselwirken. (ii) Zusätzlich kann eine starke anharmonischer Resonanz zwischen ν_1 und dem Oberton $3\nu_3$ (ber. 1293 cm^{-1} , A_1 -Symmetrie) nicht ausgeschlossen werden. Alle drei Störer müssen als c- oder a-Typ-Bande einen scharfen Q-Zweig in der Nähe ihrer Bandenzentren aufweisen. Im Übersichtsspektrum der ν_1 -Bande konnten diese jedoch bisher nicht beobachtet werden. Zudem ist sicher, daß heiße Banden die kalte Bande überlagern, die eine Rotationsschwingungsanalyse zusätzlich erschweren.

4.4.5 Beschreibung der Bandensysteme zwischen 680 und 1150 cm^{-1}

Im Bereich zwischen 680 und 1150 cm^{-1} besitzt SeCF_2 neben der ν_2 -Bande zahlreiche Kombinations- und Obertöne von schwacher bis mittlerer Intensität. Alle im folgenden vorgestellten Bandensysteme besitzen A_1 -Symmetrie, d. h., sie zeichnen sich durch einen vergleichsweise intensitätsstarken, scharfen Q-Zweig aus. Begleitet bzw. flankiert werden die kalten Banden von heißen Banden. Bandenzentren (ν_{eff}), Anharmonizitätskonstanten (x_{ij}) sowie die Bandenzentren von heißen Banden ($(\nu_1 + \nu_5 - \nu_5)$ und $(\nu_1 + \nu_3 - \nu_3)$) sind in Tab.

Tab. 4.7: Effektive Bandenzentren (ν_{eff}), effektive Anharmonizitätskonstanten ($x_{ij}(\text{eff})$), sowie Lage der heißen Banden ($\nu_i + \nu_5 - \nu_5$) und ($\nu_i + \nu_3 - \nu_3$) in cm^{-1}

	ν_{eff}	$x_{ij}(\text{eff})^{\text{a)}$	$\nu_i + \nu_5 - \nu_5$	$\nu_i + \nu_3 - \nu_3$
$2\nu_5$	700.24	-1.8	697.31	-
ν_2	709.95	-	-	-
$2\nu_3$	861.97	-0.1	856.4	861.76
$2\nu_6$	1122.149	+2.1	1118.22	1120.24
$\nu_3 + 2\nu_5$	1130.412	-0.7	1129.4	-
$\nu_2 + \nu_3$	1138.755	-1.3	1137.71	1140.34

a) Für ν_5 , ν_6 und ν_2 wurden die Werte aus Tab. 3.1 verwendet.

4.7 zusammengestellt und werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

Für die drei tiefstliegenden Grundschwingungen (ν_5 , ν_3 und ν_6) wurde nach Gl. 4.1 die Besetzungswahrscheinlichkeit berechnet, mit deren Hilfe sich die heißen Banden zuordnen lassen. Die Werte sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

$$I_{\nu_i} = I_{\nu_1} g_i \exp\left(\frac{-\nu_i hc}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit I_{ν_i} = Intensität heiße Bande, I_{ν_1} = Intensität kalte Bande, g_i = Entartungsfaktor

Tab. 4.8: Relative Intensität I_{ν_i} (%) der heißen Bande

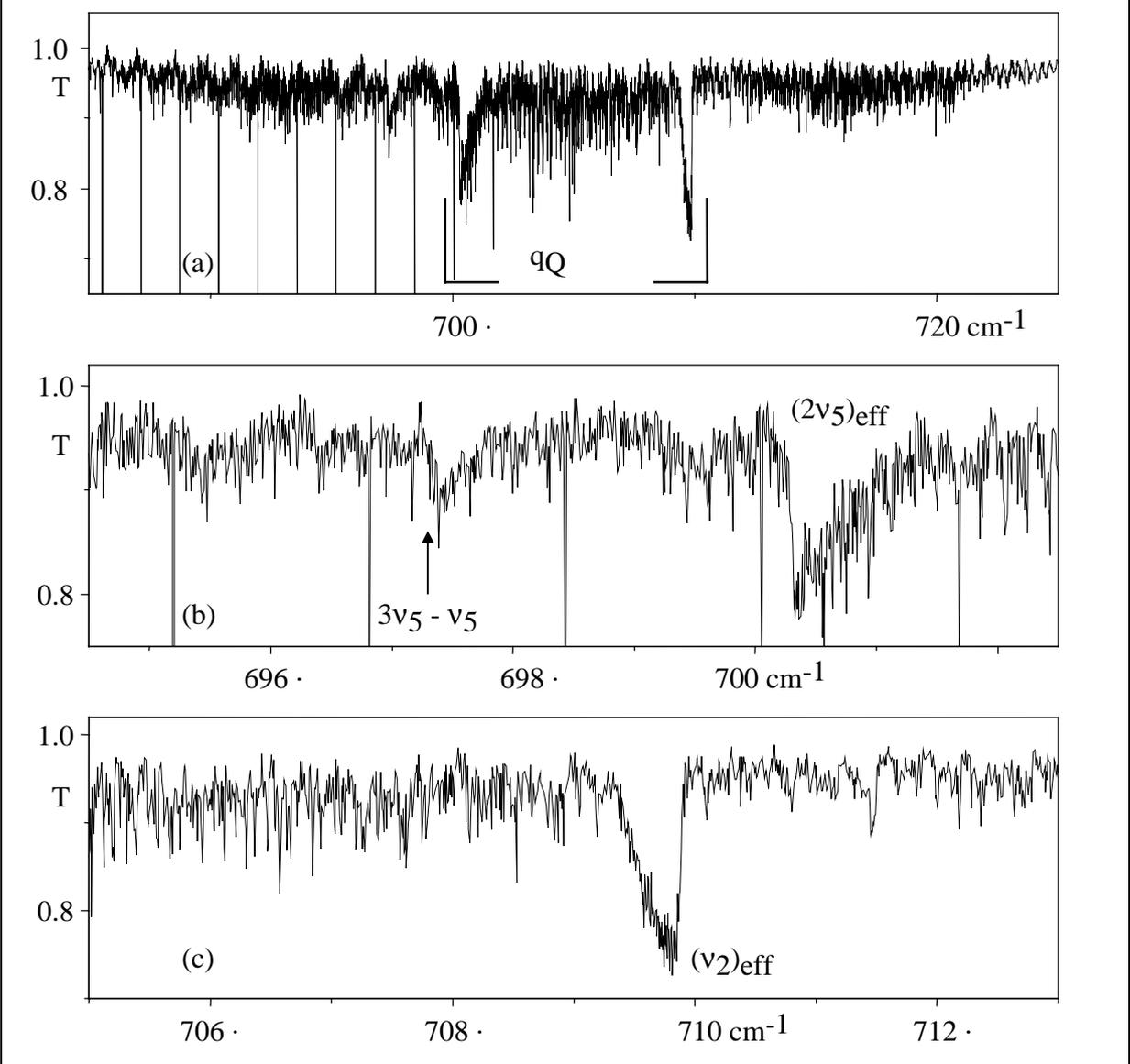
	I_{ν_i} (bei 298 K)	I_{ν_i} (bei 238 K)
ν_5	18.4	12.0
ν_3	12.5	7.4
ν_6	6.7	3.4

Die in Tab. 4.8 aufgeführten Werte belegen, daß der Einfluß der heißen Banden nicht zu vernachlässigen ist. Die Messungen an natürlichem SeCF_2 wurden anfangs bei tiefen Temperaturen (-35°C) durchgeführt. Das Auftreten heißer Banden hätte dadurch teilweise unterdrückt werden können. Es zeigte sich aber, daß es bei tiefen Temperaturen weniger gut gelang, hochaufgelöste Spektren von SeCF_2 zu erhalten, weshalb die Messungen von ^{80}Se

monoisotopem Material bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind. Zudem konnten dabei auch Glaszellen größerer Länge, aber gleichen Volumens verwendet werden.

Die beiden Banden $2\nu_5$ ($\nu_{\text{eff}} = 700.24 \text{ cm}^{-1}$) und ν_2 ($\nu_{\text{eff}} = 709.95 \text{ cm}^{-1}$) (Abb. 4.10(a)) stehen in starker anharmonischer Resonanz. Das Intensitätsverhältnis beider Banden ist annähernd eins, was darauf schließen läßt, daß die Fermi-Konstante k_{255} in der Größenordnung des halben Abstandes (ca. 4.7 cm^{-1}) liegt. Überlagert werden beide Banden von CO_2 -Linien. Der Verlauf der Q-Zweige beider Banden ist konträr. Während sich die Grundschiwingung ν_2 zu kleineren Wellenzahlen hin entwickelt, schattiert der Oberton $2\nu_5$ zu größeren Wellenzahlen hin ab. Konturen eines Q-Zweiges werden stark durch den K_a -

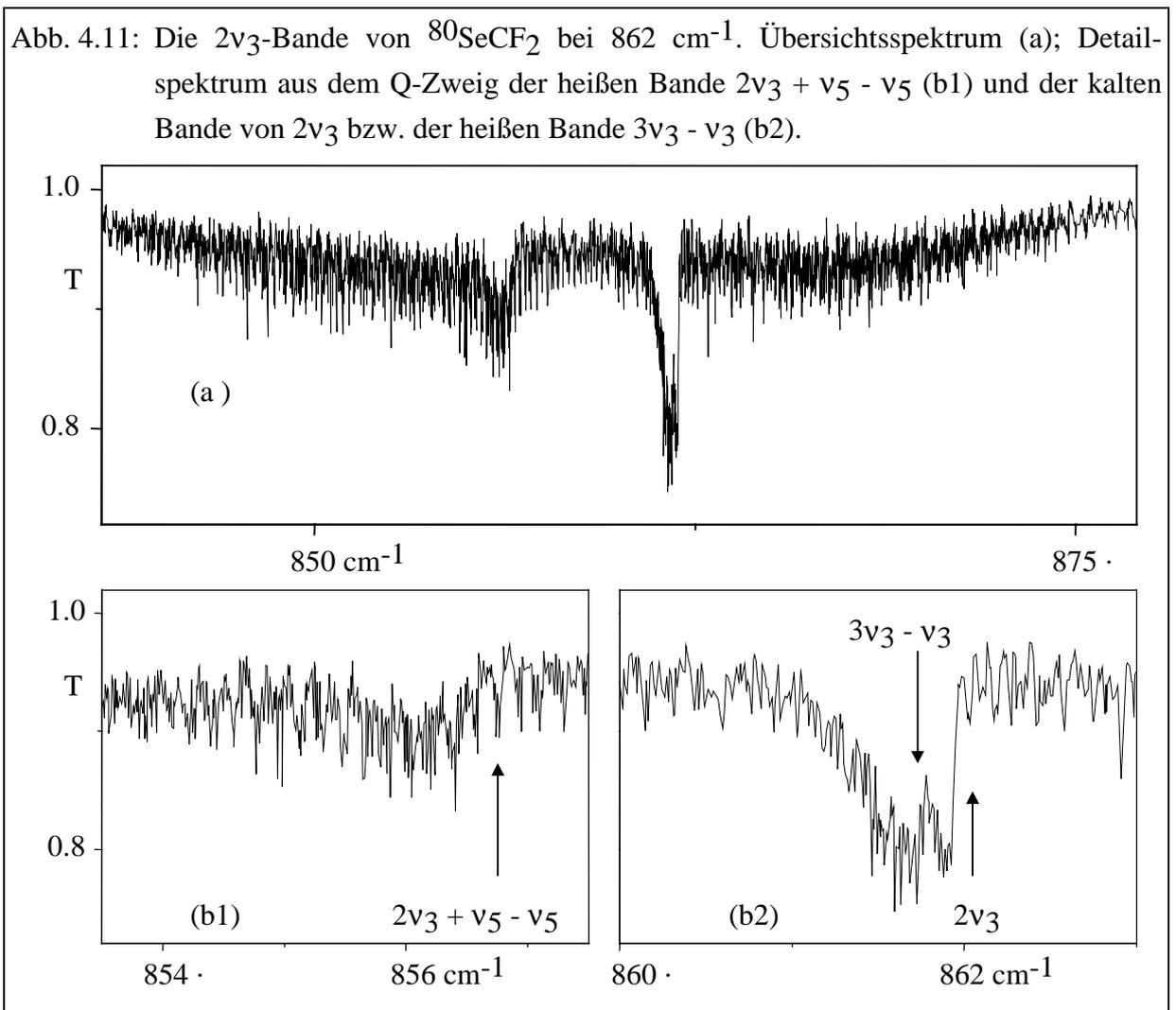
Abb. 4.10: Die $2\nu_5$ - und ν_2 -Banden von $^{80}\text{SeCF}_2$ bei 705 cm^{-1} ; (a) Übersichtsspektrum; (b) Detailspektrum des Q-Zweiges von $2\nu_5$; (c) Detailspektrum des Q-Zweiges von ν_2 . Die Spektren werden von CO_2 -Linien überlagert.



abhängigen Term von Gl. 3.5 geprägt. Der Vergleich mit der ν_5 -Bande von SCF_2 (Tab. 3.6) zeigt, daß α_5^A negativ ist. Da die Rotationskonstante A für beide Moleküle in der gleichen Größenordnung liegt [23], ist anzunehmen, daß der α_5^A -Wert übertragbar und als dominierende Komponente im K_a -abhängigen Term für die Abschattung der Bande verantwortlich ist.

Die heiße Bande $3\nu_5 - \nu_5$, deren Zuordnung durch Tab. 4.8 abgesichert wird, beobachtet man im Detailspektrum der $2\nu_5$ -Bande (Abb. 4.10(b)) bei 697.31 cm^{-1} . Auch hier erkennt man eine Abschattung zu höheren Wellenzahlen. Andere heiße Bandensysteme lassen sich nicht eindeutig identifizieren.

Die Intensität des Obertones $2\nu_3$ bei 861.97 cm^{-1} ist vergleichbar mit jener der beiden Banden $2\nu_5$ und ν_2 (Abb. 4.11), und die Bande erstreckt sich von $840 - 880 \text{ cm}^{-1}$. Wie die Grundschiwingung wird der Oberton durch einen relativ intensitätsstarken und schmalen Q-Zweig (Breite ca. 0.5 cm^{-1}) geprägt. Der Q-Zweig der kalten Bande wird dabei überdeckt von



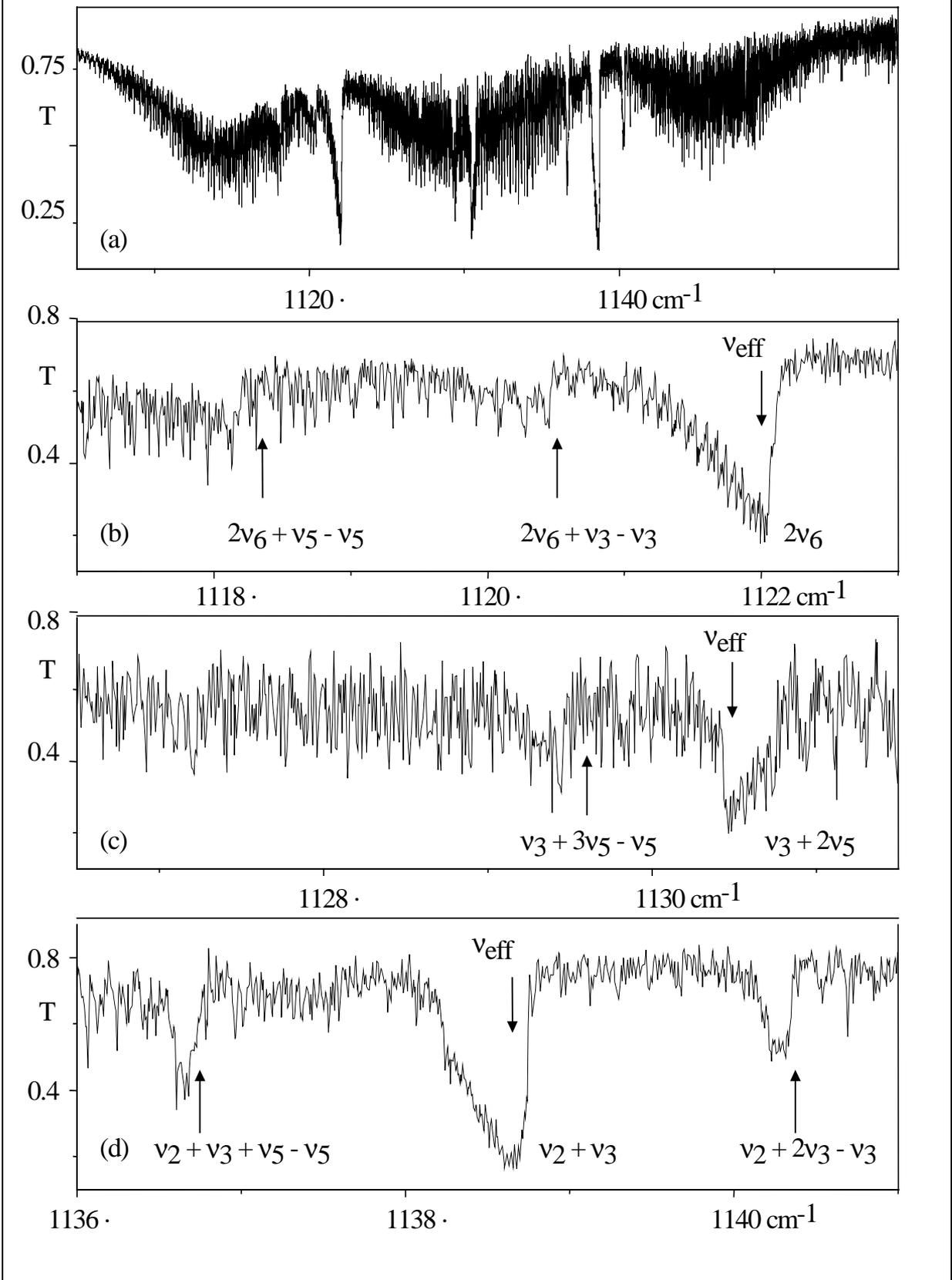
der heißen Bande $3\nu_3 - \nu_3$, deren Bandenkante mit 861.76 cm^{-1} geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist (Abb. 4.11(b2)). Da das Bandenzentrum der Grundschiwingung bei 431.053 cm^{-1} liegt, läßt sich daraus schlußfolgern, daß die Anharmonizitätskonstante x_{33} sehr klein ist. Auch hier zeigen sich Parallelen zum leichteren Molekül SCF_2 , für das $x_{33} = 0$ beträgt [23]. Das Bandenzentrum der heißen Bande $2\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$ ist deutlich zu kleineren Wellenzahlen hinverschoben und liegt bei ca. 856.4 cm^{-1} (Abb. 4.11(b1)).

Im Bereich zwischen 1100 und 1160 cm^{-1} konnten die hochaufgelösten FTIR-Spektren dreier Banden aufgenommen werden (Abb. 4.12), deren Intensitäten mit jener der ν_3 -Bande vergleichbar sind. Eine Zuordnung ist anhand der Detailspektren (Abb. 4.12(b) – (d)) aus dem Verlauf der Q-Zweige möglich. Der Oberton $2\nu_6$ ($\nu_{\text{eff}} = 1122.149 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Kombinationstöne $2\nu_5 + \nu_3$ ($\nu_{\text{eff}} = 1130.412 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu_2 + \nu_3$ ($\nu_{\text{eff}} = 1138.755 \text{ cm}^{-1}$) stehen untereinander in starker anharmonischer Resonanz. Anhand der Intensitäten der Q-Zweige in den Detailspektren läßt sich in erster Näherung ein Intensitätsverhältnis ($I(2\nu_6) : I(2\nu_5 + \nu_3) : I(\nu_2 + \nu_3)$) von $35 : 30 : 35$ ableiten. Dennoch stellt sich die grundlegende Frage, wieso die Intensitäten dieser drei Banden die Intensität ihrer Inkremente ν_5 , ν_6 und ν_2 deutlich überschreiten. Alle drei Banden stehen in direkter Nachbarschaft zur intensitätsstarken ν_4 -Schwingung und können mit dieser in eine C-Typ Corioliswechselwirkung treten. Im Spektrum der ν_4 -Bande sind jedoch nur kleinere, globale Störungseffekte erkennbar, die durch die effektiven Rotationsparameter (z. B. A_4 , Δ_{JK} , 4 (siehe Tab. 4.11 und 4.5.2)) absorbiert werden.

Alle Q-Zweige erstrecken sich über einen Bereich von $0.5 - 1 \text{ cm}^{-1}$ und werden von heißen Bandensystemen ($\nu_{ij} + \nu_5 - \nu_5$ und $\nu_{ij} + \nu_3 - \nu_3$) begleitet, deren Zuordnung durch die in Tab. 4.8 berechnete Besetzungswahrscheinlichkeit gestützt wird, und deren Bandenzentren in Tab. 4.7 aufgeführt sind. Die Q-Zweige aller Banden mit Ausnahme des Kombinationstons $2\nu_5 + \nu_3$ schattieren zu kleineren Wellenzahlen hin ab. Im letzteren Fall scheint sich der negative α_{55}^A -Wert auf die Bandenkontur auszuwirken. Im Q-Zweig des kalten Bandensystems $2\nu_6$ läßt sich aufgrund der Kernspinstatistik eine Intensitätsalternanz beobachten, die verstärkt in der heißen Bande $2\nu_6 + \nu_3 - \nu_3$ und abgeschwächt in $2\nu_6 + \nu_5 - \nu_5$ auftritt.

Die ermittelten und in Tab. 4.7 zusammengestellten Anharmonizitätskonstanten stellen mit Ausnahme von x_{33} nur effektive Werte dar. Ferner berechnen sich diese Werte aus den in Tab. 3.1 aufgeführten Bandenzentren, die sich zum Teil aus Ramenspektren bzw. Film-IR-Spektren ergeben. Auch hier könnten aus *ab initio* Berechnungen des anharmonischen Kraftfeldes Informationen über Fermi-Parameter und Anharmonizitätskonstanten erhalten werden.

Abb. 4.12: Die Bandensysteme von $^{80}\text{SeCF}_2$ im Bereich von $1100 - 1160 \text{ cm}^{-1}$; Übersichtsspektrum (a); Detailspektrum des Q-Zweigs des Obertons $2\nu_6$ (b), des Kombinationstons $\nu_3 + 2\nu_5$ (c) und des Kombinationstons $\nu_2 + \nu_3$ (d).



Die Rotationsschwingungsanalyse der Bandensysteme zwischen 680 und 1160 cm^{-1} steht noch aus und wird durch das Zusammenspiel von anharmonischen Resonanzen bzw. das Auftreten von heißen Banden sehr erschwert. Die Qualität der aufgenommenen Spektren, die sich in einem schlechteren Signal:Rausch-Verhältnis widerspiegelt, könnte zudem einer erfolgreichen Analyse entgegenstehen. Dennoch zeigt sich, daß SeCF_2 sehr viele Parallelen zum SCF_2 besitzt.

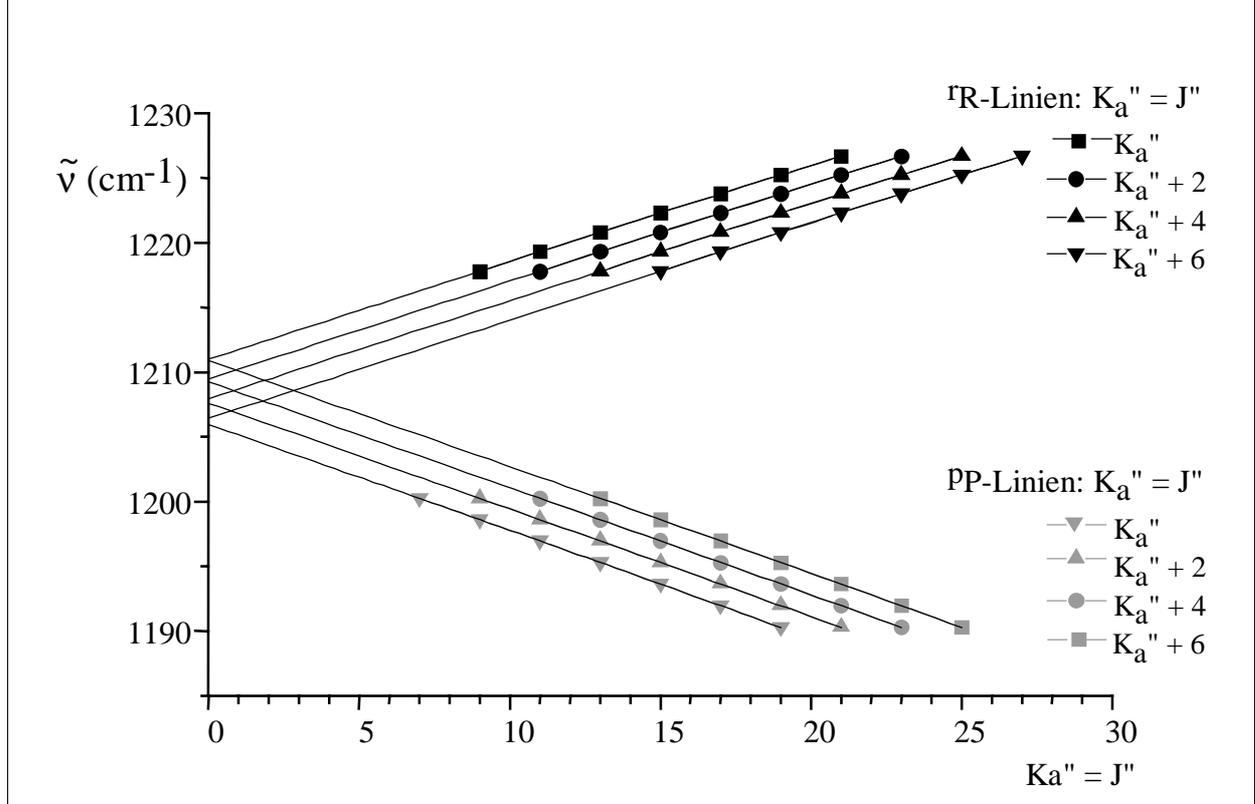
4.5 Bestimmung der Rotationsparameter

Für die Bestimmung der Rotationskonstanten des Grundzustandes bzw. der beiden angeregten Zustände $\nu_3 = 1$ und $\nu_4 = 1$ wurde ein herkömmlicher Watson Hamiltonian in A Reduktion und I^r-Repräsentation verwendet [11.a)]. Da die sextischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten nicht signifikant ermittelt werden konnten, wurde die Potenzreihe nach den quartischen Termen (Gl. 3.1) abgebrochen. In dem verwendeten Programm [34] wurden analog zum SCF_2 unaufgespaltene Übergänge doppelt berücksichtigt.

4.5.1 Grundzustand von SeCF_2

Die Grundzustandsparameter des Hauptisotopomers $^{80}\text{SeCF}_2$ wurden erstmals durch GSCD, die aus Übergängen der ν_4 -Bande gebildet wurden, bestimmt. Die ν_4 -Bande ist eine Senkrechtbande und besitzt in den Flügeln des P- und R-Zweiges Serien von intensitätsstarken, unaufgespaltenen PP- und ^rR-Linien, die sich bis zu ihrer ersten starken Linie mit $K_a'' = J''$ zurückverfolgen lassen. Unter Annahme eines willkürlichen K_a'' -Wertes ist in Abb. 4.13 sowohl für den P- als auch für den R-Zweig $K_a'' = J''$ gegen die absolute Wellenzahl in cm^{-1} aufgetragen. Als Folge der Kernspinstatistik sind nur ungerade K_a'' -Wertes aufgetragen. Man erkennt, daß für die ersten Linien eines jeweiligen Zweiges ein linearer Zusammenhang existiert. Die Steigung beträgt 0.75 ($\cong 2A$), und die Extrapolation auf die y-Achse ergibt einen Näherungswert für das Bandenzentrum. Ferner läßt sich aus der Graphik entnehmen, welcher R-Zweig mit welchem P-Zweig kombiniert werden muß, um GSCD zu bilden. In einer früheren IR-Untersuchung ist das Bandenzentrum der ν_4 -Bande bei $1207 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert [23] worden (Matrix-IR-Spektren 1204 bzw. 1196 cm^{-1}). Mit einem Fit, der auf intensitätsstarken, unaufgespaltenen PP- und ^rR-Linien basiert, wurden die in Abb. 4.13 möglichen Bandenzentren sowie die dazugehörigen Rotationskonstanten A, B und C des

Abb. 4.13: Rotationsschwingungsanalyse der ν_4 -Bande; Auftragung von $K_a'' = J''$ gegen die absoluten Wellenzahl (cm^{-1}) zur Ermittlung möglicher Bandenzentren (s. Text).



Tab. 4.9: Versuch einer Analyse der ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$. Rotationsparameter (cm^{-1}), A Reduktion, I^r-Repräsentation, A = B_Z, B = B_X, C = B_Y

Grundzustand	A	B	C	D
A	0.400 933	0.398 351	0.395 764	0.393 144
B	0.105 571	0.102 188	0.098 039	0.102 897
C	0.073 292	0.075 460	0.078 039	0.071 763
$\sigma \times 10^3$	2.41	0.92	0.60	0.45
Linienzahl ^{a)}	122	62	106	62
Angeregter Zustand	$\nu_4 = 1$	$\nu_4 = 1$	$\nu_4 = 1$	$\nu_4 = 1$
ν_0	1205.607	1207.212	1208.793	1210.362
A	0.399 566	0.397 023	0.394 471	0.391 891
B	0.102 626	0.101 874	0.098 604	0.104 078
C	0.075 755	0.075 014	0.076 998	0.069 525
$\sigma \times 10^3$	3.40	1.33	1.06	2.13
Linienzahl ^{a)}	344	204	212	204

a) dimensionslos.

Grund- und angeregten Zustandes bestimmt. Die Zentrifugaldehnungskoeffizienten wurden in erster Näherung vom SCF_2 (Tab. 3.5, 2. Spalte) übernommen und festgehalten. Die erhaltenen Ergebnisse (Tab. 4.9) lassen nicht eindeutig erkennen, welcher Satz (A, B, C, D) von Parametern der tatsächlich richtigen Lösung entspricht. Es zeigt sich nämlich, daß die Standardabweichung, die ein Maß für die Güte des Fits ist, stark von der Anzahl der Übergänge abhängig ist. Zudem nimmt sie in allen untersuchten Fällen ein Minimum ein ($\sigma \cong 0.0002 \text{ cm}^{-1}$), sobald man quartische Terme des Grundzustandes und des angeregten Zustandes freigibt.

Durch Simulationen mit den erhaltenen Rotationsparametern, Tab. 4.9, im Bereich des Bandenzentrums ($1203 - 1213 \text{ cm}^{-1}$) und durch den Vergleich mit dem experimentellem Spektrum kann eindeutig gezeigt werden, daß die beste Übereinstimmung für Satz C (3. Spalte Tab. 4.9) besteht (Abb. 4.14). Auf der Basis dieser Übereinstimmung konnte die Rotationsschwingungsanalyse durchgeführt werden. Insgesamt wurden mehr als 14700 GSCD der ν_4 -Bande von $^{80}\text{SeCF}_2$ gebildet, und es konnten die Grundzustandsparameter einschließlich der quartischen Terme mit großer Signifikanz bestimmt werden.

Die Genauigkeit der erhaltenen Daten konnte für das Hauptisotopomer im Mikrowellen- und Millimeterwellenbereich bestätigt und aufgrund der höheren Meßgenauigkeit erheblich verbessert werden. Insbesondere bei Messungen von natürlichem SeCF_2 im Mikrowellenbereich kommt als Vorteil zum Tragen, daß aus den Ergebnissen für das Hauptisotopomer die in der Einleitung beschriebenen Probleme (Stabilität und Dipolmoment von SeCF_2 sowie Isotopie des Selens) minimiert werden konnten. Aufbau und Durchführung der Messung wurden optimiert, und reine Rotationsübergänge der übrigen Isotopomere, $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 76, 77, 78, 82$), konnten gesucht werden. In Abb. 4.15 wird der Rotationsübergang $3_{12} - 2_{11}$ des ^{80}Se - und des ^{77}Se -Isotopomers dargestellt. Auch das ^{77}Se -Spektrum zeichnet sich durch ein angesichts der Häufigkeit von 7.58% relativ gutes Signal:Rausch-Verhältnis aus.

Die Messungen im Millimeterwellenbereich bestätigten und verbesserten die Zentrifugaldehnungskoeffizienten von $^{80}\text{SeCF}_2$ bzw. $^{78}\text{SeCF}_2$. Für die Berechnung der Grundzustandsparameter von $^{78}\text{SeCF}_2$ und $^{80}\text{SeCF}_2$ muß analog zum SCF_2 die Meßgenauigkeit σ der jeweiligen Messung berücksichtigt werden. Das Gewicht, das proportional zu $1/\sigma^2$ ist, wurde für Mikrowellenübergänge auf 10^6 , für Millimeterwellenübergänge auf 10^4 und für GSCD auf 1 festgesetzt. Für die Isotopomere $^{76}\text{SeCF}_2$ und $^{77}\text{SeCF}_2$ konnten nur fünf bzw. für $^{82}\text{SeCF}_2$ nur sechs Rotationsübergänge mit $J'' \leq 3$ im Mikrowellenbereich bestimmt werden. Die Zentrifugaldehnungskoeffizienten wurden im Fit vom Hauptisotopomer übernommen und konstant gehalten. Die Ergebnisse der Berechnungen für die einzelnen Isotopomere sind in

Abb. 4.14: Vergleich zwischen Simulationen (A - D) und experimentellem Spektrum (unten).
Die Simulationen beruhen auf den ermittelten Rotationskonstanten von Tab. 4.9.

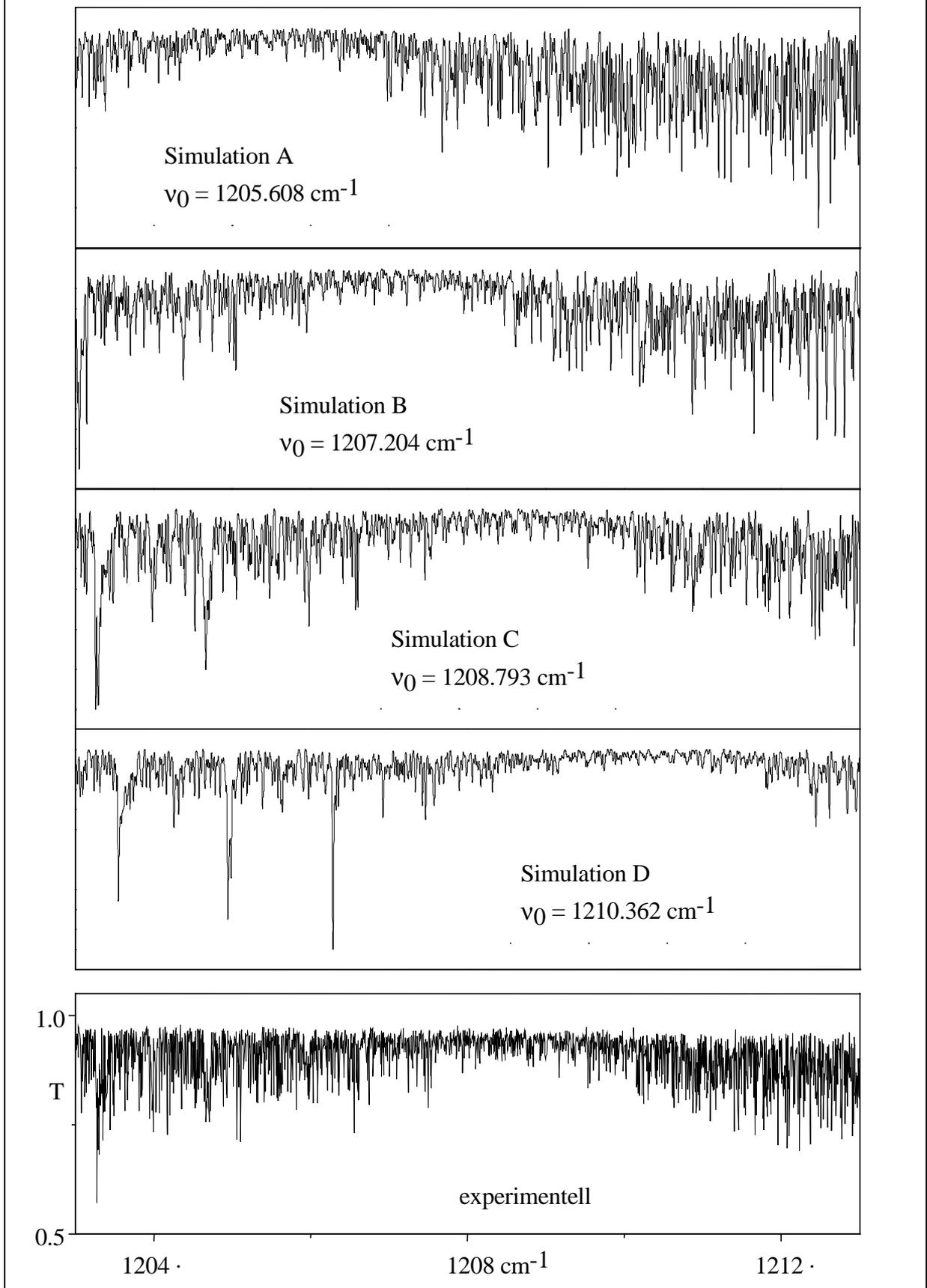
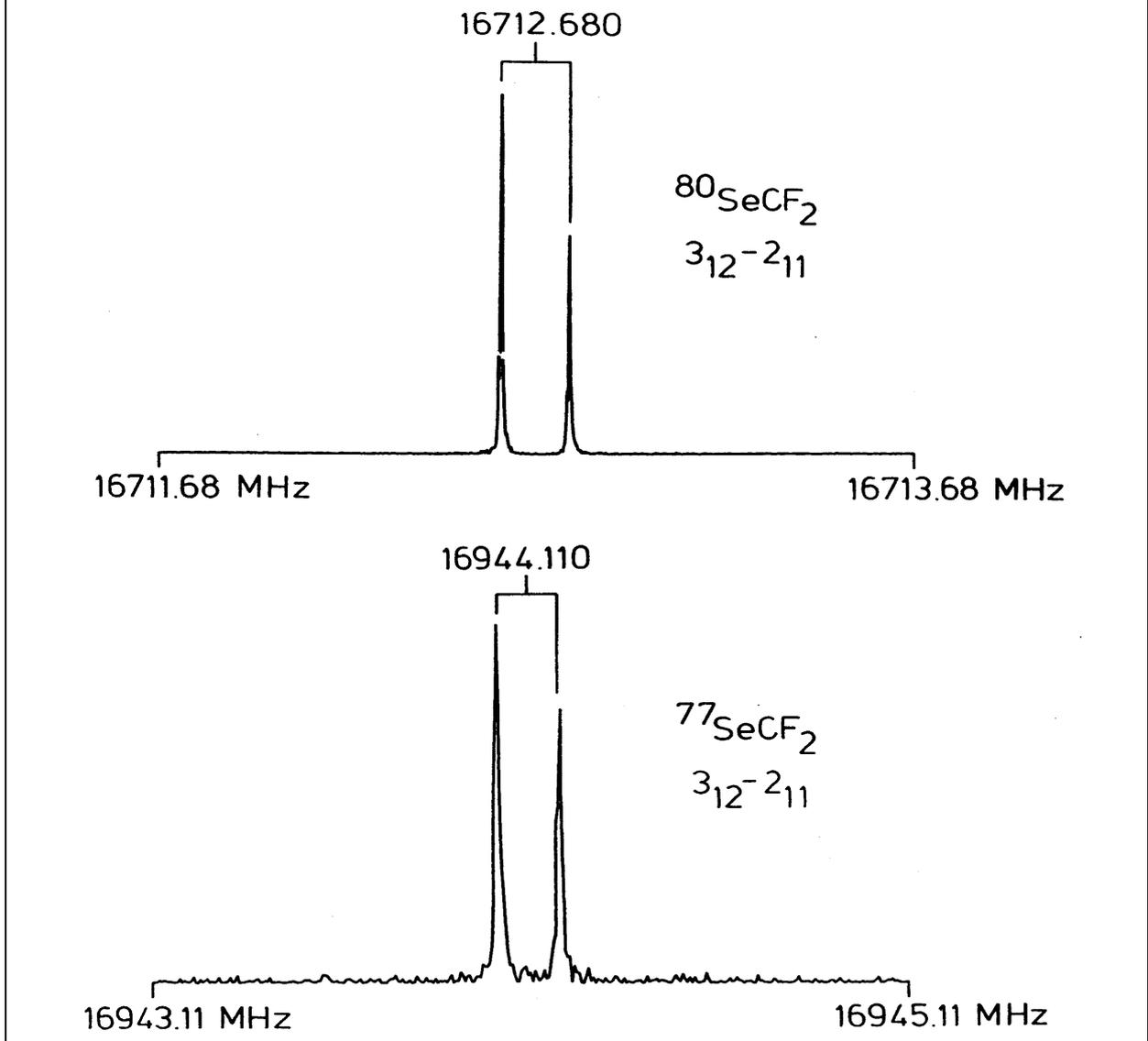


Abb. 4.15: Der Rotationsübergang $3_{12} - 2_{11}$ von $^{80}\text{SeCF}_2$ (oben) und $^{77}\text{SeCF}_2$ (unten).



Tab. 4.10 zusammengefaßt.

Die ermittelten Rotationsparameter A_0 , B_0 und C_0 von SeCF_2 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Erwartungsgemäß nimmt B_0 und C_0 mit zunehmender Masse des Moleküls ab, während die A -Konstante, die mit der Hauptträgheitsachse a , die in I^r -Repräsentation mit der C_2 -Achse zusammenfällt, korreliert ist, einen annähernd konstanten Wert einnimmt. Gleiches läßt sich mit Ausnahme des ^{76}Se -Isotopomer für den Trägheitsdefekt Δ_0 , der jedoch im Vergleich zu SCF_2 geringfügig größer ist und dessen Genauigkeit durch A_0 begrenzt wird, beobachten. Im Vergleich der Rotationsparameter der beiden Hauptisotopomere $^{80}\text{SeCF}_2$ und $^{78}\text{SeCF}_2$ macht sich der Einfluß der GSCD bemerkbar. Die IR-Daten umfassen viel größere J - und K_a -Werte, und neben $\Delta K_a = 0$ wurden zahlreiche GSCD mit $\Delta K_a = \pm 2$ gebildet. Folglich werden die Fehler von A_0 , B_0 und C_0 von $^{80}\text{SeCF}_2$ gegenüber

Tab 4.10: Grundzustandsparameter (MHz) von SeCF₂
 A Reduktion, I^r-Repräsentation, A = B_Z, B = B_X, C = B_Y

	⁷⁶ SeCF ₂	⁷⁷ SeCF ₂	⁷⁸ SeCF ₂ a)	⁸⁰ SeCF ₂ b)	⁸² SeCF ₂
A	11 863.3 (23)	11 865.11 (50)	11 864.669 (91)	11 864.622 7 (62)	11 864.26 (24)
B	2 992.036 1 (15)	2 977.075 08 (33)	2 962.551 44 (57)	2 934.498 2 (13)	2 907.792 1 (49)
C	2 386.958 2 (15)	2 377.426 57 (32)	2 368.145 55 (54)	2 350.195 0 (10)	2 333.025 6 (48)
Δ _J x10 ³	0.379 c)	0.379 c)	0.386 8 (33)	0.379 47 (22)	0.379 c)
Δ _{JK} x10 ³	3.445 c)	3.445 c)	3.525 9 (21)	3.444 76 (86)	3.445 c)
Δ _K x10 ³	12.882 c)	12.882 c)	12.42 (80)	12.881 6 (39)	12.882 c)
δ _J x10 ³	0.087 c)	0.087 c)	0.090 03 (16)	0.087 06 (12)	0.087 c)
δ _K x10 ³	3.003 c)	3.003 c)	3.104 (11)	3.002 7 (53)	3.003 c)
σ (Fit)	0.004	0.001	0.012	0.632 d)	0.002
Δ e)	0.216 8	0.223 4	0.222 7	0.221 7	0.2212
Anzahl von					
MW-Linien f)	5	5	12	13	6
MMW-Linien f)	-	-	16	39	-
GSCD f)	-	-	-	14774	-
J" _{max} /K _a " _{max} f)	3/1	3/1	50/17	85/40	3/1

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Ermittelt aus einem Least Squares Fit von gewichteten Mikrowellen- und Millimeterwellenübergängen; b) Ermittelt aus einem Least Squares Fit von gewichteten Mikrowellen- und Millimeterwellenübergängen mit GSCD der ν₄-Bande; c) Festgesetzt auf die Werte von ⁸⁰SeCF₂; d) σ (MW- und MMW-Daten) = 0.011 MHz; e) in uÅ²; f) dimensionslos.

⁷⁸SeCF₂ nivelliert und insbesondere die K-abhängigen Zentrifugaldehnungskoeffizienten signifikant verbessert. Die Standardabweichungen betragen für MW-Übergänge 1 - 4 kHz, 12 kHz für einen gewichteten Fit aus MW- und MMW-Frequenzen und 632 kHz (ca. 2 x 10⁻⁵ cm⁻¹) für den gewichteten Fit von ⁸⁰SeCF₂. Angesichts der Meßgenauigkeit und der Qualität der aufgenommenen Spektren ist dies ein zufriedenstellendes Ergebnis.

4.5.2 Rotationsschwingungsanalyse der ν_3 - und ν_4 -Bande

Die Rotationsparameter der angeregten Schwingungszustände ν_3 und ν_4 von $^{80}\text{SeCF}_2$ wurden mit festgehaltenen Grundzustandsdaten aus Tab. 4.10 ermittelt bzw. erneut berechnet. Sie sind in Tab. 4.11 zusammengefaßt. Die Standardabweichung, die mit ca. 0.00045 cm^{-1} die erreichte Auflösung beider Messungen um ca. eine Größenordnung unterschreitet, sowie die in den Abb. 4.7 und 4.8 angefertigten Simulationen belegen, daß die getroffenen Zuordnungen den Modellen entsprechen. Der direkte Vergleich zwischen den Parametern des Grund- und des angeregten Zustandes zeigt, daß die Abweichungen für die Rotationskonstanten kleiner 0.4 % (A_4) und für die Zentrifugaldehnungskoeffizienten kleiner 10 % ($\Delta_{JK, 4}$) sind. Wie in 4.4.5 erwähnt, hängen diese Abweichungen mit einer vermutlichen C-Typ Corioliswechselwirkung zwischen ν_4 und den drei a-Typ-Banden $2\nu_6$, $\nu_3 + 2\nu_5$ und $\nu_2 + \nu_3$ zusammen. Dennoch beweisen die ermittelten Parameter, daß beide Banden im wesent-

Tab. 4.11: Rotationsparameter in cm^{-1} der angeregten Zustände $\nu_3 = 1$ und $\nu_4 = 1$ von $^{80}\text{SeCF}_2$, A Reduktion, I^r-Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	Grundzustand a)	$\nu_3 = 1$	$\nu_4 = 1$
ν_0	-	431.053 113 (16)	1 208.789 870 (12)
A	0.395 761 21	0.395 514 78 (6)	0.394 472 28 (4)
B	0.097 884 32	0.097 877 83 (3)	0.097 591 37 (2)
C	0.078 394 07	0.078 454 22 (2)	0.077 957 26 (2)
$\Delta_J \times 10^8$	1.265 8	1.292 66 (26)	1.321 33 (19)
$\Delta_{JK} \times 10^8$	11.490 5	10.830 5 (15)	12.700 8 (13)
$\Delta_K \times 10^8$	42.968	43.439 9 (40)	43.880 2 (23)
$\delta_J \times 10^8$	0.290 38	0.289 50 (20)	0.295 11 (14)
$\delta_K \times 10^8$	10.015	9.915 3 (90)	9.965 2 (70)
Linienanzahl b)	14 826	6 443	12 573
$J''_{\text{max}} / K_a''_{\text{max}}$ b)	86 / 45	81 / 43	85 / 47
$\sigma (\text{Fit}) \times 10^4$	-	4.49	4.54
$\Delta (\text{in } \text{u}\text{\AA}^2)$	0.220 6	0.018 9	-0.599 3

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Von Tab. 4.10 übernommen und festgehalten; b) dimensionslos.

lichen ungestört sind. Insbesondere die α -Werte der ν_3 -Bande ($\alpha_3^A = 2.464 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_3^B = 0.065 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_3^C = -0.601 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) sind sehr klein und für den scharfen Q-Zweig der Bande verantwortlich. Der Vergleich mit dem Kombinationston $\nu_2 + \nu_3$ von SCF_2 wurde schon angestellt. Es zeigt sich aber hier, daß im SeCF_2 die α -Werte noch kleiner sind und der gesamte Q-Zweig sich über einen noch kleineren Bereich erstreckt. Eine Zuordnung und Auswertung der heißen Banden scheint aufgrund der hohen Liniendichte der Spektren sehr schwierig.

4.6 Bestimmung der Struktur von SeCF_2

Die Struktur wurde von Dr. Jean Demaison in Lille berechnet. Der kleine Trägheitsdefekt, $\Delta = 0.2217 \text{ u}\text{\AA}^2$, sowie das Auftreten einer Kernspinstatistik in den hochaufgelösten FTIR-Spektren bestätigen die Annahme, daß SeCF_2 ebenso wie SCF_2 ein planares Molekül mit C_{2v} -Symmetrie ist. Die Struktur wird demnach durch zwei Bindungslängen [$r(\text{C}=\text{Se})$, $r(\text{C}-\text{F})$] und einen Bindungswinkel [z.B. $\angle(\text{FCF})$] exakt beschrieben. Da die Rotationskonstanten von fünf verschiedenen Isotopomeren stammen, können aufgrund der Planaritätsbeziehung 10 unabhängige Konstanten zur Berechnung der drei Strukturparameter (r_0 -Struktur) verwendet werden. Ferner erweist es sich als Vorteil, daß SeCF_2 im Gegensatz zu wasserstoffhaltigen Verbindungen ein relativ schweres Molekül mit kleinen Rotationskonstanten ist. Daher sollten die anharmonischen Vibrations-Rotations-Kopplungskonstanten α_i bzw. ihr harmonischer Anteil im Vergleich zu den Trägheitsmomenten relativ klein sein. Die effektive Struktur r_0 sollte in der Nähe der Gleichgewichtsstruktur r_e liegen. Tatsächlich ergaben erste Berechnungen, in denen die Rotationskonstanten unterschiedlich gewichtet wurden, vergleichbare Ergebnisse. Da jedoch nur ein Atom substituiert wurde, waren die erhaltenen Parameter hochkorreliert und die Rotationskonstanten, die aus der erhaltenen r_0 -Struktur zurückberechnet wurden, zeigten insbesondere für C_0 beträchtliche Abweichungen zu den in Tab. 4.10 experimentell ermittelten. Unabhängig von den experimentellen Daten wurde die *ab initio* Struktur von SeCF_2 durch Møller-Plesset Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) [54], die mit dem GAUSSIAN 94 Programm [55] durchgeführt worden, bestimmt. Dabei wurden 6-311G Basissätze mit Polarisationsfunktionen auf unterschiedlichem Niveau verwendet. Der *ab initio* Bindungswinkel sowie die CF-Bindungslänge nach Korrektur für systematische Effekte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der r_0 -Struktur.

Zur Bestimmung der r_e -Struktur wurde zunächst die mittlere Struktur r_z ermittelt. Sie läßt sich nach Standardverfahren [56] bestimmen. Dabei müssen zuerst die Rotationskonstanten des Grundzustandes durch den harmonischen Teil der Vibrations-Rotations-Kopplungskonstanten α_j korrigiert werden. Das harmonische Kraftfeld aus [23] wurde auf seine Qualität überprüft und die Zentrifugaldehnungskoeffizienten berechnet (Tab. 4.12).

Tab. 4.12: Zentrifugaldehnungskoeffizienten (kHz), experimentell und aus dem harmonischen Kraftfeld berechnet.

	Exp.	Ber.	Exp. - Ber. (%)
Δ_J	0.379 47	0.372 48	1.8
Δ_{JK}	3.444 76	3.290 11	4.5
Δ_K	12.881 6	13.729 35	-6.6
δ_J	0.087 06	0.086 18	1.0
δ_K	3.002 7	2.932 82	2.3

Zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Rotationskonstanten gibt es eine sehr gute Übereinstimmung. Der Trägheitsdefekt mit den korrigierten Rotationskonstanten liegt nahe null ($-0.002 \text{ u}\text{\AA}^2$) und unterscheidet sich deutlich von dem aus den Grundzustandsparametern berechneten. Die r_z -Struktur hat eine klare physikalische Bedeutung und ist vergleichbar mit der Struktur, die man aus Elektronenbeugungsexperimenten erhält. Weiterhin ist es möglich, von der r_z -Struktur durch die Gleichungen 4.2 und 4.3 nach Kuchitsu [57, 58] auf die Gleichgewichtsgeometrie von SeCF_2 zu schließen.

$$r_z = r_e + \frac{3}{2} a u^2 - K \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$\delta r_z = \frac{3}{2} a \delta(u^2) - \delta K \quad (\text{Gl. 4.3})$$

u^2 ist die quadratische Hauptamplitude der Bindung und K die korrespondierende senkrechte quadratische Hauptamplitude, die beide aus der harmonischen Kraftfeldberechnung erhalten werden können, und a ist der Morse Anharmonizitätsparameter, der von Morino und Kuchitsu für viele zweiatomige Moleküle tabelliert worden ist [56, 59]. Unter Berücksichtigung von Bindungswinkel und Bindungslängen aus *ab initio* Berechnungen und Elektronenbeugungs-

untersuchungen wurde in einem kleinste-Quadrate-Fit die r_Z -Struktur berechnet und mit Hilfe von Gl. 4.2 auf die Gleichgewichtsgeometrie extrapoliert. Alle ermittelten Strukturparameter sind in Tab. 4.13 zusammengestellt.

Tab. 4.13: Struktur von SeCF_2 (Abstände in Å, Winkel in °)

	r_0	r_Z	$r_Z^{\text{a)}$	$r_e^{\text{b)}$	$r_e^{\text{c)}$
C-F	1.311 7(1)	1.312 3(4)	1.314(1)	1.309(2)	1.311(2)
C=Se	1.740 0(2)	1.742 0(5)	1.743(1)	1.739(2)	-
$\angle(\text{FCF})$	107.64(1)	107.74(4)	107.6(3)	107.74 (4)	107.6(3)

a) aus [27]; b) aus r_Z ; c) ermittelt aus *ab initio* Berechnungen.

In Tab 4.13 ist die berechneten r_Z -Struktur der Struktur aus dem Elektronenbeugungsexperiment gegenübergestellt (Spalte 2 und Spalte 3). Durch die angewendete Technik, die Fremddaten für die Bestimmung der r_Z -Struktur einbezieht, ist die ermittelte r_Z -Struktur eine Größenordnung genauer als die aus der Elektronenbeugung. Dennoch ist die Genauigkeit der Elektronenbeugungsstruktur beachtlich, da zum einen der angegebene Fehler 3σ beträgt, und zum anderen die begrenzte Stabilität von SeCF_2 das Experiment erschwert. Die (C=Se)-Bindungslänge kann durch *ab initio* Berechnungen nicht signifikant bestimmt werden. Eine systematische Korrektur, wie sie für die Berechnung der (C-F)-Bindungslänge verwendet wurde, ist nicht verfügbar. Wie für SeCF_2 beschrieben, konnte für SeCH_2 unter Berücksichtigung von *ab initio* Berechnungen die Struktur neu ermittelt werden. Zusätzlich sind in Tab. 4.14 die r_e -Strukturen von XCY_2 -Molekülen (X = O, S, Se; Y = H, F) aufgeführt.

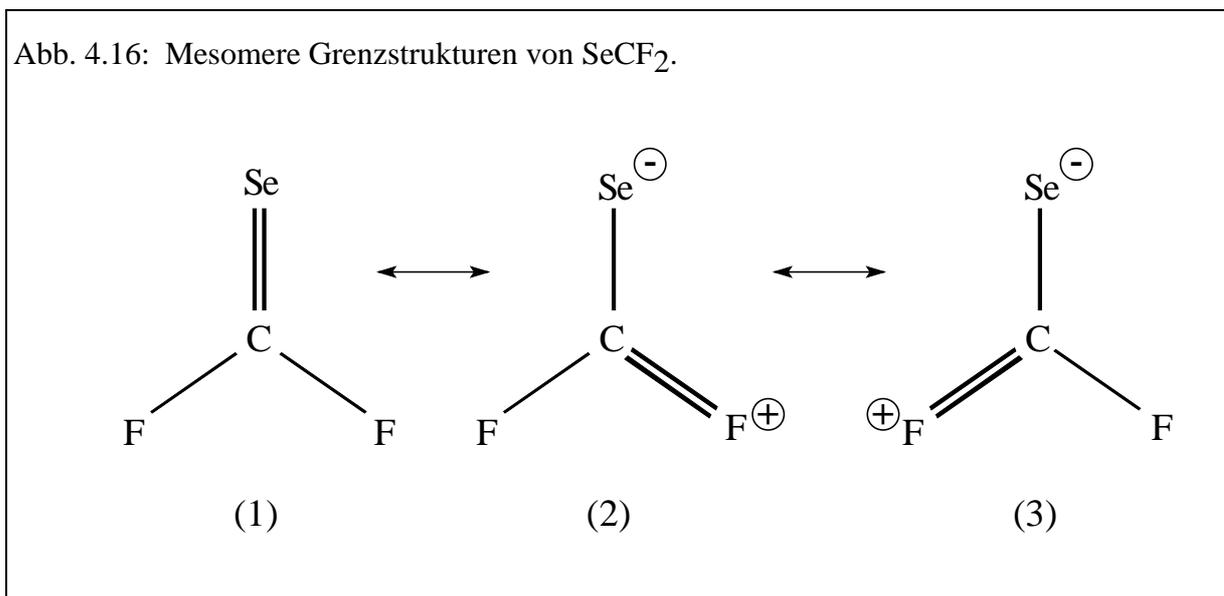
Tab. 4.14: Vergleich der r_e -Strukturen von XCY_2 -Molekülen (X = O, S, Se; Y = H, F) (Abstände in Å, Winkel in °)

	$\text{F}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{F}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$
C-Y	1.311(5)	1.312(2)	1.309(2)	1.10064	1.0856(21)	1.086
C=X	1.170(5)	1.585(4)	1.739(2)	1.20296	1.6110(8)	1.751
$\angle(\text{YCY})$	107.71(8)	107.01(9)	107.74(4)	116.704	115.8(12)	117.04
Ref.	[60]	a)	-	[61]	[62]	b)

a) Erneut berechnet unter Verwendung der Daten von Ref. [25] und [26]; b) Erneut berechnet unter Verwendung der Daten von Ref. [63].

Der Vergleich der Chalkogenocarbonyldifluoride miteinander zeigt, daß auf den ersten Blick die CF_2 -Einheit vom jeweiligen Chalkogen unabhängig ist, was die $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung zwischen C und X (= O, S, Se) belegt. Gleiches läßt sich auch für die analogen XCH_2 -Verbindungen folgern. Die (C=Se)-Bindung ist jedoch in SeCF_2 signifikant kürzer als in SeCH_2 . Das Auftreten denkbarer, mesomerer Grenzstrukturen (2) und (3) in Abb. 4.16 ist demnach auszuschließen. Gegenüber Verbindungen wie CSe_2 ($r(\text{C}=\text{Se}) = 1.692\ 2\ \text{\AA}$ [64]) oder OCSe ($r(\text{C}=\text{Se}) = 1.709\ 8\ \text{\AA}$ [65]) ist die (C=Se)-Bindung länger, was auf einen größeren s-Anteil am Kohlenstoff zurückzuführen ist.

Abb. 4.16: Mesomere Grenzstrukturen von SeCF_2 .



4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick auf zukünftige Studien

SeCF_2 ähnelt in vieler Hinsicht SCF_2 . Anforderungen, die in die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen am SCF_2 gestellt wurden, sind auf das SeCF_2 übertragbar. Diese ergeben sich aus physikalischen (Dipolmoment, Genauigkeit bisheriger Rotationskonstanten von SeCF_2 sowie der Selenisotopie) und chemischen Eigenschaften (Synthese und Stabilität von SeCF_2) der untersuchten Moleküle und führten zu dem Schluß, daß SeCF_2 in jedem Fall sowohl natürlich als auch Se-monoisotop hergestellt werden mußte. Durch das Zusammenspiel von MW-, MMW- und IR-Spektroskopie, deren Messungen in verschiedenen, energetischen Fenstern durchgeführt wurden, konnte SeCF_2 erstmals durch genaue Schwingungs- und Rotationsparameter charakterisiert werden. Dabei konnte die angenom-

mene C_{2v} -Symmetrie bestätigt werden, und es gelang, die Grundzustandsparameter von $M\text{SeCF}_2$, ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) zu ermitteln, aus denen sich mit Hilfe von *ab initio* Berechnungen und den Ergebnissen des Elektronenbeugungsexperimentes die r_0 -, r_z - und r_e -Strukturen berechnen lassen. *Ab initio* Berechnungen wurden auch für die isovalenten Verbindungen XCF_2 und XCH_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) durchgeführt, und die Gleichgewichtsstruktur von SeCF_2 in einem abschließenden Fit berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das CH_2 - bzw. CF_2 -Fragment vom jeweiligen Chalkogen weitgehend unabhängig ist. Denkbare mesomere Grenzstrukturen, wie sie für SeCF_2 in Abb. 4.16 wiedergegeben werden, sind demzufolge nicht zu erwarten.

Ferner konnten die Rotationskonstanten zweier der insgesamt sechs schwingungsangeregten Zustände vom Hauptisotopomer $^{80}\text{SeCF}_2$ bestimmt werden. Die Rotationsschwingungsanalysen der ν_3 - und ν_4 -Banden belegen, daß es mit Hilfe von monoisotopem Material möglich ist, die Spektren von asymmetrischen Kreiseln mit solch kleinen Rotationskonstanten (großen Trägheitsmomenten) auszuwerten. Zudem schließen beide Analysen die Untersuchungen am Grundzustand ein, d. h., die Analyse der ν_4 -Bande diene in erster Linie zur Ermittlung von Grundzustandsparametern, und die der ν_3 -Bande bestätigte den Grundzustand, der aus einem gewichteten Fit von reinen Rotationsübergängen und GSCD bestimmt wurde. Die Analyse der restlichen vier Grundschnwingungen wird einerseits dadurch erschwert, daß ihre Intensität so klein ist, daß sie erst gar nicht beobachtet werden konnten (ν_5, ν_6), oder andererseits, daß sie in Resonanz mit anderen Banden stehen (ν_2, ν_1).

5 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an D₂Se und HDSe

5.1 Einleitung

Selenwasserstoff, H₂Se, ist seit Anfang der 90er Jahre Gegenstand zahlreicher infrarotspektroskopischer Untersuchungen [66-76] gewesen. Durch Aufnahme des reinen Rotationspektrums im Bereich von 30 - 360 cm⁻¹ konnten die Grundzustandsparameter für alle sechs Selen-Isotopomere (Tab. 4.1) signifikant bestimmt werden [66]. Untersuchungen sowohl an ⁸⁰Se monoisotopem Material im Bereich von 780 - 7500 cm⁻¹ [67-70] als auch an natürlichem H₂Se im Bereich von 3200 - 13000 cm⁻¹ [71-74] lieferten einen breiten Datensatz von Rotationsparametern der angeregten Zustände, aus denen zum einen die Struktur von H₂Se neu berechnet [68] und zum anderen das Local-Mode-Verhalten für die hoch angeregten Streckschwingungen quantifiziert werden konnte. Ferner gelang es, den von Jensen und Kozin vorhergesagten Clustereffekt experimentell für den Grundzustand [66, 75] bzw. für die Schwingungen ν_1 und ν_3 [76] zu verifizieren. Der Clustereffekt stellt eine Abweichung vom Modell des Harmonischen Oszillator - Starren Rotators dar und besagt, daß sich die Rotationsniveaus von hohen J-, aber unterschiedlichen, benachbarten K-Werten annähern. Ab einem bestimmten J-Wert tritt eine vierfache Entartung auf, d. h., es bilden sich nahezu vierfach entartete Cluster. Dieser Clustereffekt wurde allgemein in der Reihe der Chalkogenwasserstoff-Verbindungen H₂X (X = O [77], X = S [78], X = Se [66, 69, 76], X = Te [79] und X = Po [80]), durch Berechnungen vorhergesagt bzw. auf der Basis der experimentellen Daten bestätigt.

Im Vergleich zu H₂Se sind die bisherigen IR-Untersuchungen an den deuterierten Isotopomeren D₂Se und HDSe sehr begrenzt. Palik [81] untersuchte neben H₂Se auch D₂Se im Bereich der drei Grundschwingungen. Mit einer Auflösung von ca. 0.2 cm⁻¹ (1959) gelang es jedoch nicht, Spektren der einzelnen Se-Isotopomere voneinander zu trennen. Gillis und Edwards [82] analysierten die 2 ν_1 -Bande von HDSe bei 4600 cm⁻¹, die mit einer Auflösung von 0.04 cm⁻¹ (1980) aufgenommen worden war, und bestimmten erstmals die Grundzustandsparameter durch einen gemeinsamen Fit aus Mikrowellenübergängen [83] und GSCD. Auch hier konnten aufgrund der Auflösung die einzelnen Se-Isotopomere nicht voneinander getrennt werden, folglich sind die GSCD-Daten ungenau. Zudem erweist es sich als problematisch, daß es für HDSe keine gezielte Synthesemöglichkeit gibt, d. h., es fallen bei der Darstellung von HDSe stets D₂Se und H₂Se als Begleitprodukte an. Demzufolge sind die sogenannten hochaufgelösten FTIR-Spektren von HDSe sowohl von D₂Se- als auch H₂Se-

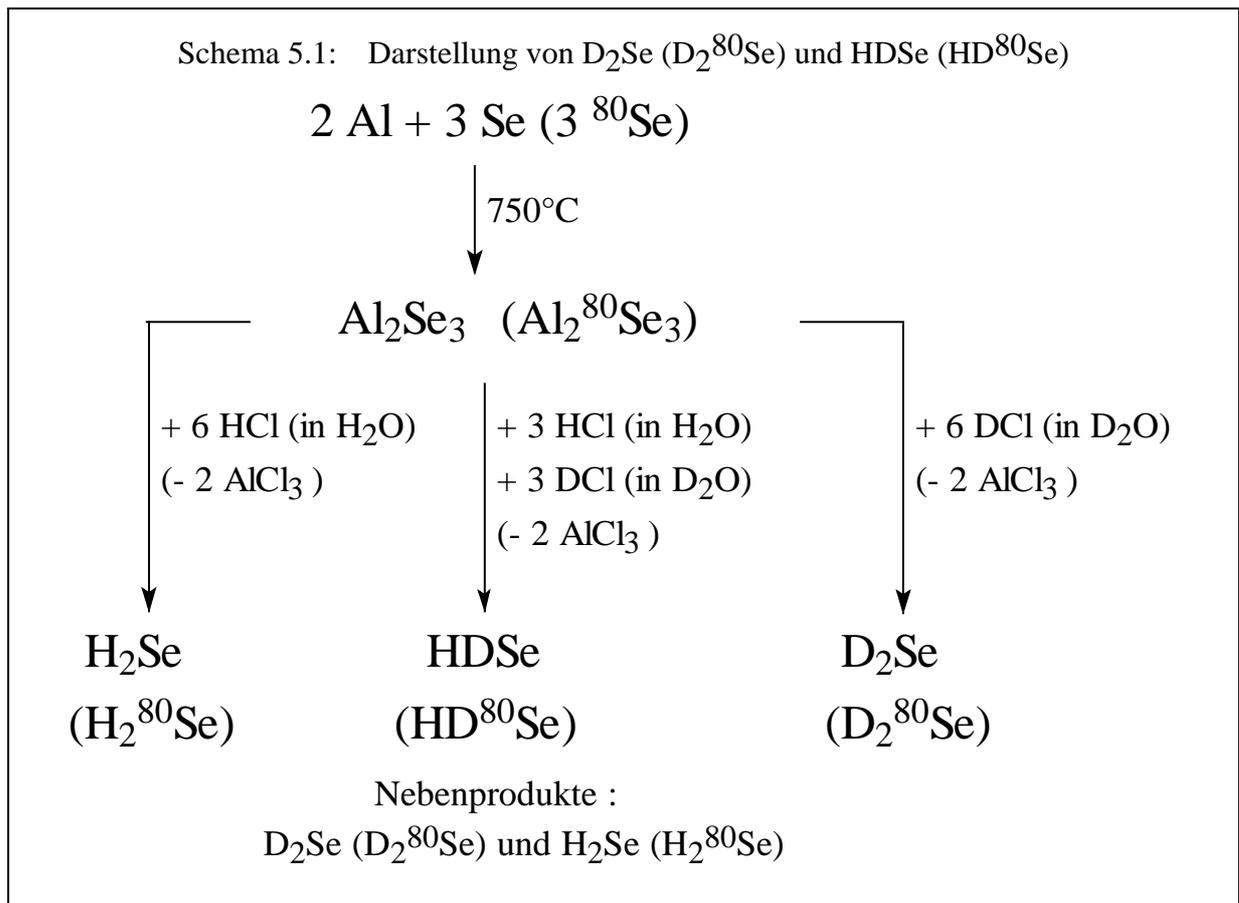
Linien überlagert. Um die Liniendichte der jeweiligen Spektren zu reduzieren bzw. mögliche Fehlzuordnungen durch sich überlagernde Bandensysteme auszuschließen, wurden in der vorliegenden Arbeit neben natürlichem auch ^{80}Se monoisotopes D_2Se und HDSe hergestellt und die FTIR-Spektren im Bereich von $600 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ dieser vier Proben mit einer Auflösung von $2.7 - 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ registriert. Durch GSCD, die aus den drei Grundsvingungen gebildet wurden, konnten die Grundzustandsparameter von $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$ und $\text{HD}^{\text{M}}\text{Se}$ ($\text{M} = 76, 77, 78, 80, 82$) mit hoher Signifikanz bestimmt werden. Auf der Basis der daraus resultierenden Grundzustände der einzelnen Isotopomeren konnten die genauen Bandenzentren und Rotationskonstanten der ν_1 -, ν_2 - und ν_3 -Banden ermittelt werden.

In diesem Kapitel soll neben der Synthese von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se) bzw. der Aufnahme der FTIR-Spektren verstärkt auf die Rotationsschwingungsanalyse der ν_2 -Bande eingegangen werden. Bei Abschluß dieser Arbeit waren die Ergebnisse der einzelnen Projekte alle zur Veröffentlichung angenommen ([84] - [87]).

5.2 Synthese von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se)

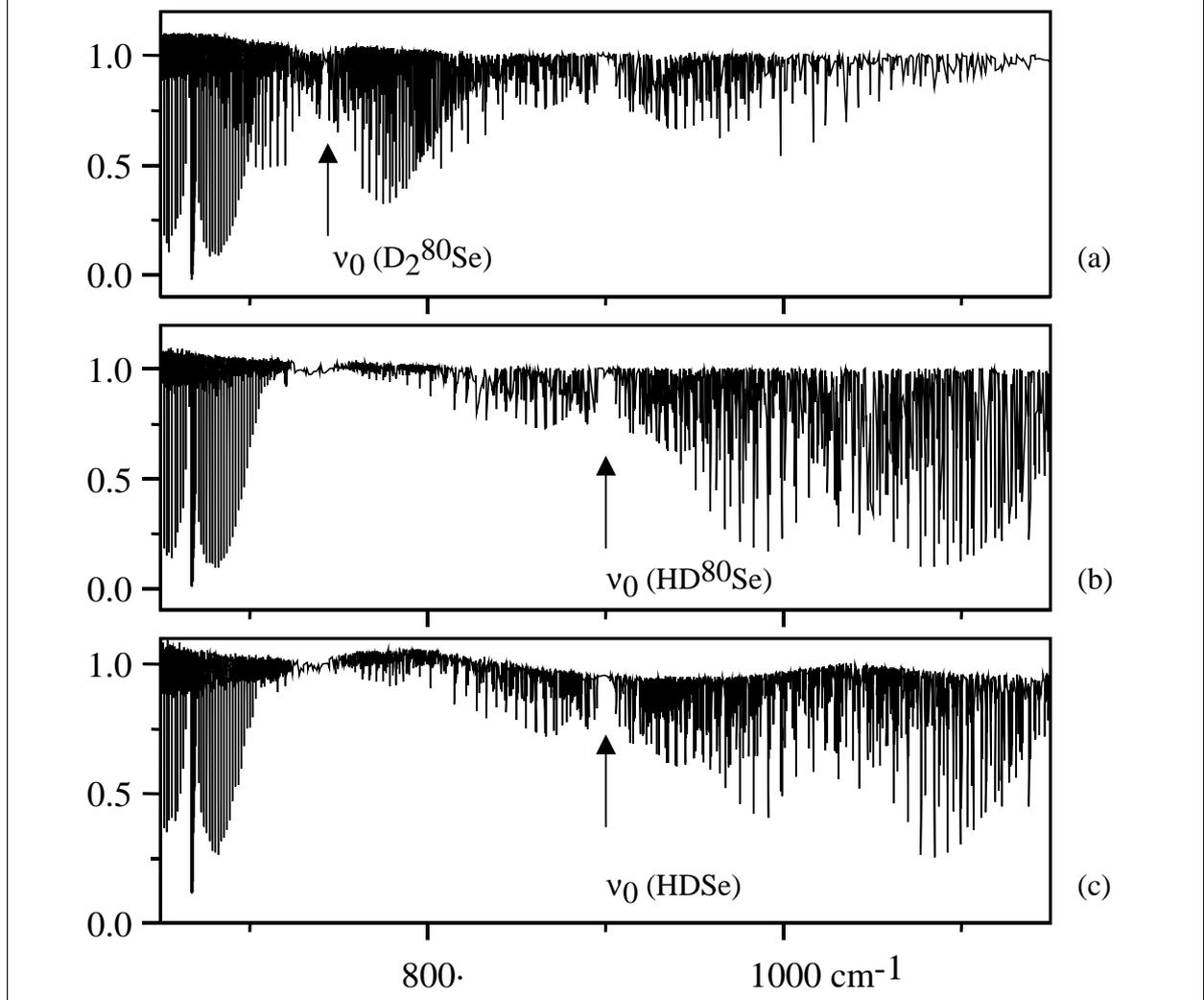
Ausgehend von elementarem Selen lassen sich beide Moleküle nach Schema 5.1 in zwei Schritten herstellen [88]. In einem abgeschmolzenen 6 mm Quarzrohr (Innendurchmesser 4 mm) wird eine Mischung aus 320 mg Se (160 mg ^{80}Se , Oak Ridge, 99.5% ^{80}Se) und 130 mg (52 mg) Aluminiumgriess bei 750°C eine Stunde lang getempert. Das dabei quantitativ entstehende Al_2Se_3 ($\text{Al}_2^{80}\text{Se}_3$) läßt sich wahlweise für die Darstellung von $\text{D}_n\text{H}_{2-n}\text{Se}$ ($\text{D}_n\text{H}_{2-n}^{80}\text{Se}$) mit $n = 2, 1, 0$ einsetzen. Die Umsetzung von Al_2Se_3 ($\text{Al}_2^{80}\text{Se}_3$) mit einer 3m $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ -Lösung [89] bei Raumtemperatur und einem Druck von ca. 600 mbar liefert in quantitativer Ausbeute D_2Se (D_2^{80}Se). Analog erhält man HDSe (HD^{80}Se) durch die Reaktion von Al_2Se_3 ($\text{Al}_2^{80}\text{Se}_3$) mit einer 1 : 1 Mischung aus DCl in D_2O und HCl in H_2O . Dabei soll bedacht werden, daß bei dieser Umsetzung H_2Se bzw. D_2Se als Begleitprodukte anfallen. Die Produkte lassen sich an einer Vakuumapparatur durch einmalige fraktionierte Kondensation (Kühlfalltemperatur: -75°C , -75°C , -196°C) reinigen. Die Ausbeute beträgt 90 % bezogen auf die eingesetzte Menge Selen. Bei der Umsetzung mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemisch entsteht wegen des kinetischen Isotopeneffektes mehr an H- als an D-Produkt.

Selenwasserstoff sowie seine deuterierten Isotopomere sind farblose Gase mit einem Schmelzpunkt von -65°C und einem Siedepunkt von -42°C [88]. Bei Raumtemperatur sind sie im Vergleich zu dem schwereren Homologen H_2Te bei weitem stabiler und resistenter



gegenüber Metalloberflächen, was den Einsatz von Multipass-Zellen mit goldbedampften Spiegeln für Messungen im NIR-Bereich ermöglicht. Für die Aufnahme der IR-Spektren von H₂⁸⁰Se und H₂Se oberhalb von 3000 cm⁻¹ wurden diese Zellen verwendet. HDSe und D₂Se lassen sich qualitativ am einfachsten durch niedrigaufgelöste IR-Spektren nachweisen. Der H/D-Austausch mit Wänden einerseits bzw. eine nur 99%ige Deuterium-Anreicherung von D₂O andererseits führt dazu, daß der Deuteriumgehalt in den D₂Se- und HDSe-Proben weiter verringert wird.

In Abb. 5.1 sind die hochaufgelösten IR-Übersichtsspektren von D₂⁸⁰Se (a), HD⁸⁰Se (b) und HDSe (c) im Bereich der Deformationsschwingung ν₂ (650 - 1160 cm⁻¹) dargestellt. Die Meßbedingungen, die im folgenden Unterpunkt detailliert aufgeführt werden, waren für alle drei Messungen annähernd gleich. Alle drei Spektren werden von der ν₂-Bande von CO₂ im Bereich zwischen 650 und 700 cm⁻¹ überlagert und konnten gegen CO₂-Linien in diesem Bereich kalibriert und aufeinander abgeglichen werden. Im sogenannten 'D₂⁸⁰Se-Spektrum' erkennt man, daß der HD⁸⁰Se-Anteil mit ca. 40% bzw. der H₂⁸⁰Se-Anteil mit ca. 5% nicht unwesentlich sind. Im sogenannten 'HD⁸⁰Se-Spektrum' verschiebt sich das Intensitätsmaximum in den HD⁸⁰Se- und H₂⁸⁰Se-Bereich, deren Gehalt annähernd äquimolar ist. Der D₂⁸⁰Se-Gehalt beträgt demgegenüber nur ca. 5%. Das hochaufgelöste IR-Spektrum von

Abb. 5.1: IR-Übersichtsspektren der ν_2 -Bande von $D_2^{80}\text{Se}$ (a), HD^{80}Se (b) und HDSe (c).

natürlichem HDSe sowie das nicht abgebildete Spektrum von natürlichem D_2Se spiegeln die Probenzusammensetzungen anhand der monoisotopen Spektren wider. Unter Vernachlässigung des ^{74}Se -Isotopomers erhöht sich die Anzahl der sich überlagernden Bandensysteme auf $(3 \times 5 =) 15$.

Tab. 5.1: Bandenzentren der Normalschwingungen von H_2^{80}Se , HD^{80}Se und D_2^{80}Se (cm^{-1}) aus Ref. [75]

	$\nu_1 = 1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$
H_2^{80}Se	2344.37	1034.15	2357.60
HD^{80}Se	2351.14	900.51	1692.02
D_2^{80}Se	1687.03	741.80	1697.81

Für H_2^{80}Se sind im Bereich der drei Grundschnwingungen sowohl die Spektren, die unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen worden sind [67], als auch die dazugehörigen Rotationskonstanten des Grundzustandes [66] und der angeregten Zustände bekannt [67]. Ferner wurden die Bandenzentren von H_2^{80}Se und seinen deuterierten Isotopomeren, die in Tab. 5.1 zusammengestellt sind, durch Berechnungen ausreichend genau ermittelt [75].

Durch das Zusammenspiel von Probenzusammensetzung, berechneten Bandenzentren und bisherigen Informationen über H_2Se ist es möglich, Linien für HDSe und D_2Se eindeutig zuzuordnen.

5.3 Messungen

Die hochaufgelösten FTIR-Spektren von D_2Se (D_2^{80}Se) und HDSe (HD^{80}Se) wurden im Bereich der drei Grundschnwingungen und im Bereiches um 3200 cm^{-1} mit dem Bruker 120 HR Interferometer aufgenommen. Insgesamt wurden von vier Proben in vier Meßbereichen (Tab. 5.2, (1) - (4)) 16 Spektren registriert. Jede Messung ist mit einer 28 cm Glasküvette, die mit KBr-Festern ausgestattet war, bei Raumtemperatur und einem KBr-Strahlenteiler durchgeführt worden. Die jeweiligen Meßbedingungen sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Tab. 5.2: Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von D_2Se , D_2^{80}Se , HDSe und HD^{80}Se

	(1)	(2)	(3)	(4)
Bereich (cm^{-1})	600-1160	1200-2050	2000-2900	2900-4050
Banden von D_2Se a)	ν_2	$(2\nu_2), \nu_1, \nu_3$	$(\nu_1 + \nu_2, \nu_2 + \nu_3)$	$(2\nu_1, \nu_1 + \nu_3, 2\nu_3)$
Banden von HDSe a)	ν_2	$\nu_3, (2\nu_2)$	$\nu_1, (\nu_2 + \nu_3)$	$(\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_3, 2\nu_3)$
Scans	≥ 500	≥ 100	≥ 90	≥ 150
Auflösung (cm^{-1}) b)	0.0033	0.0025	0.0037	0.006
p(nat. Se) (mbar)	10	5	5 - 10	13
p(^{80}Se) (mbar)	7	5	5 - 6	10
Detektor	MCT 600	MCT 800	InSb	InSb
Strahlungsquelle	Globar	Globar	Globar	Halogen-Lampe

a) in Klammern intensitätsschwache Banden; b) 1/MOPD.

Die Kalibrierung erfolgte in Messung (1) gegen CO₂-Linien [90] im Bereich zwischen 650 und 700 cm⁻¹, in Messung (2) gegen H₂O-Linien [31] im Bereich zwischen 1550 und 1600 cm⁻¹, in Messung (3) gegen CO₂-Linien [31] im Bereich zwischen 2300 und 2350 cm⁻¹ und in Messung (4) gegen H₂O-Linien [31] im Bereich zwischen 3700 und 3900 cm⁻¹. Die Spektren im Meßbereich (2) - (4) wurden durch einen Kalibrierungsfaktor korrigiert [32]. Die Wellenzahlgenauigkeit ist in allen aufgenommenen Spektren besser als 10⁻⁴ cm⁻¹. Alle Spektren in der jeweiligen Messung besitzen den gleichen Kalibrierungsfaktor und sind miteinander konsistent. Das Signal:Rausch-Verhältnis in allen 16 Spektren ist besser als 100:1. Messungen (3) und (4) umfassen zahlreiche, intensitätsschwache Ober- bzw. Kombinationstöne. In Planung steht, daß unter Verwendung einer 40 m Multipass-Zelle die FTIR-Spektren von D₂Se und HDSe in diesem Bereich sowie dem Bereich oberhalb von 4000 cm⁻¹ nochmals bzw. erstmals aufgenommen werden, um auch schwache Banden zu beobachten.

5.4 Beschreibung der hochaufgelösten FTIR-Spektren

5.4.1 Allgemeines

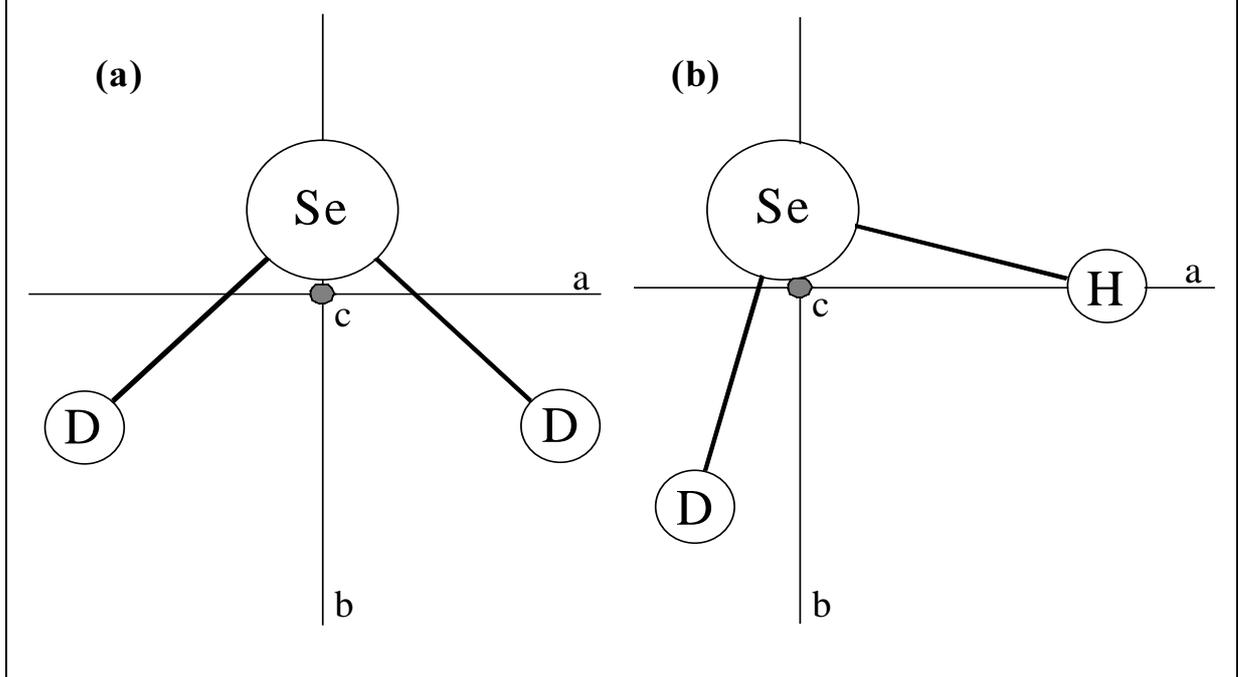
D₂Se ist ein asymmetrischer Kreisel mit C_{2v}-Symmetrie. Der Raysche Asymmetrieparameter κ beträgt +0.7059 und liegt in der Nähe des idealisierten, abgeplatteten, symmetrischen Kreisels mit $\kappa = +1$. Eine Asymmetrieaufspaltung wird nur für kleine K_a-Werte (K_a ≤ 7) beobachtet. Von den drei Normalschwingungen $\nu_1 - \nu_3$ gehören zwei zur Symmetrierasse a₁ und eine zur Symmetrierasse b₁. Nach Palik erfolgte die Achsennotation von D₂Se und H₂Se in III^F-Repräsentation [81]. Dabei fällt die C₂-Achse mit der Hauptträgheitsachse b zusammen, und die c-Achse steht senkrecht auf der Molekülebene (xy-Ebene) (Abb. 5.2(a)). In III^F-Repräsentation lauten die dazugehörigen Auswahlregeln und Bandentypen:

a₁ : $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; b-Typ-Bande, Senkrechtbande.

b₁ : $\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; a-Typ-Bande, Parallelbande.

Aufgrund des Kernspins I = 1 der Deuteriumatome läßt sich folgende Kernspinstatistik in den Spektren von D₂Se beobachten:

K_a , K_c ee, oo : eo, oe = 2 : 1

Abb. 5.2: Darstellung von D_2Se (a) und $HDSe$ (b) im Hauptachsensystem.

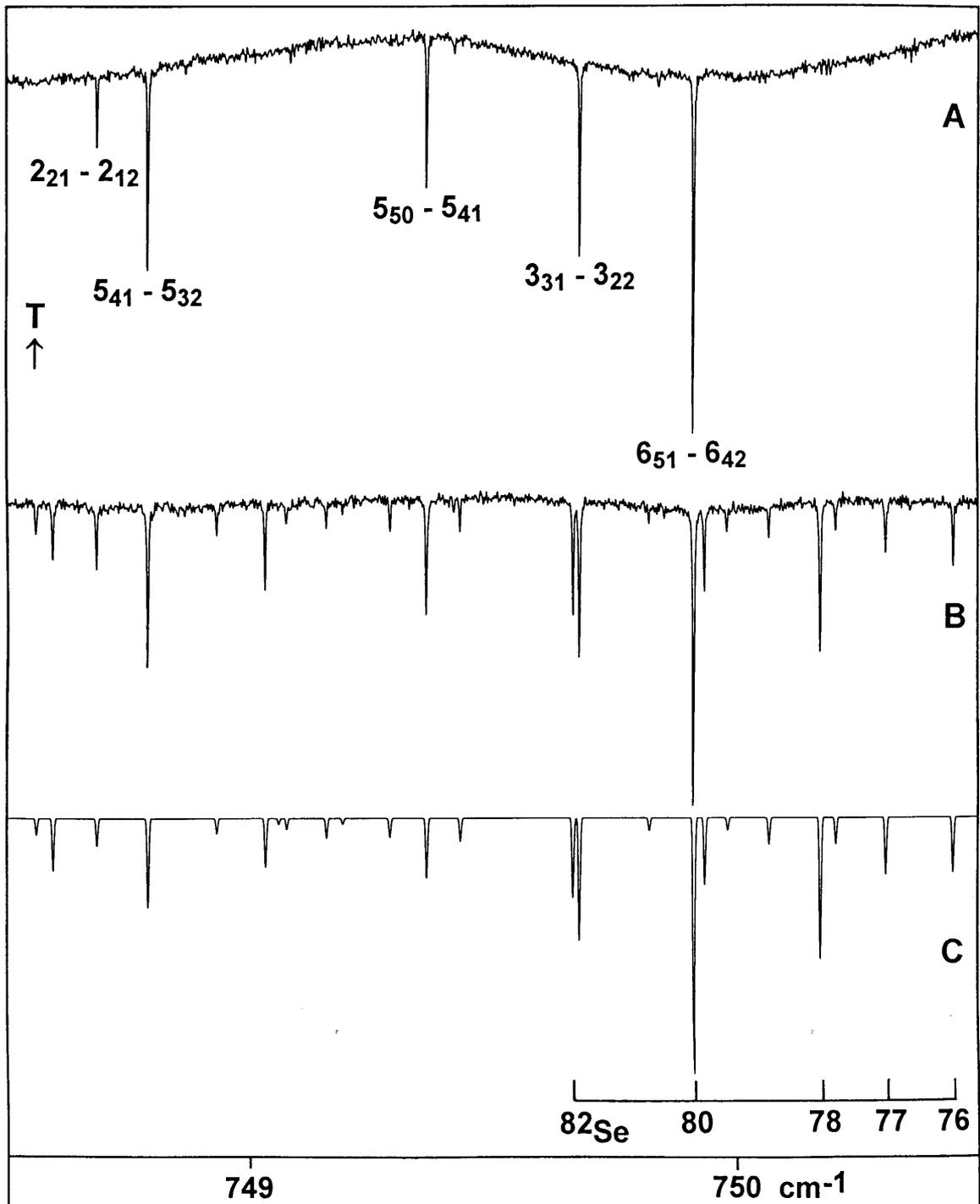
Demgegenüber ist $HDSe$ ein asymmetrischer, verlängerter (prolater) Kreisel mit C_s -Symmetrie. Alle drei Normalschwingungen besitzen A' -Symmetrie und die ν_1 -, ν_2 - und ν_3 -Banden besitzen Hybridcharakter, d. h., innerhalb der Bande treten sowohl b-Typ- als auch a-Typ-Übergänge auf. Der Raysche Asymmetrieparameter κ beträgt -0.4788 und deutet darauf hin, daß eine Asymmetrieaufspaltung bis in hohe K_a -Werte beobachtet werden kann. In Abb. 5.2(b) wird das Molekül im Hauptträgheitsachsensystem dargestellt. Dabei liegt die c-Achse wie bei D_2Se senkrecht auf der Molekülebene (xz-Ebene). Die Auswahlregeln für Moleküle mit C_s -Symmetrie lauten:

- a': $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; b-Typ-Bande (Senkrechtkomponente) und $\Delta K_a = 0, \pm 2, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$; a-Typ-Bande (Parallelkomponente).

5.4.2 Beschreibung der ν_2 -Banden von D_2Se ($D_2^{80}Se$) und $HDSe$ ($HD^{80}Se$)

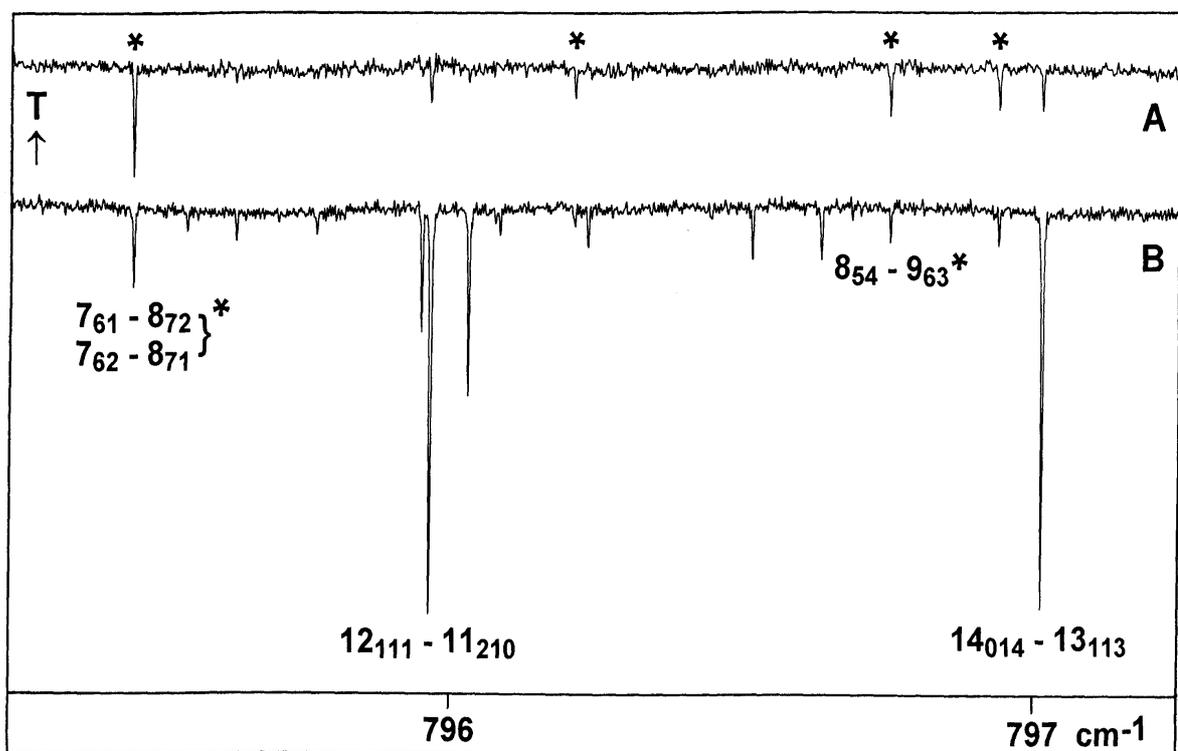
Die ν_2 -Bande von D_2Se ($D_2^{80}Se$) ist eine reine b-Typ-Bande mit einer Intensitätslücke in der Nähe des Bandenzentrums bei 741.80 cm^{-1} . Das Übersichtsspektrum der monoisotopen Probe ist in Abb. 5.1(a) dargestellt und zeigt die Zusammensetzung des untersuchten Isotopengemisches. D_2Se ist ein abgeplatteter asymmetrischer Kreisel und in der Nähe des Bandenzentrums dominieren PQ- und r Q-Linien, die in Abhängigkeit von K_c weit auseinandergezogen sind (Abb. 5.3). Der Abstand zweier benachbarter P, r Q-Zweige beträgt $2C - A - B \cong -4.2 \text{ cm}^{-1}$. Demzufolge verlaufen die PQ-Zweige mit steigendem K_c zu höheren

Abb. 5.3: Ausschnitt des Spektrums der ν_2 -Bande von D_2Se in der Nähe des Bandenzentrums. (A) Experimentelles Spektrum von monoisotopem $D_2^{80}Se$ mit Zuordnung einiger PQ-Linien; (B) das Spektrum von natürlichem D_2Se ; (C) simuliertes Spektrum von D_2Se im gleichen Bereich. Für den 651 - 642-Übergang ist das Selenisotopenmuster angegeben.



und die 1Q -Zweige zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Spektren von natürlichem D_2Se werden von der Selenisotopie dominiert (Abb. 5.3(B) und (C)). In den Flügeln beobachtet man intensitätsstarke, unaufgespaltene PP- und 1R -Linien hoher K_c -Werte. In Abb. 5.4 werden die experimentellen Spektren von $HD^{80}Se$ (oben) und $D_2^{80}Se$ (unten) gegenübergestellt. Man

Abb. 5.4: Ausschnitt aus dem Überlagerungsbereich von $D_2^{80}Se$ und $HD^{80}Se$.
 (A) Experimentelles Spektrum von $HD^{80}Se$ ($HD^{80}Se$ -Linien sind durch einen Stern markiert.); (B) Experimentelles Spektrum von $D_2^{80}Se$ mit Zuordnung einiger intensitätsstarker Linien beider deuterierten Isotopomere.



erkennt, daß intensitätsstarke 1R -Linien von $D_2^{80}Se$ im $HD^{80}Se$ -Spektrum nur sehr schwach sind, während die Intensität von $HD^{80}Se$ -Linien, die durch einen Stern markiert sind, nahezu unverändert bleibt.

In der ν_2 -Bande von HSe ($HD^{80}Se$), deren Bandenzentrum bei 900.5 cm^{-1} lokalisiert werden kann, überwiegt der b-Typ-Charakter. Das Bandenzentrum zeichnet sich durch eine Intensitätslucke aus, und es werden nur a-Typ-Übergänge von intensitätsstarken 9P - bzw. 9R -Linien kleiner K_a -Werte beobachtet. Als verlängerter asymmetrischer Kreislauf verlaufen die PQ-Zweige mit steigendem K_a zu kleineren und die 1Q -Zweige zu höheren Wellenzahlen. Der Abstand benachbarter PQ- oder 1Q -Zweige beträgt $2A - B - C \cong 9.6\text{ cm}^{-1}$. Die P, 1Q -Zweige

dominieren als intensitätsstarke Linien den Bereich um das Bandenzentrum und erstrecken sich aufgrund der Asymmetrieaufspaltung über mehrere Wellenzahlen (Abb. 5.5). Der Vergleich mit dem Spektrum von HDSe in Abb. 5.5 (mitte, unten) verdeutlicht, daß die Anzahl der Übergänge mehr als verdreifacht wird und daß dadurch die Analyse durch die Überlagerung von fünf Bandensystemen beträchtlich erschwert wird. Für die PQ-Linie ($3_{12} - 3_{03}$) ist das Isotopenmuster angegeben. In Abb. 5.6 werden erneut die Spektren von $D_2^{80}\text{Se}$

Abb. 5.5: Ausschnitt des Spektrums der ν_2 -Bande von HDSe in der Nähe des Bandenzentrums. (A) Experimentelles Spektrum von monoisotopem HD^{80}Se mit Zuordnung einiger Übergänge (*); (B) das Spektrum von natürlichem D_2Se ; (C) simuliertes Spektrum von D_2Se im gleichen Bereich. Für den ($3_{12} - 3_{03}$)-Übergang ist das Selenisotopiemuster angegeben.

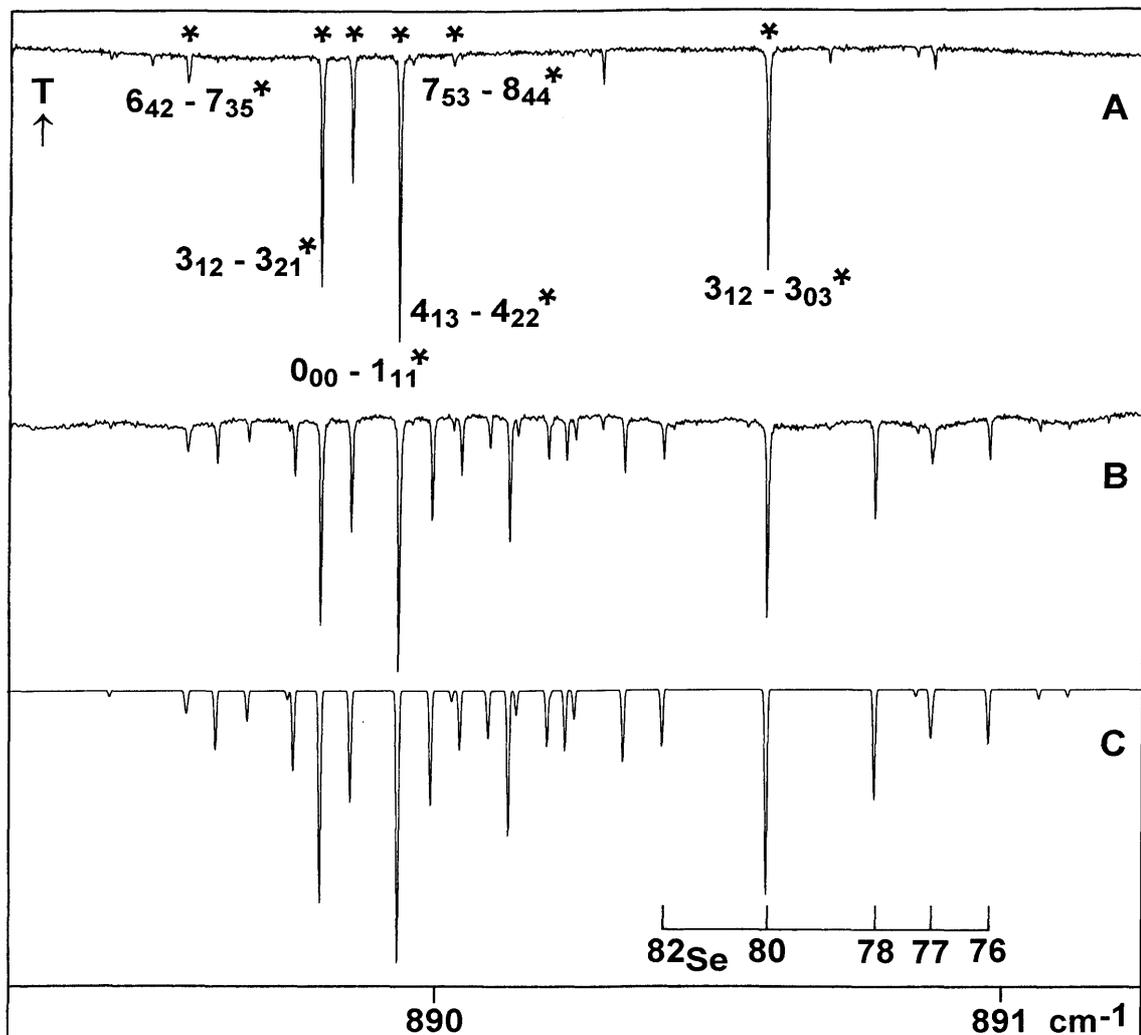
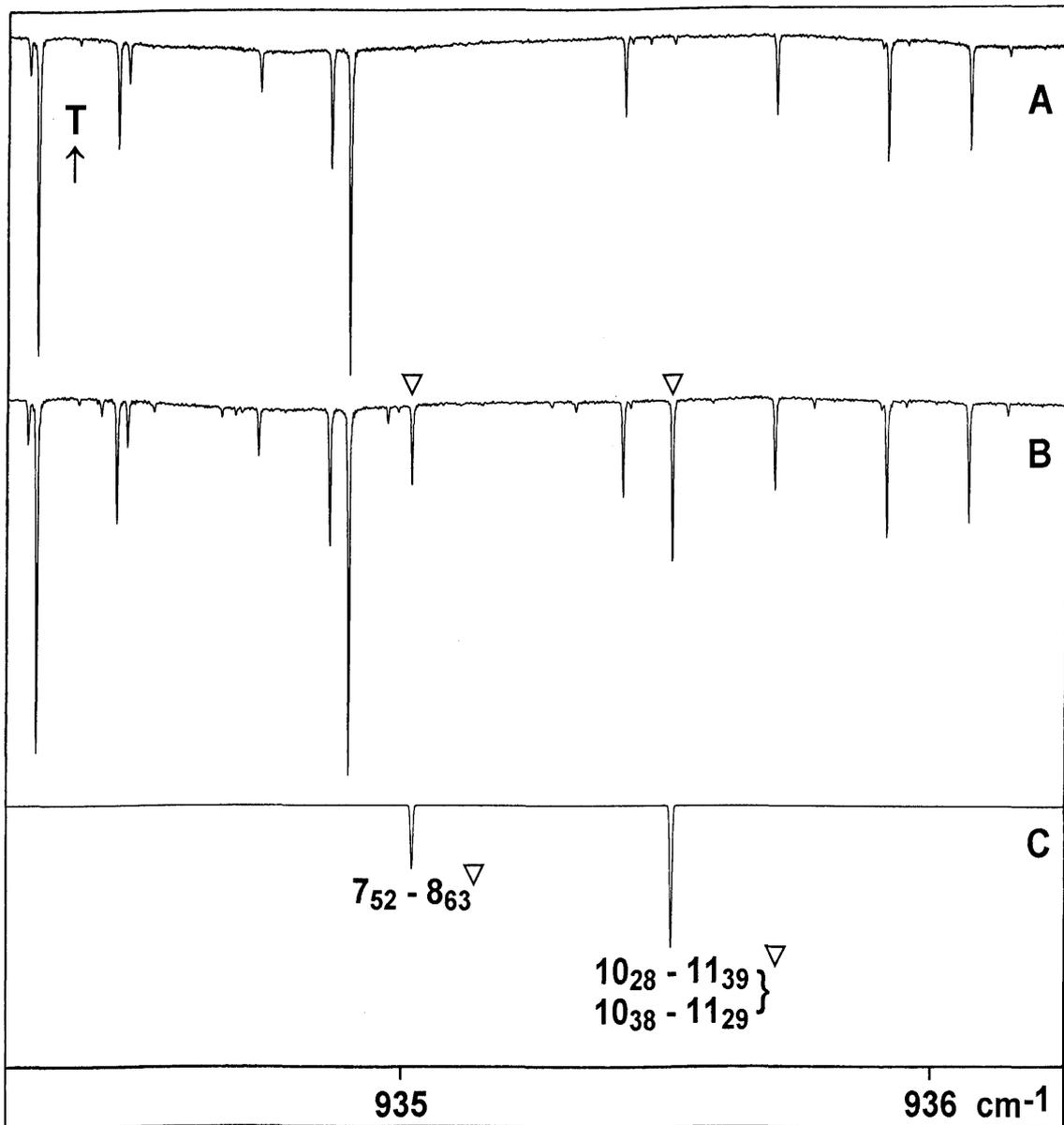


Abb. 5.6: Ausschnitte aus dem (A) experimentellen Spektrum von $D_2^{80}Se$, (B) experimentellen Spektrum von $HD^{80}Se$ und (C) simulierten Spektrum von $H_2^{80}Se$, die mit den Parametern aus Ref. [67] erstellt wurden, mit Zuordnung zweier intensitätsstarker PP-Linien.



und $HD^{80}Se$ gegenübergestellt. Man erkennt, daß durch Zunahme des Wasserstoffgehalts in der Probe intensitätsstarke Linien auftreten, die $H_2^{80}Se$ zugeordnet werden können. Das Spektrum von $D_2^{80}Se$ wird in diesem Bereich ausschließlich von $HD^{80}Se$ -Linien geprägt (5.6 (A)). In Tab. 5.3 sind sowohl für den Grundzustand als auch für den angeregten Zustand $v_2 = 1$ die maximalen K_a - und J -Werte angegeben, für die in den jeweiligen Spektren Linien gefunden wurden.

Tab. 5.3: Bereich der beobachteten K_a - und J-Werte im Grundzustand ($v = 0$) und im angeregten Zustand ($v_2 = 1$) für $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$)

$D_2^M\text{Se}: M =$	76	77	78	80	82
	$v = 0/v_2 = 1$				
$K_a \text{ max}$	10 / 15	11 / 14	15 / 17	16 / 20	10 / 15
J_{max}	19 / 22	20 / 21	19 / 24	24 / 25	17 / 22
$N^{\text{a)}$	- / 187	- / 162	- / 237	- / 287	- / 169
$HD^M\text{Se}: M =$	76	77	78	80	82
	$v = 0/v_2 = 1$				
$K_a \text{ max}$	8 / 10	8 / 10	9 / 11	11 / 10	8 / 10
J_{max}	19 / 19	17 / 18	20 / 23	23 / 23	18 / 20
$N^{\text{a)}$	- / 196	- / 192	- / 197	- / 249	- / 196

a) Anzahl der oberen Zustände, die in den abschließenden Fit eingegangen sind.

5.5 Bestimmung der Rotationsparameter des Grundzustandes und ($v_2 = 1$)-Zustandes von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$)

Die Bestimmung der Rotationsparameter des Grundzustandes sowie der drei Grundschwingungen von $D_2\text{Se}$ und $HD\text{Se}$ erfolgte zeitgleich und soll hier am Beispiel der v_2 -Bande beider Moleküle demonstriert werden. Die v_2 -Bande ist als niedrigstliegende Normal-schwingung von den beiden Streckschwingungen v_1 und v_3 isoliert (Tab. 5.1). Anharmonische Resonanzen können demzufolge nicht auftreten. Unter Verwendung der monoisotopen Spektren und der bisher ermittelten Parameter für den Grundzustand von $D_2\text{Se}$ [81, 75] und $HD\text{Se}$ [82, 75] konnten zunächst nur Linien in der Nähe des Bandenzentrums mit niedrigen J- bzw. K-Werten zugeordnet werden. Dennoch gelang es, erste GSCD zu bilden, mit denen die Grundzustandsparameter verbessert werden konnten. Dabei wurde ein Watson-Typ Hamiltonian in A Reduktion und I^F -Repräsentation verwendet [11.a)], der in Unterpunkt 2.8 aufgeführt ist. Das verwendete Programm schließt oktische Terme mit ein. Die angeregten Rotationsparameter wurden mit dem neuem Grundzustand angepaßt und ermöglichten die Vorhersagen genauerer Linienpositionen, mit denen neue Übergänge zugeordnet werden

konnten. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis es nicht mehr möglich war, neue Linien zuzuordnen. Die Genauigkeit der ermittelten Rotationskonstanten nahm mit steigender Linienzahl zu, und man konnte für die Hauptisotopomere $D_2^{80}\text{Se}$ bzw. $HD^{80}\text{Se}$ oktische Zentrifugaldehnungskoeffizienten bestimmen. Aufgrund der C_8 -Symmetrie von $HD\text{Se}$ wurden neben b-Typ-Übergängen einige a-Typ-Linien kleiner K_a -Werte ($K_a \leq 1$) im Spektrum von $HD^{80}\text{Se}$ zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis des Hybrid-Charakters ($I(a) : I(b)$) wurde in den Simulationen oder Vorherberechnungen zu 7 : 93 ermittelt. Die Rotationskonstanten von $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ dienten als Startparameter für die Rotationsschwingungsanalyse der übrigen Selenisotopomere. Durch den Vergleich der Spektren von natürlichem und ^{80}Se monoisotopem Material konnte für isolierte Übergänge das Isotopenmuster entnommen werden. Beispiel eines solchen isolierten Übergangs stellt die PQ-Linie (312 - 303) von $HD\text{Se}$ in Abb. 5.6 dar, deren Intensität von der natürlichen Häufigkeit des Selen abhängt. Der Abstand von Linien der einzelnen Selenisotopomere zueinander ist in erster Näherung konstant und kann auf andere Übergänge von $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ übertragen werden. Da die Zuordnung gegeben ist, konnten in der gleichen Vorgehensweise die Rotationskonstanten des Grundzustandes sowie des angeregten Zustandes von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 82$) ermittelt werden. Rotationskonstanten, die nicht bestimmt werden konnten, wurden auf den Wert von $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ festgesetzt.

Das gleiche Verfahren wurde analog bei der Rotationsschwingungsanalyse der ν_1 - und ν_3 -Banden von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ angewendet, die in der Arbeitsgruppe von O. N. Ulenikov in Tomsk (Rußland) durchgeführt worden ist. In einem abschließenden Fit von GSCD, die aus allen drei Normalschwingungen von beiden deuterierten Isotopomeren resultieren, wurden die Grundzustandsparameter von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ unter Verwendung eines Watson-Typ Hamiltonian in A Reduktion und I^f -Repräsentation bestimmt. Dabei wurden aus verschiedenen Banden oder aus verschiedenen Übergängen gleiche GSCD erhalten. Durch einen Vergleich gleicher GSCD miteinander wurde ggf. ein besonders ungenauer Wert entfernt. Die Grundzustände sind für $D_2^M\text{Se}$ in Tab. 5.4 und für $HD^M\text{Se}$ in Tab. 5.5 zusammengestellt. Für $D_2^{78}\text{Se}$ und $HD^{78}\text{Se}$ konnten die sextischen bzw. für $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ die oktischen Zentrifugaldehnungskonstanten bestimmt werden. Da Selen ein relativ schweres Atom ist und da sich die Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 nur geringfügig mit steigender Masse des Zentralatoms ändern, wurden die quartischen bzw. sextischen Rotationsparameter von $D_2^{76}\text{Se}$ ($HD^{76}\text{Se}$), $D_2^{77}\text{Se}$ ($HD^{77}\text{Se}$) und $D_2^{82}\text{Se}$ ($HD^{82}\text{Se}$) durch eine lineare Interpolation aus denen der beiden Hauptisotopomere abgeschätzt. Demgegenüber wurden die oktischen Terme von $D_2^{80}\text{Se}$ ($HD^{80}\text{Se}$) auf die übrigen Isotopomere übertragen

Tab. 5.4: Grundzustandsparameter von $D_2^M\text{Se}$ (cm^{-1}); A Reduktion, I^r -Repräsentation,
 $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	$D_2^{82}\text{Se}$	$D_2^{80}\text{Se}$	$D_2^{78}\text{Se}$	$D_2^{77}\text{Se}$	$D_2^{76}\text{Se}$
A	4.18546640(150)	4.19036574(520)	4.19552969(160)	4.19818611(260)	4.20096409(120)
B	3.86627581(120)	3.86627791(440)	3.86628871(160)	3.86629599(170)	3.86628872(110)
C	1.98497728(120)	1.98608797(250)	1.98725789(130)	1.98786548(100)	1.98848349(110)
$\Delta_K \times 10^4$	6.5956317(1200)	6.601563(1200)	6.60948349(3800)	6.61179261(9900)	6.62018208(8800)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	-4.5196652(1000)	-4.518906(1300)	-4.51804822(3800)	-4.5176190 ^{b)}	-4.51719 ^{b)}
$\Delta_J \times 10^4$	1.291362 ^{b)}	1.2917260(4400)	1.29209028(2200)	1.29236060(1000)	1.29202978(1100)
$\delta_K \times 10^5$	-4.3915384(4400)	-4.366261(3300)	-4.3421396(1800)	-4.33007 ^{b)}	-4.318019 ^{b)}
$\delta_J \times 10^5$	5.9141492(1500)	5.913071(2200)	5.91200652(7400)	5.911474 ^{b)}	5.9088306 ^{b)}
$H_K \times 10^8$	6.28317 ^{b)}	6.20025(8900)	6.117331(3200)	6.07589 ^{b)}	6.03441 ^{b)}
$H_{KJ} \times 10^8$	14.7103 ^{b)}	14.8239(1700)	14.937481(3100)	14.9943 ^{b)}	15.0509 ^{b)}
$H_{JK} \times 10^8$	a)	-14.6400(1200)	a)	a)	a)
$H_J \times 10^8$	2.52003 ^{b)}	2.53455(2900)	2.549068(9000)	2.55633 ^{b)}	2.56359 ^{b)}
$h_K \times 10^8$	9.26550 ^{b)}	9.29247(3800)	9.319443(1400)	9.33293 ^{b)}	9.34641 ^{b)}
$h_{KJ} \times 10^8$	-4.66081 ^{b)}	-4.67915(3500)	-4.6974922(7900)	-4.70666 ^{b)}	-4.71583 ^{b)}
$h_J \times 10^8$	1.2733397(3900)	1.26803(1500)	1.2636918(2100)	1.26152 ^{b)}	1.25935 ^{b)}
$L_K \times 10^{11}$	a)	-12.3862(3300)	a)	a)	a)
$L_{KKJ} \times 10^{11}$	a)	18.4912(7300)	a)	a)	a)
$L_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-13.8251(7200)	a)	a)	a)
$L_{JJK} \times 10^{11}$	a)	5.3439(3400)	a)	a)	a)
$L_J \times 10^{11}$	-0.632060 ^{b)}	-0.66875(6400)	-0.705440(1300)	-0.723790 ^{b)}	-0.742130 ^{b)}
$l_K \times 10^{11}$	a)	-2.7400(1200)	a)	a)	a)
$l_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-3.0625(1900)	a)	a)	a)
$l_{JK} \times 10^{11}$	a)	1.8829(1100)	a)	a)	a)
$l_J \times 10^{11}$	a)	-0.33892(3200)	a)	a)	a)
$\sigma \times 10^4$	1.4	1.8	1.2	2.0	1.6

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Der Wert wird auf den von $D_2^{80}\text{Se}$ festgehalten; b) extrapoliert (siehe Text).

Tab. 5.5: Grundzustandsparameter von HD^MSe (cm^{-1}); A Reduktion, I^{r} -Repräsentation,
 $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	HD ⁸² Se	HD ⁸⁰ Se	HD ⁷⁸ Se	HD ⁷⁷ Se	HD ⁷⁶ Se
A	7.94981859(410)	7.95256072(540)	7.95542603(210)	7.95683201(280)	7.95846290(120)
B	4.01608260(360)	4.01829649(300)	4.02061771(430)	4.02181799(380)	4.02305802(480)
C	2.63056980(390)	2.63182560(180)	2.63313929(290)	2.63381960(210)	2.63452139(340)
$\Delta_K \times 10^4$	-4.0887905(4700)	-4.0774440(2600)	-4.0658445(3200)	-4.0670197(1800)	-4.0542450 ^{b)}
$\Delta_{JK} \times 10^4$	7.4285476(1000)	7.4337295(1300)	7.4377385(1800)	7.4348714(1300)	7.4427863(1000)
$\Delta_J \times 10^4$	0.57254226(1000)	0.57294401(2800)	0.57325641(2800)	0.57370028(1800)	0.57384233(1400)
$\delta_K \times 10^4$	4.7616321(1300)	4.7632734(1400)	4.7649502(2300)	4.7671808(1200)	4.7698437(1300)
$\delta_J \times 10^4$	0.18226462 ^{b)}	0.18238905(1400)	0.18251348(1400)	0.18264732(1100)	0.18273596(1000)
$H_K \times 10^8$	10.54969 ^{b)}	10.97195(5300)	11.39421(3700)	11.605340 ^{b)}	11.81647 ^{b)}
$H_{KJ} \times 10^8$	-33.17398 ^{b)}	-32.64912(4100)	-32.12426(3500)	-31.861830 ^{b)}	-31.59940 ^{b)}
$H_{JK} \times 10^8$	25.932856 ^{b)}	25.82430(1200)	25.715744(8700)	25.661466 ^{b)}	25.607188 ^{b)}
$H_J \times 10^8$	0.1512831 ^{b)}	0.140547(1800)	0.1298109(9000)	0.12444285 ^{b)}	0.1190748 ^{b)}
$h_K \times 10^8$	62.29716 ^{b)}	62.134544(6800)	61.97372(6800)	61.892860 ^{b)}	61.81200 ^{b)}
$h_{KJ} \times 10^8$	12.923208 ^{b)}	12.84963(1000)	12.776052(1000)	12.739263 ^{b)}	12.702474 ^{b)}
$h_J \times 10^8$	0.0769779 ^{b)}	0.072106(9000)	0.0672541(9000)	0.0636152 ^{b)}	0.0624022 ^{b)}
$L_K \times 10^{11}$	a)	-86.8352(6700)	a)	a)	a)
$L_{KKJ} \times 10^{11}$	a)	130.3954(8200)	a)	a)	a)
$L_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-40.8491(2200)	a)	a)	a)
$L_{JJK} \times 10^{11}$	a)	-5.82841(3500)	a)	a)	a)
$L_J \times 10^{11}$	a)	-0.052355(3700)	a)	a)	a)
$l_K \times 10^{11}$	a)	-82.887(1000)	a)	a)	a)
$l_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-22.7897(1300)	a)	a)	a)
$l_{JK} \times 10^{11}$	a)	-3.38870(2700)	a)	a)	a)
$l_J \times 10^{11}$	a)	-0.025781(1100)	a)	a)	a)
$\sigma \times 10^4$	1.6	1.9	1.4	0.8	1.9

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Der Wert wird auf den von HD⁸⁰Se festgehalten; b) extrapoliert (siehe Text).

Tab. 5.6: Rotationsparameter (cm^{-1}) des angeregten Schwingungszustands $\nu_2 = 1$ von $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$; A Reduktion, Γ -Repräsentation, $A = B_z$, $B = B_x$, $C = B_y$

	D_2^{82}Se	D_2^{80}Se	D_2^{78}Se	D_2^{77}Se	D_2^{76}Se
E_v	741.451037(10)	741.675029(10)	741.910072(10)	742.031998(20)	742.156855(12)
A	4.27472894(340)	4.27971954(100)	4.28498944(690)	4.28768361(150)	4.29051755(590)
B	3.92925053(480)	3.92930399(110)	3.92936244(760)	3.9293921(130)	3.92941857(780)
C	1.96839536(120)	1.969489524(470)	1.97063419(300)	1.9712379(490)	1.97185106(220)
$\Delta_K \times 10^4$	7.52826657(6300)	7.53673578(3300)	7.5467742(1900)	7.5511371(1600)	7.5590608(1100)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	-5.10933996(8100)	-5.1112114(4500)	-5.1105683(2400)	-5.1139721(2200)	-5.1142416(1400)
$\Delta_J \times 10^4$	1.43263754(2100)	1.4331227(1100)	1.4328366(1000)	1.4337266(1000)	1.4336435(1000)
$\delta_K \times 10^5$	-3.4094919(1500)	-3.378855(1000)	-3.3518437(6100)	-3.3364868(3500)	-3.3215335(2500)
$\delta_J \times 10^5$	6.620216(1100)	6.6219457(5900)	6.6227705(2800)	6.6234134(2900)	6.6225339(1700)
$H_K \times 10^8$	a)	10.50285(2300)	10.53218(1000)	a)	a)
$H_{KJ} \times 10^8$	a)	15.09032(4800)	15.06298(1800)	a)	a)
$H_{JK} \times 10^8$	a)	-17.40615(4000)	-17.34296(1200)	a)	a)
$H_J \times 10^8$	a)	3.229114(7900)	3.211463(2100)	a)	a)
$h_K \times 10^8$	a)	13.10196(1100)	13.113026(3700)	a)	a)
$h_{KJ} \times 10^8$	a)	-5.623400(8800)	-5.626641(3700)	a)	a)
$h_J \times 10^8$	a)	1.616459(4000)	1.613154(1000)	a)	a)
$L_K \times 10^{11}$	a)	-20.87176(8500)	a)	a)	a)
$L_{KKJ} \times 10^{11}$	a)	30.8742(1900)	a)	a)	a)
$L_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-20.0586(1900)	a)	a)	a)
$L_{JJK} \times 10^{11}$	a)	7.2459(1100)	a)	a)	a)
$L_J \times 10^{11}$	a)	-0.99445(1700)	a)	a)	a)
$l_K \times 10^{11}$	a)	-5.60717(2900)	a)	a)	a)
$l_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-3.79835(4900)	a)	a)	a)
$l_{JK} \times 10^{11}$	a)	2.33517(2700)	a)	a)	a)
$l_J \times 10^{11}$	a)	-0.502909(8800)	a)	a)	a)
$\sigma \times 10^4$	3.5	4.3	2.1	1.5	2.9

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Der Wert wird auf den von D_2^{80}Se festgehalten.

Tab. 5.7: Rotationsparameter (cm^{-1}) des angeregten Schwingungszustands $v_2 = 1$ von HD^MSe ; A Reduktion, I^r-Repräsentation, $A = B_Z$, $B = B_X$, $C = B_Y$

	HD⁸²Se	HD⁸⁰Se	HD⁷⁸Se	HD⁷⁷Se	HD⁷⁶Se
E_V	900.251305(10)	900.438200(10)	900.634370(10)	900.735775(10)	900.840262(11)
A	8.15277749(110)	8.15562717(210)	8.15862692(110)	8.16013045(160)	8.16177521(140)
B	4.08802856(380)	4.09030730(100)	4.09269014(100)	4.09392265(100)	4.09519624(100)
C	2.60537824(170)	2.60661273(100)	2.60789691(360)	2.60857407(100)	2.60926467(370)
$\Delta_K \times 10^4$	-3.8856238(3200)	-3.881824(1000)	-3.8688529(2800)	-3.869574(2600)	-3.8705118(4500)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	8.0381414(1000)	8.0884237(4600)	8.0895959(2700)	8.0912500(1100)	8.1040065(2500)
$\Delta_J \times 10^5$	6.5162498(1200)	6.5259489(7100)	6.5332381(5800)	6.5398279(2000)	6.5417898(3000)
$\delta_K \times 10^4$	5.9421456(1200)	5.9471254(3400)	5.9608573(3800)	5.9541344(1100)	5.9658411(3400)
$\delta_J \times 10^5$	2.2286384(1300)	2.2325547(3900)	2.2374002(3100)	2.2385765(1100)	2.2414296(1600)
$H_K \times 10^8$	28.86274(2400)	29.0497(1900)	30.71144(7000)	30.09010(4000)	29.23396(8000)
$H_{KJ} \times 10^8$	a)	-54.9549(1000)	-56.35923(9300)	a)	-54.32342(9300)
$H_{JK} \times 10^8$	a)	36.22189(3200)	36.49161(2600)	a)	36.43639(2700)
$H_J \times 10^8$	a)	0.296827(3100)	0.302912(2300)	a)	a)
$h_K \times 10^8$	a)	96.9551(1400)	98.6643(1300)	a)	96.1893(1300)
$h_{KJ} \times 10^8$	a)	17.15932(2400)	17.70100(1600)	a)	17.94705(1400)
$h_J \times 10^8$	a)	0.149945(1600)	0.151805(1200)	a)	a)
$L_K \times 10^{11}$	a)	-141.919(2300)	a)	a)	a)
$L_{KKJ} \times 10^{11}$	a)	210.049(2900)	a)	a)	a)
$L_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-74.555(1000)	a)	a)	a)
$L_{JJK} \times 10^{11}$	a)	-5.80525(4800)	a)	a)	a)
$L_J \times 10^{11}$	a)	-0.052355 b)	a)	a)	a)
$l_K \times 10^{11}$	a)	-142.052(3100)	a)	a)	a)
$l_{KJ} \times 10^{11}$	a)	-29.3021(3800)	a)	a)	a)
$l_{JK} \times 10^{11}$	a)	-3.3887 b)	a)	a)	a)
$l_J \times 10^{11}$	a)	-0.025781 b)	a)	a)	a)
$\sigma \times 10^4$	2.5	2.6	2.0	1.9	2.4

In Klammern ist eine Standardabweichung angegeben.

a) Der Wert wird auf den von HD^{80}Se festgehalten; b) festgehalten auf den Grundzustandswert.

und während des Fits konstant gehalten. Unter Verwendung dieser einheitlichen Grundzustände konnten die Energien der angeregten Zustände von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ bestimmt werden, indem zu den beobachteten Übergängen die Energie des entsprechenden Grundzustandsniveaus addiert wurde. Die ermittelten Parameter sind für die ν_2 -Banden von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ in Tab. 5.6 und 5.7 zusammengefaßt.

Die ermittelten Standardabweichungen des Fits, die in Tab. 5.4 - 5.7 aufgeführt und kleiner als $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ sind, bestätigen die Zuordnungen, die ferner durch die in Abb. 5.3 und 5.5 angefertigten Simulationen belegt werden. Diese Standardabweichungen unterschreiten die erreichte Auflösung der aufgenommenen Spektren um eine Zehnerpotenz und mehr ($25 - 37 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, Meßbereich (1) - (3)). Der Vergleich der Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ zeigt erwartungsgemäß eine Abnahme mit steigender Masse des Zentralatoms und rechtfertigt die lineare Interpolation auf nicht bestimmbare Zentrifugaldehnungskoeffizienten der 76 , 77 , ^{82}Se -Isotopomere. Gleiches beobachtet man auch für A_2 , B_2 , C_2 und E_ν im angeregten Zustand. Der Isotopenshift für die einzelnen Selenisotopomere ist in beiden Molekülen kleiner als 1 cm^{-1} und ist, verglichen mit der Differenz der Bandenzentren von $HD^{80}\text{Se}$ und $D_2^{80}\text{Se}$ ($\Delta\nu_0 \cong 158.8 \text{ cm}^{-1}$), in einem niedrig aufgelösten Spektrum nicht zu beobachten.

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Grundzustandsparameter von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) konnten erstmals durch GSCD, die aus den Rotationsschwingungsanalysen der drei Grundschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 erhalten wurden, bis einschließlich der optischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten bestimmt werden. Dabei erwies es sich als Vorteil, daß monoisotopes $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ für die Aufnahme der hoch aufgelösten FTIR-Spektren im Bereich zwischen 600 und 4000 cm^{-1} zur Verfügung stand. Für die Aufnahme eines reinen Rotationspektrums im FIR-Bereich, wie es früher von natürlichem H_2Se registriert wurde [66], reichte das monoisotope Material nicht aus. Die Analyse der reinen Rotationspektren von natürlichem $D_2\text{Se}$ und HDSe ist aufgrund der Probenzusammensetzung schwierig. Denn die Rotationsschwingungsanalyse der ν_2 -Bande zeigte, daß in jedem der vier aufgenommenen Spektren (Messung (1)) sowohl $D_2\text{Se}$ -, HDSe - als auch H_2Se -Linien in unterschiedlicher Intensität beobachtet werden konnten, die hier aufgrund der unterschiedlichen Bandenzentren weitgehend getrennt sind, im Schwingungsgrundzustand jedoch nahe beieinander liegen. Auf

der Basis eines einheitlichen Grundzustandes wurden die Rotationsparameter des ($\nu_2 = 1$)-Zustandes von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) berechnet. Auch hier konnten die optischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten der Hauptisotopomere $D_2^{80}\text{Se}$ und $HD^{80}\text{Se}$ mit Signifikanz bestimmt werden.

Wie erwähnt, wurden die Rotationsschwingungsanalysen der ν_1 - und ν_3 -Banden von $D_2^M\text{Se}$ und $HD^M\text{Se}$ in der Arbeitsgruppe von O. N. Ulenikov ausgewertet und in gemeinsamen Arbeiten veröffentlicht ([86], [87]). Zusammenfassungen dieser Arbeiten sind in Anhang B wiedergegeben. Durch diese Untersuchungen wurden in erster Linie Beiträge zur Bestimmung der Grundzustandsparameter geleistet. Darüber hinaus wurden die starken Resonanzen zwischen ν_1 und ν_3 (Coriolis) in $D_2^M\text{Se}$ bzw. ν_1 und $2\nu_2$ in $HD^M\text{Se}$ (anharmonisch) berücksichtigt. In dem untersuchten Bereich zwischen 1500 und 2900 cm^{-1} (Meßbereich **(2)** und **(3)** in Tab. 5.2) wurden von Ulenikov et al. zahlreiche, intensitätsschwache Kombinations- bzw. Obertöne beobachtet, deren Analyse zum Teil noch aussteht. Geplant ist, daß die FTIR-Spektren von natürlichem $D_2\text{Se}$ und $HD\text{Se}$ in diesem Bereich sowie dem Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} mit einer 40 m Multipass-Zelle nochmals bzw. erstmals aufgenommen werden.

6 Spektroskopische Untersuchungen an $^{120}\text{SnD}_4$, $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$, AsD_3 , SbD_3 , $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) und DCO_2D bzw. HCO_2D

6.1 Einleitung

In Kooperation mit Mitarbeitern der Arbeitsgruppe oder anderen Arbeitskreisen wurde eine Reihe von gemeinsamen spektroskopischen Projekten in Angriff genommen. Als Beitrag zu den jeweiligen Untersuchungen wurde (i) das Zielmolekül dargestellt, sofern es nicht kommerziell erhältlich ist, und (ii) dessen hochaufgelöstes FTIR-Spektrum im FIR-, MIR- oder NIR-Bereich aufgenommen.

Das Local-Mode-Verhalten von Stannan konnte am Beispiel des $^{116}\text{SnH}_4$ erfolgreich belegt werden [91]. Dabei konnte gezeigt werden, daß die Banden im (Sn-H)-Streckschwingungsbereich, die a_1 - und f_2 -Schwingungen eines Kugelkreises mit T_d -Symmetrie, mit steigender Schwingungsquantenzahl ν die Konturen einer Parallelbande eines symmetrischen Kreises annehmen. In den Spektren der Obertöne läßt sich eine K-Struktur beobachten. Diese Streckschwingungsbewegung sowie die mit den Schwingungen korrelierten Rotationsenergien können mit dem Modell der Normalschwingungen nicht mehr zufriedenstellend beschrieben werden. Durch das Local-Mode-Modell lassen sich solche Bandensysteme auswerten [92]. Dabei folgen die Molekülparameter einfachen Beziehungen, den sogenannten α -Beziehungen.

Durch den Austausch von Deuterium gegen Wasserstoff sollte untersucht werden, ob SnD_4 ein ähnliches Local-Mode-Verhalten zeigt wie SnH_4 . Für diesen Zweck sollte aufgrund der Isotopie des Zinns (Tab. 6.1) monoisotopes $^{120}\text{SnD}_4$ dargestellt und die hochaufgelösten IR-Spektren im Bereich der (Sn-D)-Streckschwingung sowie des ersten und zweiten Obertons registriert werden.

Tab. 6.1: Isotopie des Zinns aus Ref. [37]

	^{112}Sn	^{114}Sn	^{115}Sn	^{116}Sn	^{117}Sn	^{118}Sn	^{119}Sn	^{120}Sn	^{122}Sn	^{124}Sn
Natürliche Häufigkeit	0.96	0.66	0.35	14.30	7.61	24.03	8.58	32.85	4.72	5.94

Das verwendete Deuterierungsmittel Lithiumaluminiumdeuterid (LiAlD_4) besaß einen Deuteriumgehalt von 99%. Dadurch enthielt die Probe zu 3 - 5% $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$, das sich von $^{120}\text{SnD}_4$ nicht abtrennen ließ. $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ ist im Gegensatz zu $^{120}\text{SnD}_4$ ein abgeplattetes symmetrisches Kreiselmolekül mit C_{3v} -Symmetrie, und es war möglich, das hochaufgelöste IR-Spektrum der ν_5 -Bande (e-Schwingung, (HSnD)-Deformationsschwingung) mit Bandenzentrum bei 646.9 cm^{-1} aufzunehmen. Am Beispiel der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ sollte das Lobodenko-Modell [93], das erfolgreich bei der Analyse der ν_5 -Bande von $^{70}\text{GeD}_3\text{H}$ angewendet worden war [94], verifiziert werden. Dabei führen zwei unterschiedliche Reduktionen des Hamiltonians, die sog. A- und B-Typ-Reduktion, in denen unterschiedliche Resonanz- bzw. Wechselwirkungsparameter festgesetzt oder freigegeben werden, zu einem einheitlichen Satz von angeregten Rotationsparametern.

Spektroskopisch ist $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ mit den deuterierten Elementanen der 5. Hauptgruppe, SbD_3 und AsD_3 , verwandt, die ebenfalls symmetrische, oblate Kreisel mit C_{3v} -Symmetrie darstellen, deren permanente Dipolmomente jedoch deutlich von null abweichen. Bisherige spektroskopische Untersuchungen an SbD_3 [95] und AsD_3 [96] sind im Gegensatz zu ihren Hydriden, SbH_3 [97] und AsH_3 [98], sehr begrenzt. Mit dem Ziel, die Rotationsparameter des Grundzustandes sowie der angeregten Zustände ($\nu_2 = 1$, $\nu_4 = 1$, $\nu_1 = 1$ und $\nu_3 = 1$) zu bestimmen, sollten von beiden Molekülen die reinen Rotationsspektren im FIR-Bereich sowie die hochaufgelösten FTIR-Spektren im Bereich der vier Grundschwingungen registriert werden.

Die Synthese von SbD_3 und AsD_3 gleicht der von $^{120}\text{SnD}_4$. Da Arsen ein Reinisotop (^{75}As , 100% [37]) ist bzw. Antimon in zwei Isotopomeren (^{121}Sb , 57.25%; ^{123}Sb , 42.75% [37]) vorliegt, konnte die Umsetzung mit LiAlD_4 von kommerziell erhältlichem, wasserfreiem AsCl_3 bzw. SbCl_3 ausgehen.

Silylcyanid sowie dessen deuterierte Isotopomere ($\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)) lassen sich in einer Mehrstufensynthese, ausgehend von Phenyltrichlorsilan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$), darstellen. Der Hydrierungs- bzw. Deuterierungsschritt erfolgte mit einem 1:1-Gemisch aus LiAlH_4 und LiAlD_4 und lehnt sich grundsätzlich an die Synthesen von $^{120}\text{SnD}_4$, SbD_3 und AsD_3 an.

Die r_z -Struktur von Silylcyanid wurde aus Mikrowellenuntersuchungen, die auf den Bereich zwischen 9 und 40 GHz begrenzt waren [99], und einem Elektronenbeugungsexperiment [100] ermittelt. Dabei tauchten hinsichtlich der (Si-H)-Bindungslänge signifikante Abweichungen zu anderen (Si-H)-Bindungslängen auf, die man u. a. durch *ab initio*

Berechnungen bei den Silylhalogeniden bestimmt hat. Da man glaubt, daß die Ursache dieser Diskrepanzen in den für die Strukturberechnung verwendeten Rotationskonstanten liegt, sollten die reinen Rotationsspektren von H_3SiCN und dessen Isotopomeren (^{29}Si , ^{30}Si , ^{13}C , ^{15}N , d_1 , d_2 , d_3) durch FT-MW-Spektren in Aachen (Prof. Stahl) bzw. MMW-Spektren in Lille (Dr. Demaison) registriert werden. Mit den daraus ermittelten Grundzustandsparametern sollte eine genauere Struktur als die bisherige bestimmt werden, wobei *ab initio* Berechnungen in der Strukturbestimmung verwendet werden sollten. Zudem sollte durch Stark-Messungen im Mikrowellenbereich das Dipolmoment von Silylcyanid bestimmt werden.

Ameisensäure gehört zu den häufigsten Schadstoffen in der Atmosphäre [101]. Zudem konnte durch die Aufnahme von Rotationsübergängen belegt werden, daß Ameisensäure in interstellaren Wolken vorliegt [102].

Hochaufgelöste IR-Untersuchungen der deuterierten Isotopomere der Ameisensäure (DCO_2D , HCO_2D) wurden bisher nur im Bereich der ν_3 -Bande von HCO_2D durchgeführt [103]. In Kooperation mit Prof. Baskakov (Kharkov, Ukraine) wurden die hochaufgelösten FTIR-Spektren der deuterierten Isotopomeren im Bereich zwischen 400 und 2100 cm^{-1} aufgenommen und eine Rotationsschwingungsanalyse der in starker Coriolis-Resonanz stehenden Banden ν_7 und ν_9 zwischen 400 und 600 cm^{-1} durchgeführt. Die untersuchten Moleküle sind kommerziell erhältlich und konnten ohne vorherige Reinigung für die Messung eingesetzt werden. Trans- DCO_2D und trans- HCO_2D sind planare asymmetrische Kreisel und besitzen C_s -Symmetrie. Die Frequenzen der neun Normalschwingungen, die durch umfangreiche Matrix-IR-Untersuchungen bestimmt worden sind [104], sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

Tab. 6.2: Frequenzen der Normalschwingungen (cm^{-1}) von HCO_2D und DCO_2D [104]

	ν_1 (a')	ν_2 (a')	ν_3 (a')	ν_4 (a')	ν_5 (a')	ν_6 (a')	ν_7 (a')	ν_8 (a'')	ν_9 (a'')
HCO_2D	2939.4	2631.6	1770.9	1368.1	1177.0	971.1	555.9	1037.4	506.3
DCO_2D	2632.1	2232	1725.5	1170.5	1031.9	944.9	554.9	874.8	490.4

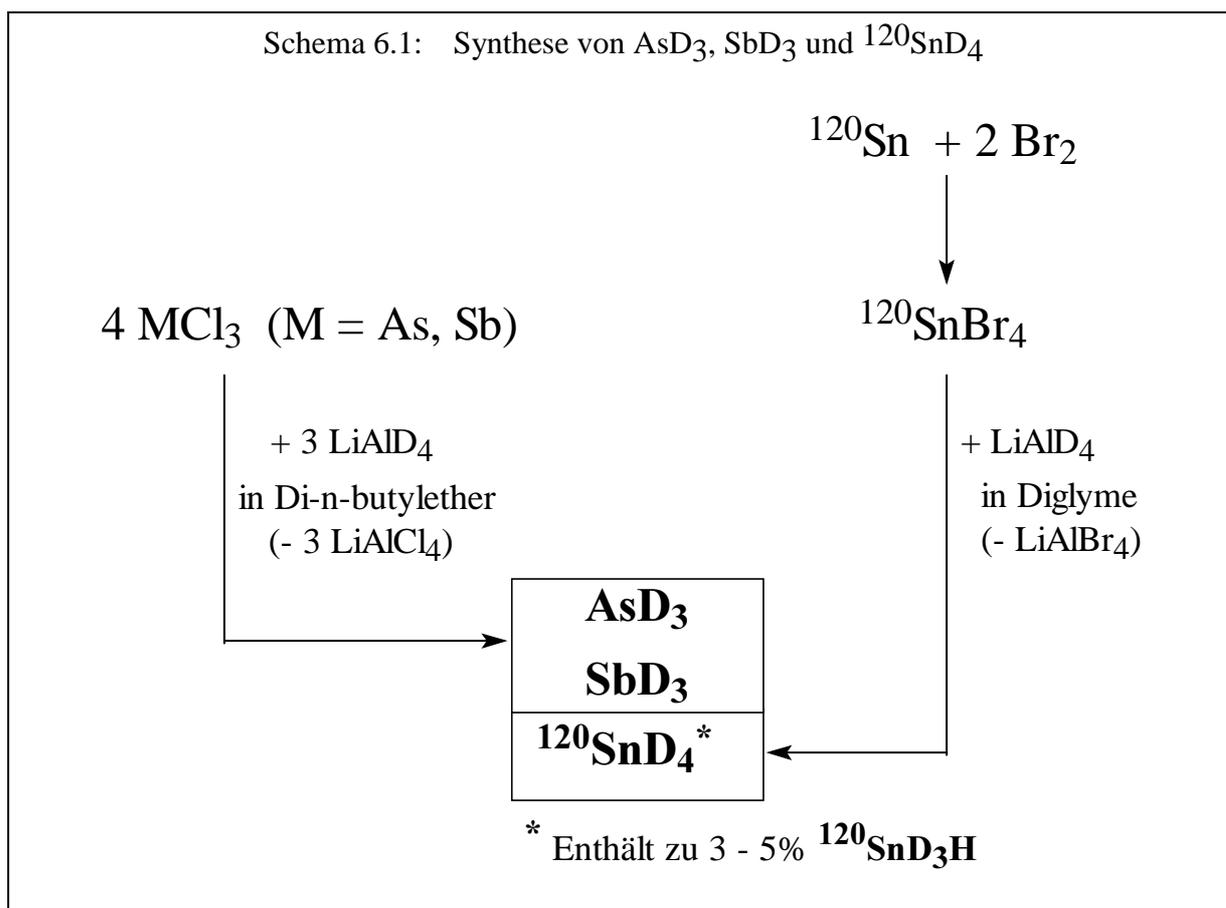
Die Analyse der aufgenommenen Spektren wurde z. T. von anderen Arbeitskreisen sowie in der eigenen Arbeitsgruppe z. T. von anderen Mitgliedern durchgeführt. Daher soll sich dieses

Kapitel nur auf eigene Beiträge, d. h. die Synthese sowie die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren der untersuchten Moleküle, konzentrieren. Ein Großteil der durchgeführten Untersuchungen wurde bereits veröffentlicht. Deren *Abstracts* sind im Anhang abgedruckt. Ferner konnten erste Ergebnisse der Analyse des reinen Rotationspektrums von SbD_3 erhalten und auf einer Tagung präsentiert werden.

6.2 Synthese der untersuchten Moleküle

6.2.1 Synthese von AsD_3 , SbD_3 und $^{120}\text{SnD}_4$

Die Darstellung von AsD_3 , SbD_3 und $^{120}\text{SnD}_4$ geht unter kleinen Veränderungen auf eine Synthesevorschrift von Mödritzer und Wiberg [105] zurück (Schema 6.1). Dabei tropft man eine Lösung aus kommerziell erhältlichen AsCl_3 (SbCl_3) in Di-n-butylether zu einer auf



-60°C gekühlten Suspension aus Lithiumaluminiumdeuterid (LiAlD_4) in Di-n-butylether. Die Reaktion wird unter vermindertem Druck (140 - 200 mbar) in einer Standardvakuumapparatur durchgeführt, an die sich ein Kühlfallensystem anschließt (Kühlfallentemperaturen: -110°C ,

-196°C). AsD₃ (SbD₃) wird in der -196°C-Kühlfalle aufgefangen und läßt sich durch fraktionierte Kondensation im Vakuum reinigen. Die Ausbeute beträgt sowohl für AsD₃ als auch SbD₃ 90%.

Aufgrund der Isotopie muß die Synthese vom elementarem, monoisotopem ¹²⁰Sn (Rohstoffimport; 99.6% ¹²⁰Sn) ausgehen. Aus Kostengründen ist der Ansatz auf 480 mg (4 mmol) ¹²⁰Sn begrenzt, das in einer stöchiometrischen Umsetzung mit Brom in Diglyme quantitativ in ¹²⁰SnBr₄ übergeführt wird [106]. Da ¹²⁰SnBr₄ bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, tropft man die Suspension aus ¹²⁰SnBr₄ und Diglyme ohne weitere Reinigung in eine gekühlte Vorlage, die LiAlD₄ in Diglyme enthält, und trennt die erhaltenen Produkte wie oben beschrieben [107]. Die Ausbeute an ¹²⁰SnD₄ beträgt 58% (270 mg, 2.1 mmol) bezogen auf die eingesetzte Menge an monoisotopem ¹²⁰Sn. Da der Deuterierungsgrad des eingesetzten LiAlD₄ nicht 100% beträgt, enthält die Probe in geringen Mengen (3 - 5%) ¹²⁰SnD₃H, dessen hochaufgelöstes FTIR-Spektrum im Bereich der δ(HSnD)-Schwingung aufgenommen werden konnte. AsD₃, SbD₃ und ¹²⁰SnD₄ lassen sich durch niedrigaufgelöste FTIR-Spektren, deren Frequenzen in Tab. 6.3 zusammengestellt sind, charakterisieren und

Tab. 6.3: Bandenzentren der Normalschwingungen (cm⁻¹) Schmelz- (Schmp.) und Siedepunkte (Sdp.) in °C von AsD₃, SbD₃ und SnD₄

	v ₁ (a ₁)	v ₂ (a ₁)	v ₃ (e)	v ₄ (e)	Schmp. a)	Sdp. a)
AsD ₃ b)	1523	660	1529	714	-116.9	-62.5
SbD ₃ b)	1359	561	1362	593	-88	-18.4
	v ₁ (a ₁)	v ₂ (e)	v ₃ (f ₂)	v ₄ (f ₂)		
SnD ₄ c)	- d)	539	1367.5	487	-150	-51.8

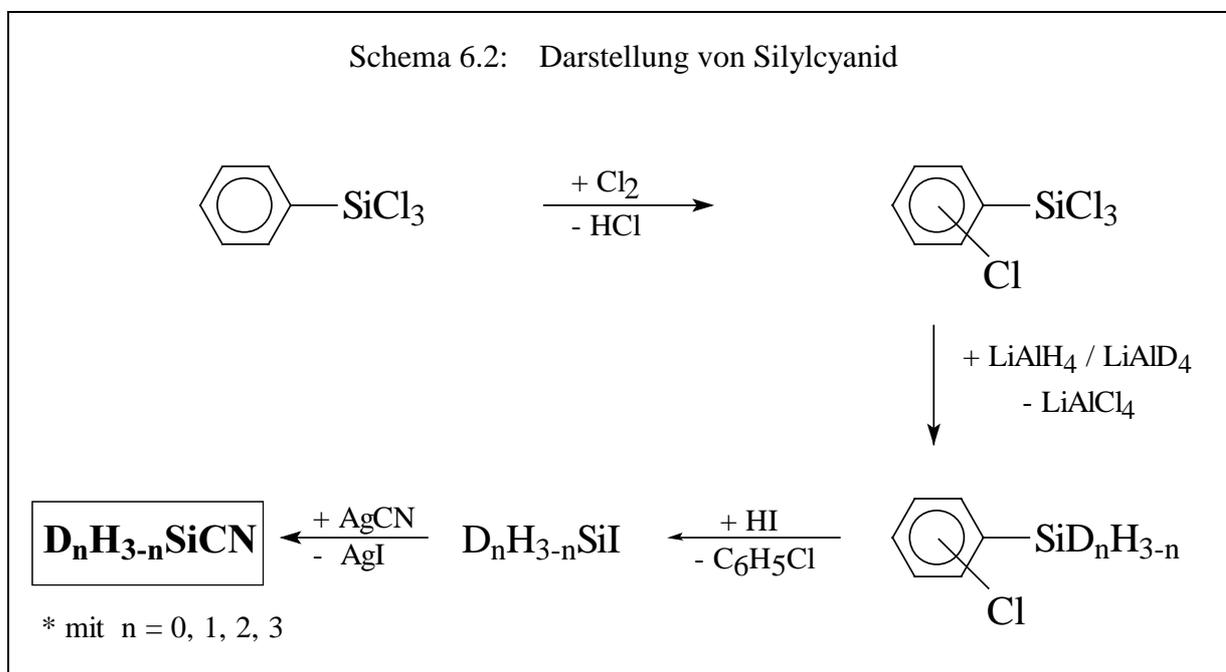
a) aus [108]; b) aus [109]; c) aus [107.b]; d) IR-inaktiv.

nachweisen. Ferner sind in Tab. 6.3 die Schmelz- und Siedepunkte zusammengefaßt. Die Stabilität der dargestellten Moleküle nimmt in der Reihenfolge AsD₃ > SnD₄ > SbD₃ ab. SnD₄ und SbD₃ zersetzen sich wie TeH₂ bei höheren Drücken in der Gasphase sowie an Metalloberflächen, was den Einsatz von Multipass-Zellen mit Goldspiegeln verbietet. Daher wurde das reine Rotationsspektrum von SbD₃ bei -35°C in einem Glasrohr von 120 cm Länge aufgenommen.

6.2.2 Synthese von Silylcyanid und seinen deuterierten Isotopomeren

$D_nH_{3-n}SiCN$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Phenyltrichlorsilan läßt sich Silylcyanid in einer Vier-Stufen-Synthese darstellen [110], die durch Schema 6.2 skizziert wird. Die Chlorierung von Phenyltrichlorsilan führt zum Chlorphenyltrichlorsilan, das in Diethylether mit einem 1:1 Gemisch aus Lithiumaluminiumhydrid und Lithiumaluminiumdeuterid im geringen Überschuß zu Chlorphenylsilan reagiert ($ClC_6H_4SiD_nH_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)). Nach Entfernen des Ethers läßt sich Chlorphenylsilan destillativ reinigen (Sdp. 165 - 166°C). Die Umsetzung mit HI [111] in einer dickwandigen, abgeschmolzenen Glasampulle bei -78°C (Reaktionsdauer 48h) ergibt Silyliodid ($D_nH_{3-n}SiI$ ($n = 0, 1, 2, 3$)), das durch mehrmalige fraktionierte Kondensation (Kühlfallentemperatur: -45°C, -95°C, -196°C) isoliert werden kann. Silyliodid ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 45.4°C) und äußerst luftempfindlich. Im letzten Syntheseschritt kondensiert man Silyliodid in einer Glasampulle auf einen Überschuß von getrocknetem Silbercyanid (AgCN). Unter Rühren erwärmt man auf Raumtemperatur und trennt das erhaltene Silylcyanid ($D_nH_{3-n}SiCN$ ($n = 0, 1, 2, 3$)) durch fraktionierte Kondensation (Kühlfallentemperatur: -80°C, -80°C, -196°C) von nicht



umgesetztem Silyliodid bzw. von Silberiodid ab [112]. Silylcyanid ist bei Raumtemperatur ein farbloser Feststoff und läßt sich unbegrenzt bei -78°C (auf Trockeneis) lagern. Der Nachweis von Silyliodid bzw. Silylcyanid erfolgte durch niedrigaufgelöste FTIR-Spektren, deren Frequenzen in Tab. 6.4 zusammengestellt sind. Da ein Gemisch hergestellt worden ist, liegen alle vier deuterierten Isotopomere (D_3SiX , DH_2SiX , D_2HSiX , H_3SiX ($X = I, CN$)) im Inten-

sitätsverhältnis 1 : 3 : 3 : 1 nebeneinander vor. Eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen ist nicht möglich, da sich die Banden der einzelnen Isotopomere überlagern, und DH_2SiX und D_2HSiX (beide C_s -Symmetrie) im Gegensatz zu D_3SiX und H_3SiX (beide C_{3v} -Symmetrie) einer anderen Punktgruppe angehören. Daher entsprechen die in Tab. 6.4 gefundenen Frequenzen nur einer angenäherten Zuordnung. Ein Vergleich der in Tab. 6.4 zusammengestellten Daten zeigt, daß in Silyliodid die (HSiH)- bzw. (DSiD)-Deformationsschwingungen (a_1 , e) von den übrigen Normalschwingungen isoliert sind. Zudem sind sie durch den H/D-

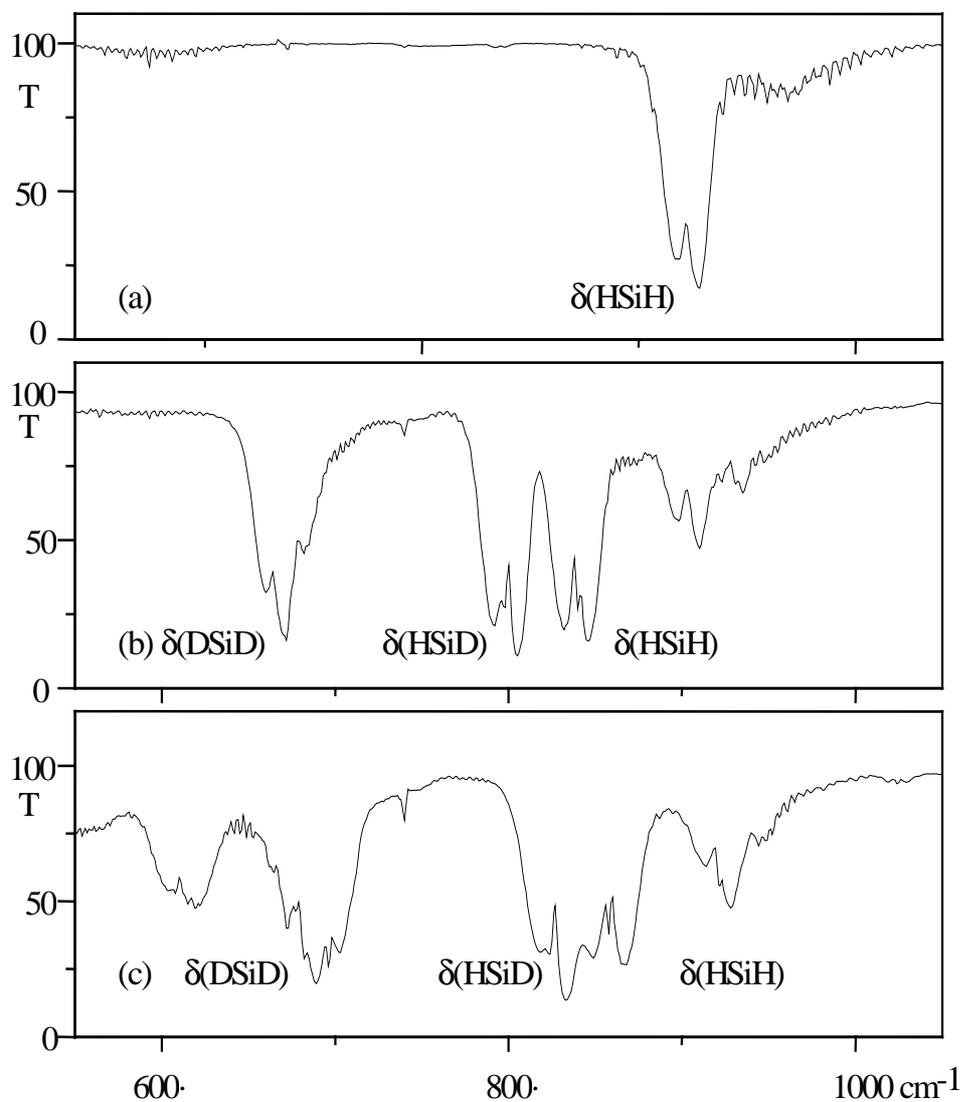
Tab. 6.4: Grundschnwingungen (cm^{-1}) von $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ und $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

	H_3SiI a)	D_3SiI a)	$\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ b)	H_3SiCN a)	D_3SiCN a)	$\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ b)
ν (CN)	-	-	-	2212 (a_1)	2212 (a_1)	(2213)
ν_s (Si-H)	2192 (a_1)	-	2186, 2190	2205 (a_1)	-	2197
ν_{as} (Si-H)	2206 (e)	-	2202	2227 (e)	-	2213
ν_s (Si-D)	-	1575 (a_1)	1580, 1588	-	1588 (a_1)	1590
ν_{as} (Si-D)	-	1607 (e)	1606	-	1624 (e)	1631
δ_s (HSiH)	903 (a_1)	-	898, 910	920 (a_1)	-	914, 922
δ_{as} (HSiH)	941 (e)	-	935	941 (e)	-	928, 944
δ_s (DSiD)	-	664 (a_1)	660, 672	-	701 (a_1)	696, 703
δ_{as} (DSiD)	-	675 (e)	682	-	675 (e)	673, (689)
δ (HSiD)	-	-	792, 798, 805 832, 840, 846	-	-	822, 833, 849, 858, 868
ν (Si-C)	-	-	-	608 (a_1)	592 (a_1)	606, 620
ν (Si-I)	362 (a_1)	352 (a_1)	c)	-	-	-
δ (CSiH)	-	-	-	682 (e)	-	(689)
δ (CSiD)	-	-	-	-	542 (e)	546
δ (ISiH)	592 (e)	-	c)	-	-	-
δ (ISiD)	-	435 (e)	c)	-	-	-
δ (SiCN)	-	-	-	235 (e)	220 (e)	c)

a) aus [113]; b) experimentell; c) konnte im untersuchten Spektralbereich nicht beobachtet werden.

Isotopenshift mehr als 240 cm^{-1} voneinander getrennt. In Abb. 6.1 wird der Deformationsbereich zwischen 550 und 1050 cm^{-1} von H_3SiI (a), $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ (b) und $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ (c) dargestellt und man erkennt, daß in (b) Schwingungen zwischen 660 und 900 cm^{-1} auftreten, die der (HSiD)-Deformationschwingung zugeordnet werden können. Zu beachten ist auch die Intensität der beobachteten Banden, die in erster Näherung mit der Probenzusammensetzung (1 : 3 : 3 : 1) übereinstimmen. In (c) treten Überlagerungen mit anderen Grundschwingungen auf. Dennoch lassen sich (HSiD)-Deformationschwingungen erkennen.

Abb. 6.1: $\delta(\text{DSiD})$ -, $\delta(\text{HSiD})$ - und $\delta(\text{HSiH})$ -Schwingungsbereich von H_3SiI (a), $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiI}$ (b) und $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ (c).



Für Mikrowellen- bzw. Millimeterwellen-Untersuchungen spielen die oben diskutierten Punkte keine Rolle. Aufgrund der höheren Meßgenauigkeit lassen sich reine Rotationsübergänge der einzelnen deuterierten Isotopomere problemlos beobachten.

6.3 Messungen

Alle hochaufgelösten FTIR-Spektren wurden mit dem Bruker 120 HR Interferometer in Wuppertal aufgenommen. In den folgenden Unterpunkten wird detailliert auf die Meßbedingungen der einzelnen Moleküle eingegangen.

6.3.1 Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von $^{120}\text{SnD}_4$ und der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$

Alle Messungen wurden mit einer 28 cm Glasküvette, die mit KBr-Fenstern versehen war, bei Raumtemperatur durchgeführt. In den ersten drei Meßbereichen ((1)-(3) in Tab. 6.5), die sich ausschließlich auf den Streckschwingungsbereich von $^{120}\text{SnD}_4$ konzentrierte, konnten unter zunehmendem Druck und abnehmender Auflösung die Spektren der Grundschwingungen ($1000A_1/F_2$)* sowie des ersten ($2000A_1/F_2$)* und zweiten Obertons ($3000A_1/F_2$)* registriert werden. Die Kalibrierung in Meßbereich (1) erfolgte gegen H_2O -Linien der ν_2 -Bande [31], in Meßbereich (2) gegen CO_2 -Linien der ν_3 -Bande [32] und in Meßbereich (3) gegen H_2O -Linien der ν_1 - bzw. ν_3 -Bande [114]. In Meßbereich (4) wurde

Tab. 6.5: Meßbedingungen für die Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von $^{120}\text{SnD}_4$ und $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$

	(1) $^{120}\text{SnD}_4$	(2) $^{120}\text{SnD}_4$	(3) $^{120}\text{SnD}_4$	(4) $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$
Bereich (cm^{-1})	1230-2380	1800-3300	3870-5170	600-1200
Banden	$1000A_1/F_2$ *	$2000A_1/F_2$ *	$3000A_1/F_2$ *	ν_5
Strahlenteiler	KBr	CaF_2	CaF_2	KBr
Detektor	MCT 800	InSb	InSb	MCT 600
Strahlungsquelle	Globar	Globar	Halogen	Globar
Scans	480	380	3400	340
Auflösung (cm^{-1}) a)	0.0024	0.0050	0.0110	0.0028
p (mbar)	1	15	40	0.5 b)

a) 1/MOPD; b) in 140 mbar $^{120}\text{SnD}_4$.

* Für $^{120}\text{SnD}_4$ wurde die "local-mode"-Notation gewählt. Diese ist z. B. in Ref. [92.a)] näher erläutert.

das hochaufgelöste FTIR-Spektrum der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ aufgenommen. Das Spektrum wurde gegen H_2O -Linien im Bereich zwischen 590 und 700 cm^{-1} kalibriert [31]. Die Wellenzahlgenauigkeit beträgt $1 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Der Einsatz einer Multipass-Zelle hätte die Qualität insbesondere der Obertöne maßgebend verbessert. Da sich jedoch SnD_4 an Metalloberflächen zersetzt bzw. die hergestellte Menge an monoisotopem Material für solche Messungen nicht ausreichte, mußten diese unterbleiben.

6.3.2 Aufnahme der hochaufgelösten FTIR-Spektren von AsD_3 und SbD_3

Alle Spektren im Bereich der Grundswingungen von AsD_3 und SbD_3 ((2)-(4) in Tab. 6.6) wurden bei Raumtemperatur mit einer 28 cm Glasküvette, die mit KBr-Fenstern ausgestattet war, aufgenommen. Die hochaufgelösten FTIR-Spektren von AsD_3 im Deformationsbereich ν_2 / ν_4 (3) wurden sowohl bei niedrigem als auch hohem Druck registriert. Das Niederdruck-Spektrum wurde gegen CO_2 -Linien im Bereich zwischen 667 und 670 cm^{-1} kalibriert [90] und das dichtere darauf abgeglichen. Demgegenüber mußte für den Deformationsbereich von SbD_3 (2) auf den mit flüssigem Helium gekühlten BSi-Detektor zurückgegriffen werden. Die Kalibrierung erfolgte ebenfalls gegen CO_2 -Linien [90]. Im Streckschwingungsbereich ν_1 / ν_3 (4) sind die hochaufgelösten FTIR-Spektren beider Moleküle gegen H_2O -Linien der ν_2 -Bande geeicht worden [31]. Das Signal:Rausch-Verhältnis aller aufgenommenen Spektren im

Tab. 6.6: Experimentelle Meßbedingungen für die Spektrenaufnahme von AsD_3 und SbD_3

	(1) $\text{AsD}_3, \text{SbD}_3$ ^{a)}	(2) SbD_3	(3) AsD_3 ^{b)}	(4) $\text{AsD}_3, \text{SbD}_3$
Bereich (cm^{-1})	20-350	400-800	570-1200	1200-2000
Banden	Grundzustand	ν_2 / ν_4	ν_2 / ν_4	ν_1 / ν_3
Strahlenteiler	23 μm Mylar	KBr	KBr	KBr
Detektor	FIR-Bolometer	BSi-Bolometer	MCT600	MCT800
Strahlungsquelle	Hg-Lampe	Globar	Globar	Globar
Auflösung (cm^{-1}) ^{c)}	0.0023, 0.0027	0.003	0.0024	0.0025
p (mbar)	6.4, 6.2	2.5	1.5 / 8.0	0.6, 4.0
Scans	99, 58	1047	40 / 330	400, 360
Zellenlänge / Fenster	120 cm / PE	28 cm / KBr	28 cm / KBr	28 cm / KBr

^{a)} Das Rotationsspektrum von SbD_3 wurde bei -38°C und das von AsD_3 bei 25°C aufgenommen. ^{b)} Es wurden zwei Spektren mit unterschiedlichen Drücken registriert. ^{c)} 1/MOPD.

Bereich der Grundschnwingungen ist besser als 80:1, und die relative Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen beträgt ca. $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die reinen Rotationsspektren von AsD_3 und SbD_3 (**1**) wurden in einer 120 cm langen Glasküvette, die extern an das Interferometer montiert wurde und die mit PE-Fenstern versehen war, registriert. Wegen der thermischen Instabilität von SbD_3 wurde die Zelle mit einem Kryostaten auf -35°C gekühlt. Die Eichung der aufgenommenen Spektren erfolgte gegen H_2O -Linien im Bereich zwischen 50 und 100 cm^{-1} [31]. Als Folge der geringeren Anzahl von aufgenommenen Scans liegt das Signal:Rausch-Verhältnis beider Rotationsspektren unter dem der Grundschnwingungen und beträgt ca. 50:1.

6.3.3 Aufnahme von reinen Rotationsspektren im MW- und MMW-Bereich von $\text{D}_n\text{H}_3\text{-}_n\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

Unter Verwendung von Gunn Dioden oder Klystronen in unterschiedlichen Intervallen wurden in Lille (Dr. Demaison) im Frequenzbereich zwischen 149 - 314 GHz die Millimeterwellenspektren von H_3SiCN und dessen Isotopomeren (^{29}Si , ^{30}Si , ^{13}C , ^{15}N , d_1 , d_2 , d_3) im Grundzustand aufgenommen. Aufgrund der Reaktivität von Silylcyanid wurde die verwendete Zelle auf -20°C gekühlt. Zudem konnte die Intensität einzelner Rotationslinien des Hauptisotopomers $\text{H}_3^{28}\text{Si}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ verringert werden. Für die Aufnahme der Spektren bei 347 GHz wurde ein mit flüssigem Helium gekühltes Bolometer als Detektor sowie ein *Thomson-CSF* Rückwärtswellenoszillator als Quelle verwendet. Die Genauigkeit der angegebenen Frequenzen liegt bei ca. 50 kHz.

Die Mikrowellenspektren von H_3SiCN und dessen Isotopomeren (^{29}Si , ^{30}Si , ^{13}C , ^{15}N , d_1 , d_2) wurden im Bereich zwischen 9 - 30 GHz mit dem Molekularstrahl-FT-Mikrowellenspektrometer [115] in Aachen (Prof. Stahl) aufgenommen. Die Genauigkeit der gemessenen Frequenzen beträgt 1 kHz. Für D_2HSiCN liegt aufgrund der Quadrupolverbreiterung, die durch die beiden Deuteriumatome verursacht wird, die Meßgenauigkeit bei 5 kHz.

6.3.4 Aufnahme von hochaufgelösten FTIR-Spektren im MIR-Bereich von trans- HCO_2D und trans- DCO_2D

Von trans- HCO_2D und trans- DCO_2D wurden die hochaufgelösten FTIR-Spektren aller Grundschnwingungen im Bereich zwischen 400 und 2100 cm^{-1} aufgenommen. Dabei wurde jede der insgesamt zehn Messungen mit einer 28 cm Glasküvette, ausgestattet mit KBr-Fenstern, einem KBr-Strahlenteiler und einem Globar als Strahlungsquelle durchgeführt

(Tab. 6.7). Die Kalibrierung in Messung **(1)** erfolgte gegen CO₂-Linien der ν_2 -Bande [90]. Die relative Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen beträgt ca. $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 6.7: Experimentelle Meßbedingungen für die Spektrenaufnahme von trans-HCO₂D und trans-DCO₂D

	(1)	(2)	(3)	(4)
Bereich (cm ⁻¹)	400-800	600-1200	800-1400	1200-2100
Banden	ν_7, ν_9	(ν_5), ν_6, ν_8	(ν_4), $\nu_5, \nu_6, (\nu_8)$	$\nu_3, \nu_4,$
Detektor	BSi-Bolometer	MCT 600	MCT 800	MCT 800
Auflösung (cm ⁻¹) a)	0.0030	0.0025	0.0022	0.0025-0.0030
p (DCO ₂ D) (mbar)	2.5	4.0	0.5 / 4 b)	0.5
Scans (DCO ₂ D)	732	525	≥ 160	130
p (HCO ₂ D) (mbar)	2.5	4.0	1	0.5 / 4 b)
Scans (HCO ₂ D)	722	50	330	≥ 420
S:N-Verhältnis	≥ 40:1	≥ 100:1	≥ 1:50	≥ 100:1

a) 1/MOPD; b) Es wurden zwei Spektren mit unterschiedlichen Drücken registriert.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

6.4.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen am ¹²⁰SnD₄

Die durchgeführten Untersuchungen stehen in Anlehnung an vorherige Untersuchungen an ¹¹⁶SnH₄ [91]. Dabei konnte gezeigt werden, daß im zweiten Oberton der Sn-H-Streckschwingung ($3000A_1/F_2$) bei 5539 cm^{-1} das Molekül sich wie ein verlängerter symmetrischer Kreisel verhält. Die Schwingungsenergie ist in diesem Zustand - vierfach entartet - in einer Bindung lokalisiert und führt dazu, daß eine Sn-H-Bindung länger als die anderen drei ist ($A_\nu > B_\nu$). In den aufgenommenen Banden beobachtet man eine K-Struktur. Die Analyse solcher Banden läßt sich mit dem Local-Mode-Modell durchführen [92]. Der Übergang zum deuterierten Isotopomer ¹²⁰SnD₄ zeigt in sehr vielen Punkten Parallelen zu ¹¹⁶SnH₄.

Die Rotationsschwingungsanalyse der drei aufgenommenen Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. L. Halonen in Helsinki durchgeführt. Die ermittelten Rotationsparameter

sind in einer gemeinsamen Veröffentlichung aufgeführt, deren *Abstract* in Anhang B abgedruckt ist [116].

6.4.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen am $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$

Die ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ ist, wie das Molekül selbst, ein Nebenprodukt der in 6.4.1 diskutierten Banden. Aufgrund der Lage der Bande ($\nu_0 = 646.897 \text{ cm}^{-1}$) tritt nur eine Überlagerung mit der IR-inaktiven ν_2 -Bande (E-Symmetrie, $\nu_{\text{eff}} = 539 \text{ cm}^{-1}$) von $^{120}\text{SnD}_4$ auf, die aufgrund der Coriolis-Wechselwirkung mit der ν_4 -Bande (F_2 -Symmetrie, $\nu_{\text{eff}} = 487 \text{ cm}^{-1}$) erst Intensität erhält.

Die Analyse der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ wurde von H. Ruland in Wuppertal durchgeführt und es gelang, erstmals C_0 und D_{K0} des Schwingungsgrundzustandes zu bestimmen. Zur Ermittlung der Rotationsparameter wurden zwei unterschiedliche Reduktionen, sog. A- und B-Typ-Reduktionen, verwendet, in denen unterschiedliche Resonanz- bzw. Wechselwirkungsparameter festgesetzt oder freigegeben werden [93]. Beide Rechenmodelle, die schon erfolgreich bei der Analyse der ν_5 -Bande von $^{70}\text{GeD}_3\text{H}$ angewendet wurden [94], führten zu einem einheitlichen Satz von Rotationsparametern.

Die Analyse der ν_5 -Bande von $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ und SiD_3H sind in einer gemeinsamen Publikation dargelegt, deren *Abstract* im Anhang B beigelegt ist [117].

6.4.3 MW- und MMW-Untersuchungen an $\text{D}_n\text{H}_{3-n}\text{SiCN}$ ($n = 0, 1, 2, 3$)

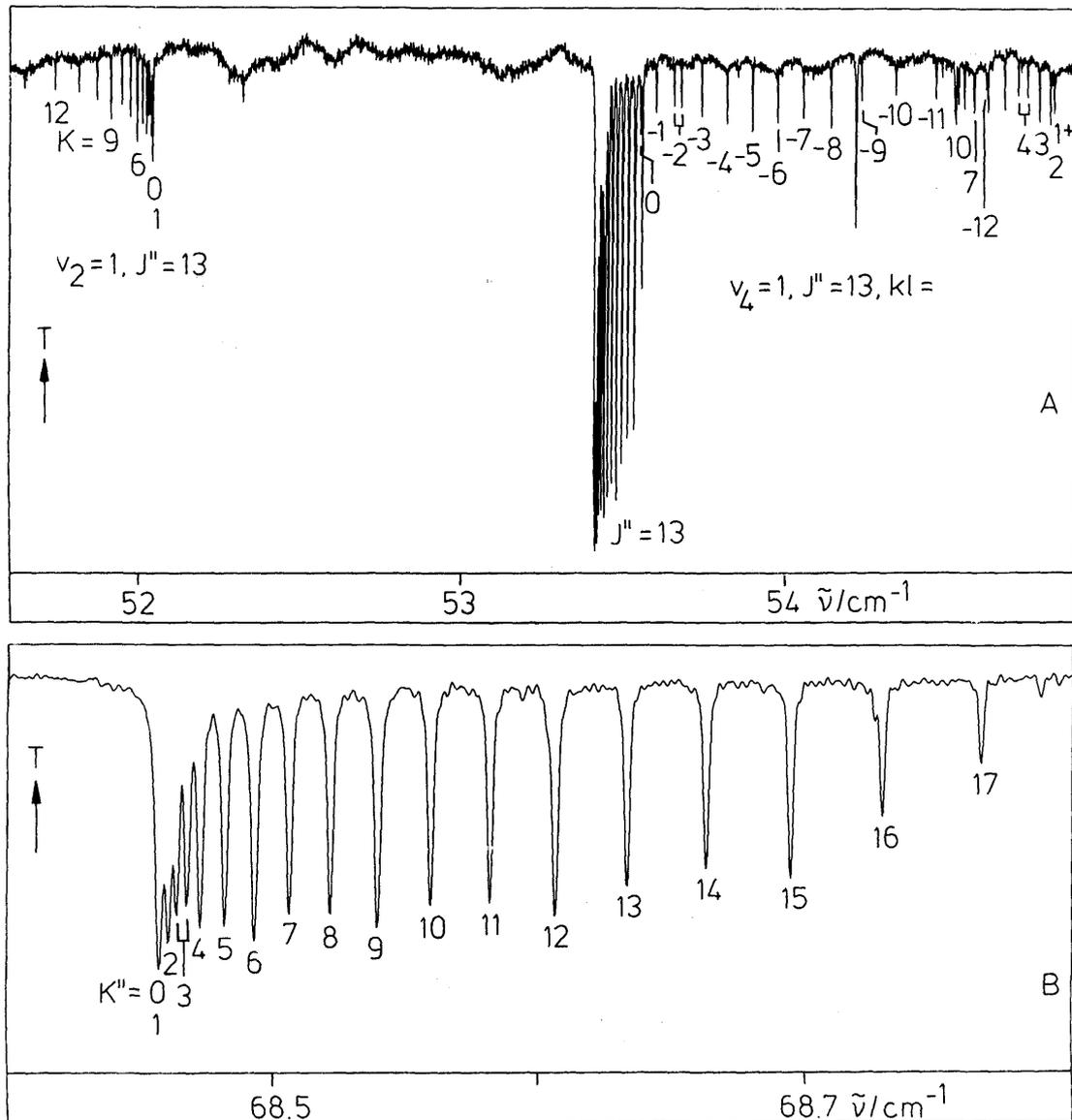
Anhand von reinen Rotationsspektren von H_3SiCN und seinen Isotopomeren konnten die vier Strukturparameter des Moleküls ($r(\text{C}\equiv\text{N})$, $r(\text{Si}-\text{C})$, $r(\text{Si}-\text{H})$, $\angle(\text{HSiH})$) bestimmt werden. Zusätzlich wurden für die Strukturbestimmung *ab initio* Berechnungen verwendet, die von Dr. J. Demaison, Lille, angefertigt wurden und aus denen das Kraftfeld berechnet wurde. Das elektrische Dipolmoment wurde durch Stark-Messungen experimentell zu $3.4400(42) \text{ D}$ bestimmt. In einer gemeinsamen Publikation, deren *Abstract* im Anhang B abgedruckt ist, sind alle Ergebnisse hinsichtlich des Grundzustandes von H_3SiCN zusammengestellt [118]. Untersuchungen an den bereits aufgenommenen IR-Spektren im Bereich der niedrigstliegenden Grundschwingungen (z. B. der ν_8 -Schwingung bei 235 cm^{-1}) sind im Gange.

6.4.4 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an AsD_3 und SbD_3

Die Ergebnisse der Rotationsschwingungsanalysen der aufgenommenen Banden von AsD_3 und SbD_3 sind bisher noch nicht veröffentlicht. Das reine Rotationsspektrum sowie die beiden Deformationsschwingungen ν_2 und ν_4 von AsD_3 sind bereits von M. Wirtz und H.

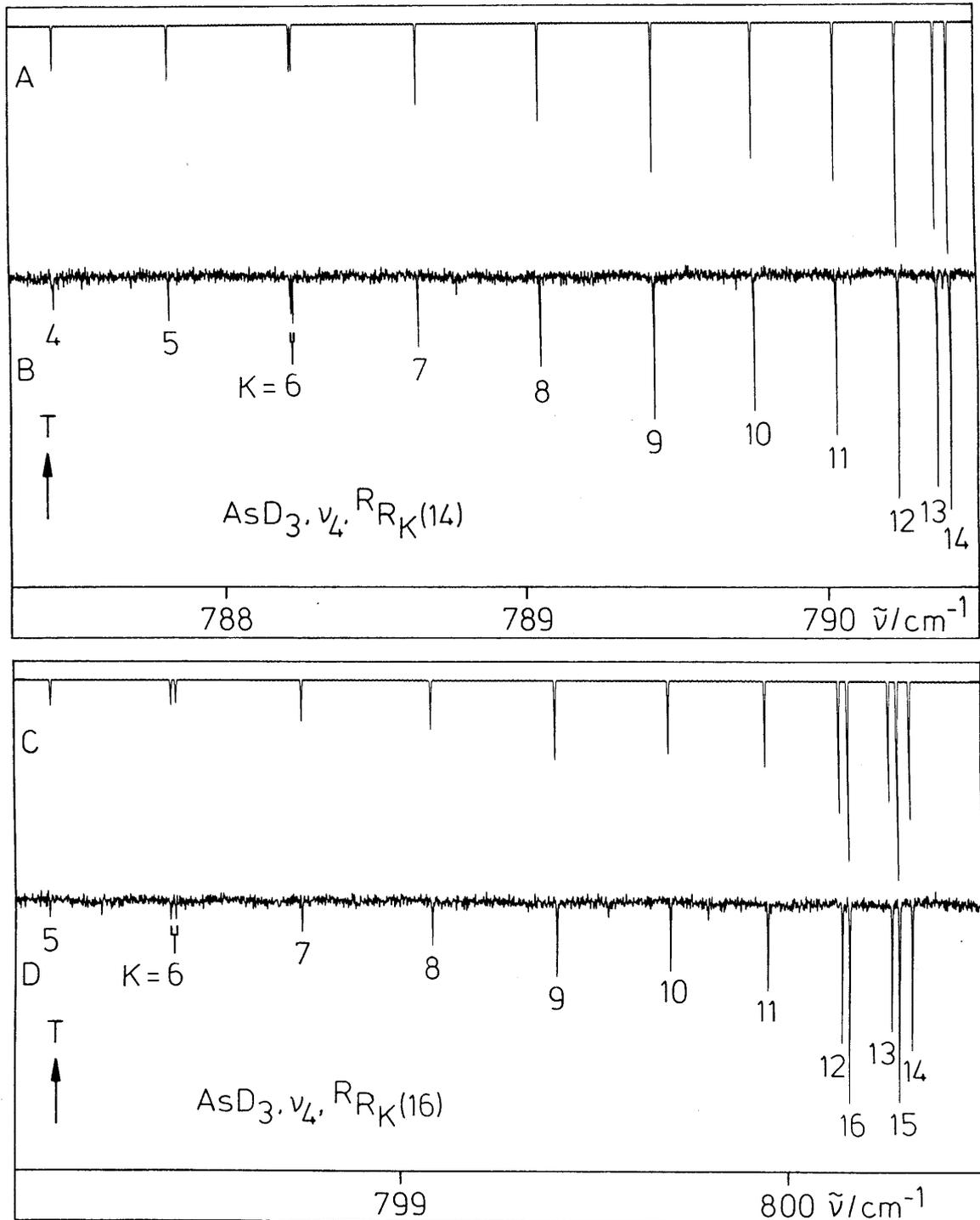
Ruland ausgewertet worden. Abb. 6.2 und 6.3 zeigen Einblicke in die Analyse. Es gelang, sowohl die Rotationsparameter des Grundzustandes als auch die der angeregten Zustände mit hoher Signifikanz zu bestimmen. Durch die Beobachtung von sogenannten verbotenen Linien (aus $(\Delta k - \Delta l = \pm 3)$ -Resonanzen), deren Intensität und Häufigkeit durch die Coriolis-

Abb. 6.2: Ausschnitt aus dem reinen Rotationsspektrum von AsD_3 .



Resonanz zwischen v_2 und v_4 gefördert werden, konnten C_0 und D_{K0} bestimmt werden.

Eine Rotationsschwingungsanalyse des reinen Rotationsspektrums von SbD_3 wurde bereits von Prof. L. Fusina und Mitarbeitern durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf einer Tagung präsentiert worden, und das dazugehörige *Abstract* ist im Anhang B aufgeführt [119].

Abb. 6.3: Ausschnitt aus der ν_4 -Bande von AsD_3 .

6.4.5 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an trans-HCO₂D und trans-DCO₂D

Die ersten Rotationsschwingungsanalysen, die von Prof O. I. Baskakov angefertigt worden sind, erstrecken sich auf die beiden niedrigsten Schwingungen ν_7 und ν_9 von trans-HCO₂D und trans-DCO₂D. Beide Banden stehen untereinander in starker Coriolis-Resonanz. Durch die Analyse konnten die Rotationsparameter der angeregten Zustände bis einschließlich der sextischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten von beiden Molekülen bestimmt werden. Durch einen gewichteten Fit aus MW-, MMW- und IR-Daten wurden überdies die Grundzustandskonstanten signifikant verbessert. Im Anhang B ist das *Abstract* der Veröffentlichung abgebildet [120].

7 Zusammenfassung

Die vorgelegte Dissertation behandelt Synthese, hochaufgelöste Gasphasen-FTIR-Spektren und deren Rotationsanalyse von einer Reihe 3 - 6 -atomiger Moleküle.

Hochaufgelöste FTIR-Spektren von SCF_2 (Auflösung $\Delta\sigma = 2.5 - 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) wurden im Bereich der sechs Grundschnwingungen aufgenommen und analysiert. Rotationsparameter der offensichtlich ungestörten Banden $\nu_2^0 = 789.535 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3^0 = 526.697 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5^0 = 419.546 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_6^0 = 623.187 \text{ cm}^{-1}$ wurden mit hoher Genauigkeit ($\sigma(\text{Fit}) \cong 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) bestimmt. Grundzustandsparameter des Hauptisotopomers $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ wurden aus Grundzustandskombinationsdifferenzen (GSCD) der ν_4 -Bande gegenüber den aus Rotationsdaten ermittelten maßgeblich verbessert. Die beiden Banden oberhalb 1000 cm^{-1} , $\nu_{4, \text{eff}} = 1190.084 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{1, \text{eff}} = 1366.712 \text{ cm}^{-1}$, stehen mit den Kombinationstönen $\nu_2 + \nu_5$ bzw. $\nu_2 + \nu_3$ und $\nu_3 + 2\nu_5$ in starker anharmonischer Resonanz. Es gelang, effektive und entstörte Schwingungsrotationsparameter dieser fünf Banden zu ermitteln. Mit den verbesserten Grundzustandsparametern sowie den Schwingungskorrekturen konnten erstmals die Gleichgewichtskonstanten A_e , B_e und C_e von $^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{19}\text{F}_2$ experimentell bestimmt werden.

Eine Synthese für monoisotopes $^{80}\text{SeCF}_2$ wurde entwickelt und hochaufgelöste FTIR-Spektren ($\Delta\sigma = 2.5 - 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) der ν_3 -Bande ($\nu_0 = 431.053 \text{ cm}^{-1}$) und ν_4 -Bande ($\nu_0 = 1208.790 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die unbekanntenen Rotationskonstanten konnten erstmals durch GSCD für $^{80}\text{SeCF}_2$ bestimmt werden. Sie ermöglichten die erfolgreiche Suche reiner Rotationsübergänge im MW-Bereich zwischen 5 und 26.5 GHz für $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) und im MMW-Bereich zwischen 152 und 240 GHz für $^M\text{SeCF}_2$ ($M = 78, 80$). Die Grundzustandsparameter einschließlich der quartischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten konnten für alle fünf Se-Isotopomere bestimmt werden. Die Konstanten der angeregten Zustände $\nu_3 = 1$ und $\nu_4 = 1$ von $^{80}\text{SeCF}_2$ wurden mit hoher Signifikanz bestimmt. Die Standardabweichungen der Fits, $\sigma \cong 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, belegen, daß beide Schwingungszustände ungestört sind. Unter Verwendung von *ab initio* Berechnungen und Ergebnissen eines Elektronenbeugungsexperiments konnten die effektiven (r_0), die mittleren (r_z) und die Gleichgewichtsstrukturparameter (r_e) von SeCF_2 bestimmt werden.

Hochaufgelöste FTIR-Spektren von natürlichem und ^{80}Se monoisotopem HDSe und D_2Se wurden zwischen 600 und 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von ca. $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ registriert. Die Grundzustandsparameter von HD^MSe und D_2^MSe ($M = 76, 77, 78, 80, 82$) bis zu

optischen Zentrifugaldehnungskoeffizienten konnten durch GSCD aus den drei Grundschwingungen ν_1 , ν_2 , ν_3 bestimmt werden. Mit ^{80}Se -monoisotopem Material ermittelte, genauere Grundzustandsparameter von HD^{80}Se und D_2^{80}Se wurden z. T. auf die weniger häufigen Se-Isotopomere übertragen. Mit Hilfe dieses Grundzustandes wurden die Rotationsparameter des angeregten ($\nu_2 = 1$)-Zustandes von $\text{HD}^{\text{M}}\text{Se}$ ($\nu_0 = 900.43820 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{D}_2^{\text{M}}\text{Se}$ ($\nu_0 = 741.67503 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt, σ (Fit) $\cong 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Nicht bestimmbare Zentrifugaldehnungskoeffizienten der seltenen Se-Isotopomere wurden auf den Werten der beiden Hauptisotopomere festgehalten.

Ausgehend von monoisotopem ^{120}Sn konnte $^{120}\text{SnD}_4$ in zwei Schritten dargestellt und seine Spektren im Bereich der (Sn-D)-Streckschwingung sowie des ersten und zweiten Obertons aufgenommen werden. Die Analyse dieser Spektren zeigte, daß sich SnD_4 wie SnH_4 durch das Local-Mode-Modell beschreiben läßt.

In kleinen Anteilen (3 - 5%) enthaltenes $^{120}\text{SnD}_3\text{H}$ wurde im Bereich der ν_5 -Bande ($\nu_0 = 646.897 \text{ cm}^{-1}$) untersucht. Bei der Analyse dieser Bande kam das Lobodenko-Modell äquivalenter Reduktionen des Hamiltonians zur Anwendung.

Von SbD_3 und AsD_3 , aus SbCl_3 und AsCl_3 mit LiAlD_4 gewonnen, wurden die reinen Rotationsspektren im FIR sowie Spektren im Bereich der vier Grundschwingungen mit einer Auflösung von $2.3 - 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Auswertung der reinen FIR-Spektren von beiden Molekülen ist abgeschlossen. Weitere Rotationsschwingungsanalysen der aufgenommenen Spektren sind weit fortgeschritten.

Durch MW- bzw. MMW-Untersuchungen an H_3SiCN und dessen Isotopomeren (^{29}Si , ^{30}Si , ^{13}C , ^{15}N , d_1 , d_2 , d_3), die ausgehend von Phenyltrichlorsilan in einer Mehrstufensynthese dargestellt wurden, konnte mit Hilfe von *ab initio* Berechnungen eine genaue Struktur ermittelt werden. Durch Stark-Messungen im MW-Bereich wurde das Dipolmoment von H_3SiCN bestimmt. Die ermittelten Grundzustandsparameter des Hauptisotopomers $\text{H}_3^{28}\text{Si}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ sowie die beobachteten reinen Rotationsübergänge des ($\nu_8 = 1$)-Zustandes unterstützen die bereits vorangeschrittene Analyse dieser Bande.

Von *trans*-HCOOD und *trans*-DCOOD wurden im Bereich zwischen 400 und 2100 cm^{-1} hochaufgelöste FTIR-Spektren mit einer Auflösung von $2.5 - 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die in starker Coriolis-Resonanz stehenden Schwingungen ν_7 und ν_9 konnten unter Federführung von Prof. Baskakov analysiert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Gerätebeschreibung der Firma Bruker, "IFS 120HR User's Manual", 1989.
- [2] a) R. J. Bell, "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press, New York, 1972; b) A. E. Martin, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.) Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1980; c) J. E. Bertie, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.) Vol. 14, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [3] a) Dissertationsschrift S. Sommer, Wuppertal, 1992; b) Dissertationsschrift O. Polanz, Wuppertal, 1995; c) Diplomarbeit J. Radtke, Wuppertal, 1993; c) Diplomarbeit W. Jerzembeck, 1994.
- [4] a) G. Herzberg, in "Molecular Spectra and Molecular Structure" Vol. 2, Van Nostrand, New York, 1945; b) J. M. Hollas, in "High Resolution Spectroscopy", Butterworth, London, 1982; c) G. M. Barrow, "Physikalische Chemie, (Teil 1)", Bohrmann, Wien, 1984; d) P. Jensen, "Theoretische Spektroskopie", Vorlesungsscript, 1996.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457-484 (1927).
- [6] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128-139 (1940).
- [7] G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago, "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules", Marcel Dekker, New York, 1971.
- [8] B. S. Ray, *Z. Physik* **78**, 74-91 (1932).
- [9] G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **11**, 27-42 (1943).
- [10] D. M. Dennison, *Phys. Mod. Rev.* **3**, 280-345 (1931).
- [11] a) J. K. G. Watson, in "Vibrational Spectra and Structure" (J. R. Durig, Ed.) Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1977; b) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **45**, 1360-1361 (1966); c) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935-1949 (1967); d) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517-4524 (1968).
- [12] a) M. S. Child, L. Halonen, *Comp. Phys. Communic.* **51**, 173-193 (1988); b) Dissertationsschrift J. Lummila, Helsinki, 1997.
- [13] E. Fermi, *Z. Physik* **71**, 250-259 (1931).
- [14] a) W. Lewis-Bevan, A. J. Merer, M. C. L. Gerry, P. D. Davies, A. J. Morton-Jones, P. A. Hamilton, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 458-471 (1985); b) E. A. Cohen, W. Lewis-Bevan, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 378-384 (1991).
- [15] a) K. B. Thakur, K. Narahari Rao, R. R. Friedl, C. P. Rinsland, V. Malathy Devi, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 255-266 (1987); b) E. A. Cohen, W. Lewis-Bevan, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 378-384 (1991); c) C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, A. Goldman, F. J. Murcray, R. D. Blatherwick, F. S. Bonomo, D. G. Murcray, C. P. Rinsland, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 481-490 (1991); d) M. J. W. McPhail, G. Duxbury, R. D. May, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 118-123 (1997).
- [16] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Organ. Chem.* **25**, 2016-2019 (1960).
-

-
- [17] a) S. C. Wofsy, J. H. Yatteau, R. J. Salawitch, M. B. McElroy, G. C. Toon, W. G. Mankin, M. T. Coffey, *Geophys. Res. Lett.* **17**, 461-464 (1990); b) D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, *Geophys. Res. Lett.* **18**, 1699-1701 (1991).
- [18] W. J. Middleton, G. E. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **30**, 1375-1384 (1965).
- [19] A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Chemiker-Ztg.* **98**, 511-512 (1974).
- [20] R. Boese, A. Haas, C. Limberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **30**, 1378-1379 (1992).
- [21] a) W. Sundermeyer, W. Meise, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **317**, 334-342 (1962); b) A. J. Downs, *Spectrochim. Acta* **19**, 1165-1171 (1963).
- [22] A. Haas, B. Koch, N. Welcman, H. Willner, *Spectrochim. Acta A* **32**, 497-500 (1976).
- [23] A. Haas, H. Willner, H. Bürger, G. Pawelke, *Spectrochim. Acta A* **33**, 937-945 (1977).
- [24] R. Boese, A. Haas, C. Limberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **30**, 2547-2556 (1993).
- [25] A. J. Careless, H. W. Kroto, and B. M. Landsberg, *Chem. Phys.* **1**, 371-375 (1973).
- [26] Y. Xu, M. C. L. Gerry, D. L. Joo, D. J. Clouthier, *J. Chem. Phys.* **97**, 3931-3939 (1992).
- [27] D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas, A. Darmadi, *J. Mol. Struct.* **66**, 203-210 (1980).
- [28] A. Stock, E. Kuss, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **50**, 159-164 (1917).
- [29] W. Gombler, *Spectrochim. Acta A* **37**, 58-61 (1980).
- [30] A. G. Maki, J. S. Wells, "Wavenumber Calibration Tables from Heterodyne Frequency Measurements", NIST Special Publication 821, U. S. Department of Commerce, Washington, 1990.
- [31] G. Guelachvili, K. Narahari Rao, "Handbook of Infrared Standards", Academic Press, San Diego, 1986.
- [32] G. Guelachvili et al., *Pure & Appl. Chem.* **68**, 193-208 (1996).
- [33] W. A. Hauswirth, Dissertationsschrift "Schwingungsspektroskopische Untersuchungen vieratomiger Moleküle zur Berechnung von Molekülkonstanten unter Verwendung von Isotopeneffekten", Ruhr-Universität Bochum (1978).
- [34] a) A. Gambi, MINIQ and KILOTRA, Giessen, 1982; b) M. Papplewski, Wuppertal, 1993, unveröffentlicht.
- [35] J. Breidung, H. Bürger, C. Kötting, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlobler, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem.* **109**, 2072-2075 (1997); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36**, 1983-1985 (1997).
- [36] a) T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 472-482 (1961); b) T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **8**, 9-21 (1962); c) T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **11**, 349-367 (1963).
- [37] W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", John Wiley, New York, 1984.
- [38] a) A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch.* **35b**, 526-529 (1980); b) A. Haas, *J. Fluorine Chem.* **32**, 415-439 (1986).
- [39] R. Boese, A. Haas, M. Spehr, *Chem. Ber.* **124**, 51-61 (1991).
- [40] P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **36b**, 48-54 (1981).
-

-
- [41] a) J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **96**, 716-717 (1984); b) J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organometal. Chem.* **340**, 153-160 (1988).
- [42] J. W. Dale, H. E. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 2939-2945 (1958).
- [43] a) E. A. Ganja, C. O. Ontiveros, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **27**, 4535-4538 (1988); b) E. A. Ganja, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **29**, 29-38 (1990).
- [44] C. J. Marsden, *J. Fluorine Chem.* **5**, 401-422 (1975).
- [45] W. Gombler, *Z. Naturforsch.* **36b**, 535-543 (1981).
- [46] W. Gombler, H.-U. Weiler, *J. Fluorine Chem.* **15**, 279-288 (1980).
- [47] J. Meyer, V. Wurm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **190**, 90-94 (1930).
- [48] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **26**, 1-18 (1984).
- [49] a) C. R. Dillard, L. May, *J. Mol. Spectrosc.* **14**, 250-267 (1964); b) H. Kriegsmann, K. Ulbricht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328**, 90-104 (1964).
- [50] A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 114-122 (1976).
- [51] R. H. Fish, H. G. Kuivila, I. J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5861-5868 (1967).
- [52] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072-4084 (1996).
- [53] J. Burie, D. Boucher, J. Demaison, A. Dubrulle, *J. Phys. (Les Ollis)* **43**, 1321-1325 (1982).
- [54] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618-622 (1934).
- [55] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [56] K. Kuchitsu, M. Nakata, S. Yamamoto, in "Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction" (I. Hargittai and M. Hargittai, Eds.), p. 227, VCH, Weinheim, 1988.
- [57] K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **49**, 4456-4462 (1968).
- [58] K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct.* **4**, 41-50 (1969).
- [59] K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 805-813 (1965).
- [60] M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **68**, 271-280 (1980).
- [61] S. Carter, N.C. Handy, J. Demaison, *Mol. Phys.* **90**, 729-737 (1997).
- [62] J. H. Callomon, E. Hirota, T. Iijima, K. Kuchitsu, W. J. Lafferty, in "Structure Data of Free Polyatomic Molecules", Landolt-Börnstein, New Series, Vol. II/15 (K.-H. Hellwege and A.M. Hellwege, Eds.), Springer, Berlin, 1987.
- [63] R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, P. R. Taylor, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 292-297 (1986).
- [64] H. Bürger, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 221-235 (1988).
-

-
- [65] M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, H. Bürger, M. Litz, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 419-446 (1993).
- [66] I. N. Kozin, S. Klee, P. Jensen, I. M. Pavlichenkov, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 409-422 (1993).
- [67] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, H. Willner, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 157-169 (1993).
- [68] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, Ph. Arcas, H. Willner, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **167**, 383-399 (1994).
- [69] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, Ph. Arcas, H. Willner, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 124-136 (1994).
- [70] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, Ph. Arcas, H. Willner, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 556-566 (1994).
- [71] O. N. Ulenikov, A. B. Malikova, Hua-feng Li, Hai-bo Qian, Qing-shi Zhu, B. A. Trush, *Spectrochim. Acta A* **50**, 2371-2383 (1994).
- [72] O. N. Ulenikov, A. B. Malikova, Hua-feng Li, Hai-bo Qian, Qing-shi Zhu, B. A. Trush, *J. Chem Soc. Faraday Trans.* **91**, 13-16 (1995).
- [73] Ze-yi Zhou, Xiao-gang Wang, Zhong-ping Zhou, O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, Qing-shi Zhu, *Mol. Phys.* **92**, 1073-1081 (1997).
- [74] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, Hai Lin, Jin-hui Zhang, Ze-yi Zhou, Qing-shi Zhu, R. N. Tolchenov, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 29-39 (1998).
- [75] P. Jensen, I. N. Kozin, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 39-57 (1993).
- [76] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, H. Bürger, P. Jensen, I. N. Kozin, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 126-134 (1995).
- [77] J. Makarewicz, J. Pyka, *Mol. Phys.* **69**, 107-127 (1989).
- [78] I. N. Kozin, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 483-509 (1994).
- [79] I. N. Kozin, P. Jensen, O. Polanz, S. Klee, L. Poteau, J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 402-413 (1996).
- [80] P. C. Gómez, L. F. Pacios, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 126-134 (1995).
- [81] E. D. Palik, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 259-295 (1959).
- [82] R. Gillis, T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.* **81**, 373-389 (1980).
- [83] V. G. Veselago, *Opt. Spectrosc.* **6**, 286-289 (1959).
- [84] J.-M. Flaud, Ph. Arcas, O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, W. Jerzembeck, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- [85] J.-M. Flaud, Ph. Arcas, W. Jerzembeck, H. Bürger, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- [86] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, H. Bürger, W. Jerzembeck, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- [87] O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, H. Bürger, W. Jerzembeck, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
-

-
- [88] a) S. L. Moser, E. Doktor, Z. Anorg. Allgem. Chem. **118**, 284-292 (1921); b) G. R. Waitkins, R. Shutt, Inorg. Synth. **2**, 183-186 (1946).
- [89] H. C. Brown, U. C. Groot, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2223-2224 (1942).
- [90] Die Kalibrierungslinien wurden von J. W. C. Johns gemessen und an B. P. Winnewisser am 11.7.1990 mitgeteilt. Die Linien gehören zu einem Bandenzentrum bei $667.7708189(18) \text{ cm}^{-1}$.
- [91] X. Zhan, M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger, O. Polanz, J. Chem. Phys. **102**, 3911-3918 (1995).
- [92] a) L. Halonen, M. Child, J. Chem. Phys. **79**, 4355-4362 (1983); b) L. Halonen, A. G. Robiette, J. Chem. Phys. **84**, 6861-6871 (1986); c) T. Lukka, L. Halonen, J. Chem. Phys. **101**, 8380-8390 (1994).
- [93] E. I. Lobodenko, O. N. Sulakshina, V. I. Perevalov, V. G. Tjuterev, J. Mol. Spectrosc. **126**, 159-170 (1987).
- [94] D. Papoušek, Y.-C. Hsu, H. Bürger, K. Sarka, J. Mol. Spectrosc. **169**, 243-252 (1995).
- [95] a) G. S. Blevins, A. W. Jacke, W. Gordy, Phys. Rev. **68**, 684-696 (1955); b) P. Helminger, E. Beeson, W. Gordy, Phys. Rev. **A3**, 122-126 (1971).
- [96] a) [95.b)]; b) G. A. Rae, M. C. L. Gerry, M. Wang, I. Ozier, E. A. Cohen, J. Mol. Spectrosc. **123**, 321-339 (1987);
- [97] a) B. M. Dinelli, G. Corbelli, A. C. Fantoni, F. Scappini, G. Di Lonardo, L. Fusina, J. Mol. Spectrosc. **153**, 307-315 (1992); b) L. Fusina, G. Di Lonardo, P. De Natale, J. Chem. Phys. **109**, 997-1003 (1998).
- [98] a) W. B. Olsen, A. G. Maki, R. L. Sams, J. Mol. Spectrosc. **55**, 252-270 (1975); b) M. Carlotti, L. Fusina, G. Di Lonardo, J. Mol. Spectrosc. **102**, 310-319 (1983); c) G. Di Lonardo, L. Fusina, J. W. C. Johns, J. Mol. Spectrosc. **104**, 282-301 (1984); d) L. Fusina, F. Scappini, B. M. Dinelli, J. Mol. Spectrosc. **157**, 413-418 (1993); e) J.-Y. Mandin, V. Dana, G. Tarrago, S. Klee, B. P. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. **172**, 319-329 (1995); f) G. Tarrago, V. Dana, J.-Y. Mandin, S. Klee, B. P. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. **178**, 10-21 (1996); g) G. Spiegl, W. A. Kreiner, J. Mol. Spectrosc. **187**, 142-152 (1998).
- [99] P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, J. Mol. Struct. **193**, 279-294 (1982).
- [100] A. J. Careless, H. W. Kroto, J. Mol. Spectrosc. **57**, 198-214 (1975).
- [101] a) H. A. Khwaja, Atmos. Environ. **29**, 127-139 (1995); b) E. G. Chapman, D. V. Kenny, K. M. Busness, J. M. Thorp, C. W. Spicer, Geophys. Res. Lett. **22**, 405-408 (1995).
- [102] F. J. Lovas, J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 181-272 (1992).
- [103] L. Nemes, A. R. W. McKellar, J. W. C. Johns, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 1165-1172 (1987).
- [104] R. L. Redington, J. Mol. Spectrosc. **65**, 171-189 (1977).
- [105] a) E. Wiberg, K. Mödritzer, Z. Naturforsch. **12b**, 123-125 (1957); b) G. Brauer, "Handbuch der Anorganischen Chemie", Vol. II, Enke, Stuttgart, 1978.
-

-
- [106] M. Balard, *Ann. Chim. Phys.* **32**, 337-381 (1826).
- [107] a) A. D. Norman, J. R. Webster, W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **11**, 170-181 (1968);
b) I. W. Levin, H. Ziffer, *J. Chem. Phys.* **43**, 4023-4029 (1965).
- [108] W. L. Jolly, J. E. Drake, *Inorg. Synth.* **7**, 34-44 (1963).
- [109] J. L. Duncan, I. M. Mills, *Spectrochim. Acta* **20**, 523-546 (1964).
- [110] a) B. J. Aylett, I. A. Ellis, *J. Chem. Soc.* 3415-3416 (1960); b) G. Brauer, "Handbuch der Anorganischen Chemie", Vol. II, Enke, Stuttgart, 1978.
- [111] J. Houben, J. Boedler, W. Fischer, *Chem. Ber.* **69**, 1166-1188 (1936); b) G. Brauer, "Handbuch der Anorganischen Chemie", Vol. I, Enke, Stuttgart, 1975.
- [112] H. Bürger, A. Rahner, P. Schulz, A. Ruoff, J. C. Deroche, *Mol. Phys.* **45**, 721-731 (1982).
- [113] J. L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **20**, 1807-1814 (1964).
- [114] R. A. Toth, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2006-2029 (1993).
- [115] U. Andresen, H. Dreizler, J.-U. Grabow, W. Stahl, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3694-3699 (1990).
- [116] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger, W. Jerzembeck, *J. Chem. Phys.* **108**, 9285-9290 (1998).
- [117] H. Bürger, W. Jerzembeck, H. Ruland, L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **189**, 8-15 (1998).
- [118] D. Priem, J. Cosléou, J. Demaison, I. Merke, W. Stahl, H. Bürger, W. Jerzembeck, *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 183-198 (1998).
- [119] L. Fusina, G. Di Lonardo, H. Bürger, W. Jerzembeck, "The 15th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy", Poster N22, Prag, 1998.
- [120] O. I. Baskakov, H. Bürger, W. Jerzembeck, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 33-45 (1998).
-

9 Anhang

A1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

α	Schwingungskorrekturen	GSCD	<u>G</u> round <u>S</u> tate <u>C</u> ombination
a) δ	a) Gangunterschied		<u>D</u> ifferences
b) δ	b) Deformationsschwingung	H, h	Hamiltonoperator
c) $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K,$ δ_J, δ_K	c) quartische Zentrifugal- dehnungskoeffizienten	H_W h_{anh}	Watson Hamiltonian Fermi-Parameter
d) Δ	d) Trägheitsdefekt	I	Intensität
$\Phi_J, \Phi_{JK}, \Phi_{KJ},$ $\Phi_K, \phi_J, \phi_{JK}, \phi_K$	sextische Zentrifugaldehnungs- koeffizienten	I_A, I_B, I_C InSb	Trägheitsmomente Indium-Antimonid (Detektor)
κ	Raysche Asymmetrieparameter	J	Drehimpulsquantenzahl
λ	Wellenlänge	K	Projektion von J auf die z- Achse
μ	Übergangsmoment		
μ_D	Dipolmoment	K_a, K_c	Projektion von J auf die a- oder c-Hauptträgheitsachse
ν	Schwingung, Valenzschwingung		
ν_{eff}, ν_0	Bandenzentrum	MCT	<u>M</u> ercury- <u>C</u> admium- <u>T</u> elluride (Detektor)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl		
σ	Standardabweichung	MIR	<u>M</u> ittleres <u>I</u> nfr <u>R</u> ot
ω	harmonische Schwingungs- frequenz	MMW- MOPD	Millimeterwellen- <u>M</u> aximum <u>O</u> ptical <u>P</u> ath <u>D</u> ifference
Ψ	Wellenfunktion		
A, B, C	Rotationskonstanten	MW-	Mikrowellen-
ber., calc.	berechnet, calculated	NIR	<u>N</u> ahes <u>I</u> nfr <u>R</u> ot
BSi	Bor-Silicium (Detektor)	oblate	abgeplattet
CuGe	Kupfer-Germanium (Detektor)	prolate	Verlängert
E	Energieeigenwert	RT	Raumtemperatur
FIR	<u>F</u> ernes <u>I</u> nfr <u>R</u> ot	T	Transmission
FT	Fourier-Transformation	ν	Schwingungsquantenzahl
NMR-Spektren			
δ	chemische Verschiebung	s, t, q,	Singulett, Triplett, Quartett,
J	Kopplungskonstante in Hz	sept	Septett
ppm	parts per million		
Massenspektren			
I	relative Intensität	m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
M^+	Molekül-Ion		

A2 Verzeichnis der verwendeten Analysengeräte

NMR-Spektren:	^{13}C -NMR	Bruker AC250	bei 62.90 MHz
	^{19}F -NMR	Bruker AC250	bei 235.36 MHz
		Varian EM390	bei 84.67 MHz
	^{77}Se -NMR	Bruker AC250	bei 47.70 MHz
IR-Spektren:	Bruker IFS25 im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1}		
	Bruker IFS120 HR Interferometer		
Massenspektren:	VarianMAT 311A, 70 eV Ionisierungsenergie; gemessen von Frau. J. Köster (BUGH-Wuppertal).		

B Auszüge aus bisher erschienenen bzw. zum Druck angenommenen Veröffentlichungen

Journal of Molecular Spectroscopy 197, 100–113 (1999)

Article ID jmsp.1999.7891, available online at <http://www.idealibrary.com> on IDEAL®

Isotope Substitution in Near Local Mode H_2X Molecules: The ν_1 and ν_3 Bands of D_2Se

O. N. Ulenikov,* G. A. Onopenko,* N. E. Tyabaeva,* H. Bürger,† and W. Jerzembeck†

*Laboratory of Molecular Spectroscopy, Physics Department, Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia;

and †Anorganische Chemie, FB9, Universität-Gesamthochschule, D-42097 Wuppertal, Germany

E-mail: Ulenikov@phys.tsu.ru

Received December 24, 1998; in revised form May 12, 1999

The high-resolution (0.0027 cm^{-1}) Fourier transform spectra of the D_2Se molecule as ^{80}Se monoisotopic and natural material were recorded for the first time in the $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ region where the ν_1 and ν_3 vibration–rotation bands are located. Because accurate information about the rotational structures of different vibrational states was still lacking, the isotopic relations between rotational, centrifugal distortion, resonance interaction, etc., parameters of the H_2Se and D_2Se species were derived and successfully used for the construction of a synthetic spectrum for the ν_1 and ν_3 bands. As a result, lines of the recorded spectrum were assigned, and band centers, rotational, centrifugal distortion, and resonance interaction parameters for the (100) and (001) states of the species D_2^MSe , $M = 76, 77, 78, 80, \text{ and } 82$, were determined. The obtained sets of parameters reproduce values of the vibration–rotation energies with a “mean” accuracy of 0.00007 cm^{-1} for the $D_2^{80}Se$, and a slightly worse accuracy for other Se isotopic species. © 1999 Academic Press

1. INTRODUCTION

During the last 25 years a lot of results that are interesting and important for high-resolution vibration–rotation spectroscopy were obtained in the frame of the so-called local-mode approach (for details, see, e.g., the review by Lukka and Halonen (1)) and the recently derived “expanded local-mode approach” (Refs. (2–4)). In such cases, numerous simple (but, as a rule, highly accurate) relations between different molecular and/or spectroscopic parameters of “near local-mode” molecules which were obtained make it possible to solve many problems of high-resolution spectroscopy of excited vibrational states.

The typical local-mode molecules are species that exist at least as some different isotopomers which have the same physicochemical but different spectroscopic properties. Molecules in which one or more hydrogen nuclei H are substituted by deuterium D may be considered as examples that can be studied most conveniently. One can expect that the nearly identical physicochemical behavior will also cause correspondences of their spectroscopic properties, e.g., connections between spectroscopic parameters of a parent and daughter species. It is one of the goals of the present contribution to derive such relations between spectroscopic parameters of H_2X -type molecules near the local-mode limit for the case of symmetric $H_2X \rightarrow D_2X$ substitution. To illustrate the results obtained, isotopic substitution of H by D in H_2Se , which satisfies to a high degree the conditions imposed by the local mode and expanded local-mode approach, was chosen. Infrared spectra of the D_2Se molecule not having been studied earlier, the second goal of the present study is the careful

vibrational–rotational analysis of the ν_1 and ν_3 bands of the D_2Se molecule. This is expected to provide accurate experimental rotational, centrifugal distortion, and resonance interaction parameters for the (100)/(001) pair of vibrational states.

To obtain accurate spectroscopic parameters of the D_2Se molecule we have recorded and analyzed a high-resolution FTIR spectrum in the $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ region. Since the isotopic effect of Se, with 0.9% ^{74}Se , 9.0% ^{76}Se , 7.6% ^{77}Se , 23.5% ^{78}Se , 49.6% ^{80}Se , 9.4% ^{82}Se responsible for ambiguities when assigning the spectra, we decided to study both in essence ^{80}Se monoisotopic and natural samples of D_2Se in order to circumvent the spectral congestion, to avoid blending of weak lines, and to escape ambiguities in the assignment.

2. ISOTOPIC RELATIONS FOR $H_2X \rightarrow D_2X$ NEAR LOCAL-MODE MOLECULES

Isotope substitution theory (Ref. (5)) and the recently derived expanded local-mode approach (Refs. (2–4)) are the basis of the present study. In this case, it is important that general deductions both of the expanded local-mode approach and the isotope substitution theory are based on the knowledge of so-called I_{NaA} transformation coefficients of a molecule. The I_{NaA} transformation coefficients are values which connect Cartesian coordinates r_{Na} of the atoms of a molecule with normal vibrational coordinates q_A of that molecule (see, for details, Ref. (6)). Just this circumstance allows one to expect that transformation coefficients of the local-mode H_2X molecule, which are connected with transformation coefficients of some of its substituted species, will give the possibility to connect, in

ISOTOPE SUBSTITUTION IN NEAR LOCAL MODE H₂X
MOLECULES: STRETCHING FUNDAMENTAL BANDS OF HDSe

by

O.N.ULENIKOV, G.A.ONOPENKO and N.E.TYABAEVA

Laboratory of Molecular Spectroscopy, Physics Department
Tomsk State University, Tomsk, 634050, RUSSIA

and

H. BÜRGER and W.JERZEMBECK

Anorganische Chemie, FB9, Universität-Gesamthochschule, D-42097
Wuppertal, GERMANY

The high resolution FTIR spectrum of the HDSe molecule in the presence of H₂Se and D₂Se was recorded on ⁸⁰Se monoisotopic and natural samples in the 1500 - 2900 cm⁻¹ region and theoretically analysed in the regions of the stretching fundamental bands ν_1 and ν_3 near 1692 and 2351 cm⁻¹, respectively. The analysis was performed starting from derived isotopic relations between vibration-rotation, anharmonic, centrifugal distortion and other parameters which reveal high predictive power. Strong resonance interactions between the states (100) and (020) are taken into account, and sets of parameters which reproduce the experimental rotation-vibration energies of the (100) and (001) states with a mean accuracy of 0.00008 and 0.00009 cm⁻¹, respectively, for the HD⁸⁰Se species, were obtained. For the less abundant species, for which some higher order terms were constrained, slightly worse agreement was achieved. The refined spectroscopic parameters are very close to their predicted values.

Vibrational energy localization in the stretching vibrational ($1000A_1/F_2$), ($2000A_1/F_2$), and ($3000A_1/F_2$) band systems of $^{120}\text{SnD}_4$

M. Halonen^{a)} and L. Halonen^{a)}

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544-1009, and Laboratory of Physical Chemistry, P.O. Box 55, (A. I. Virtasen aukio 1), FIN-00014 University of Helsinki, Helsinki, Finland

H. Bürger and W. Jerzembeck

FB9-Anorganische Chemie, Universität-GH Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany

(Received 18 December 1997; accepted 5 March 1998)

High resolution Fourier transform infrared spectra of the stretching fundamental ($1000A_1/F_2$) as well as the first ($2000A_1/F_2$) and second ($3000A_1/F_2$) stretching vibrational overtones of monoisotopic deuterated stannane, $^{120}\text{SnD}_4$, were measured using a Bruker 120 HR interferometer. The symmetric top K structure of a prolate symmetric rotor was observed in the second stretching vibrational overtone, which indicates that localization of vibration has occurred and the dynamic symmetry of the molecule has changed. Rotational analyses of the spectra were performed, and the local mode relations obtained confirm that vibrational energy localization takes place in the second stretching vibrational overtone of deuterated stannane. The results indicate a surprisingly similar behavior of deuterated stannane and normal stannane. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-9606(98)01322-1]

I. INTRODUCTION

The high resolution spectra of the fundamental¹ and the first,² second,³ fifth, sixth, and seventh^{4,5} Sn-H stretching vibrational overtones of stannane in the form of a monoisotopic sample, $^{116}\text{SnH}_4$, have been analyzed rotationally. It has been found experimentally that if the stretching states are excited by several quanta, localization of vibrational energy in isolated bond oscillators takes place, and one bond gets longer.³⁻⁵ Thus the dynamic symmetry of the molecule changes from that of a spherical top to a prolate symmetric top. This has already been shown to take place in the second Sn-H stretching overtone³ with three quanta of vibrational energy localized in one bond.

The purpose of this study is to find out what happens if the light hydrogen atoms are replaced by the twice as heavy deuterium atoms: Will the vibrational localization still take place and if so, in which overtone? (See Fig. 1.) In order to investigate this aspect high resolution Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the Sn-D stretching fundamental ($1000A_1/F_2$) as well as of the first ($2000A_1/F_2$) and second ($3000A_1/F_2$) Sn-D stretching overtones of $^{120}\text{SnD}_4$ were measured and rotationally analyzed. As tin possesses ten isotopes, the use of a monoisotopic sample greatly simplifies the spectra and enhances the signal strength. Similar studies have been performed in other spherical top molecules such as SiD_4 ,^{6,7} SiH_4 ,^{6,8,9} and GeH_4 ,^{10,11} where the central atom is lighter than in stannane. In SiD_4 , which is the only deuterated spherical top molecule rotationally analyzed, both the $1000F_2$ and $2000F_2$ bands were observed but the corresponding A_1 bands were not found.⁷ This indicates that in

SiD_4 , interactions between the rotational states of the upper vibrational states of the A_1 and F_2 bands are weak. No evidence of the vibrational localization was found. In SnD_4 the A_1 and F_2 stretching fundamentals are close to each other and therefore this molecule might differ from SiD_4 . As far as we know this work is the first high resolution spectroscopic investigation of SnD_4 . Only low resolution IR studies of the SnD_4 fundamentals have been performed earlier.^{12,13}

II. EXPERIMENT

$^{120}\text{SnD}_4$ was prepared in a two-step synthesis from ^{120}Sn (Rohstoffimport; 99.6% ^{120}Sn). Tin was first allowed to react with Br_2 in diglyme. In the second step, this solution of $^{120}\text{SnBr}_4$ was dropwise added at -60°C to a slurry of LiAlD_4 in diglyme. The reaction was performed in a standard vacuum line and a pressure of 3500–14 000 Pa was maintained. $^{120}\text{SnD}_4$ was passed through a -110°C trap, collected in a -196°C trap, and purified by fractional condensation *in vacuo*. The total yield was 58%.

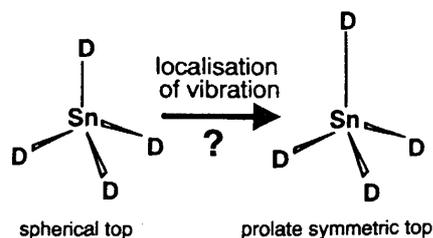


FIG. 1. The change of the dynamic symmetry of $^{120}\text{SnD}_4$ in the case of localization of vibration in stretching overtones.

^{a)}Permanent address: Laboratory of Physical Chemistry, P.O. Box 55 (A. I. Virtasen aukio 1), FIN-00014 University of Helsinki, Helsinki, Finland.

High Resolution FTIR Study of the ν_5 Bands of HSiD_3 and $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$

Hans Bürger,* Wolfgang Jerzembeck,* Helmut Ruland,* and Lauri Halonen†

*FB 9, Anorganische Chemie, Universität-GH, D-42097 Wuppertal, Germany; and †Laboratory of Physical Chemistry, P.O. Box 55 (A.I. Virtasen aukio 1), FIN-00014, University of Helsinki, Finland

Received June 20, 1997; in revised form December 24, 1997

High resolution Fourier Transform spectra of HSiD_3 and monoisotopic $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ have been recorded in the region of the ν_5 fundamental at 850.68 and 646.90 cm^{-1} with a resolution of 3.3 and $2.8 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, respectively. About 2000 rovibrational transitions of each species have been assigned and fitted to two different reductions of the effective Hamiltonian, with $\sigma(\text{Fit}) = 1.2 \times 10^{-4}$ (HSiD_3) and $1.4 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ($\text{H}^{120}\text{SnD}_3$). The two sets of parameters were shown to be equivalent, and relations between parameters belonging to different reductions are perfectly fulfilled. Furthermore the ground state constants C_0 and D_{K0} have been determined for the first time. For consistency the previously measured data belonging to the ν_5 band of $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ have been refitted, $\sigma(\text{Fit}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, on the basis of improved ground state parameters including the h'_3 term accounting for the splitting of the $K = 3$ level. © 1998 Academic Press

1. INTRODUCTION

The infrared spectra of partly deuterated derivatives of the hydrides MH_4 , $M = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge},$ and Sn , have been given less attention in the past than those of their tetrahedral parent molecules MH_4 and MD_4 . A particularly interesting aspect of the HMD_3 and other C_{3v} molecules is the vibrational energy structure at high excitation of the M -H stretching motion (1) and the associated rotational structure when the vibrational levels approach the local mode limit (2). It is therefore understandable that in particular for the heavier HMD_3 species, $M = \text{Si}, \text{Ge},$ and Sn , the M -H stretching and overtone bands in the IR and in the visible spectra have recently been of primary interest. Both medium to low and (essentially Doppler-limited) high resolution techniques have been employed. Studies of the bands $\Delta v(\text{SiH}) = 1$ (3, 4), 2 (5), 7, 8, and 9 (6) of HSiD_3 , $\Delta v(\text{GeH}) = 1$ (7), 6, 7, and 8 of HGeD_3 (8), and $\Delta v(\text{SnH}) = 1$ (9) of HSnD_3 have been undertaken.

The drawback of these studies is the coarse picture of the energy levels that they usually provided. This is due to insufficient resolution to observe perturbations when several Ge and Sn isotopes in natural abundance were present. In other cases perturbations were detected, e.g., for the $\Delta v = 6, 7,$ and 8 bands of monoisotopic $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$, but could not be completely interpreted (8). Studies of ν_1 of HSiD_3 (10), $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ (11), and $\text{H}^{120}\text{SnD}_3$ (10) using high resolution Doppler-limited spectra indeed revealed severe perturbations by unknown perturbers. A detailed analysis of these perturbations has to be based on a sound knowledge of the lower-lying fundamentals.

Systematic studies of HCD_3 between 1000 and 18000

cm^{-1} , in particular by Lewerenz and Quack (12) [see also Ref. (13)], have shown how excitation of ν_5 (C-H bending) quanta takes part in the energy level structure of the C-H stretching overtones, and a tridiagonal Fermi resonance Hamiltonian has been developed to account for the observations (12). At a first glance this behavior seems to be specific for HCD_3 , both due to the increase of the effective energy difference ($\nu_1 - 2 \times \nu_5$), 405 cm^{-1} ($M = \text{C}$), 486 cm^{-1} ($M = \text{Si}$), 525 cm^{-1} ($M = \text{Ge}$), and 612 cm^{-1} ($M = \text{Sn}$) and due to the expected concomitant decrease of the interaction term W_{155} : both effects reduce the extent of anharmonic perturbations going from $M = \text{C}$ to Sn .

The ν_5 (e) energy levels of the HMD_3 species are located at 1292.5 cm^{-1} ($M = {}^{12}\text{C}$), 850.7 cm^{-1} ($M = {}^{28}\text{Si}$), 792.5 cm^{-1} ($M = {}^{70}\text{Ge}$), and 646.9 cm^{-1} ($M = {}^{120}\text{Sn}$). They are fairly separated from the lower-lying ν_3 (a_1) and ν_6 (e) levels and well isolated from the other fundamentals and from overtone and combination levels. The ν_5 bands of HCD_3 (14) and $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ (11) have already been studied in detail, and strong, $(\Delta k - \Delta l) = \pm 3$ (i.e., $\Delta l = \pm 2, \Delta k = 1/\Delta l = 0, \Delta k = \pm 3$), interactions were found. Previous studies of the ν_5 fundamental of HSiD_3 at low (15) and at medium resolution (4) did not consider such interactions, which enable, even without observation of any forbidden but perturbation-allowed line, the determination of the axial rotational constant C_0 and possibly of D_{K0} .

Recently we have shown that ν_5 of $\text{H}^{70}\text{GeD}_3$ is a favorable example to verify the concept of unitary equivalent sets of parameters. It was therefore desirable to test this theoretical approach (16) also with the ν_5 bands of HSiD_3 and HSnD_3 .

In the course of the present investigation we realized that the ground state $K = 3$ levels were split owing to $\Delta K =$

Analysis of the Rotational Spectra of SiH₃CN and Its Isotopomers: Experimental and *Ab Initio* Determinations of the Dipole Moment and the Structure

D. Priem,* J. Cosléou,† J. Demaison,† I. Merke,* W. Stahl,* W. Jerzembek,‡ and H. Bürger‡

*Institut für Physikalische Chemie, RWTH, Templergraben 59, D-52056 Aachen, Germany; †Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, URA CNRS 249, Université de Lille 1, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; and ‡FB9, Anorganische Chemie, Universität-GH Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany

Received February 26, 1998; in revised form April 28, 1998

The ground state rotational spectra of SiH₃CN and its ²⁹Si, ³⁰Si, ¹³C, ¹⁵N, *d*₁, *d*₂, and *d*₃ isotopic species have been measured by Fourier transform microwave spectroscopy and by millimeterwave spectroscopy. Accurate rotational, centrifugal distortion, and ¹⁴N and D nuclear quadrupole coupling constants have been derived. The dipole moment of the parent species has also been measured, $\mu = 3.4400(42)$ D. The structure, force field, dipole moment, and nuclear quadrupole coupling constants have been calculated *ab initio* at the SCF, MP2, and B3LYP levels using triple zeta polarized basis sets. The experimental *r*₀, *r*_s, and *r*_c structures have been determined. An approximate equilibrium structure has been obtained by combining the experimental results and the *ab initio* calculations: *r*_c(C≡N) = 1.159 Å, *r*_c(Si–C) = 1.848 Å, *r*_c(Si–H) = 1.470 Å, and $\angle(\text{HSiC}) = 107.4^\circ$. © 1998 Academic Press

1. INTRODUCTION

The average structure (*r*_c) of silyl cyanide, SiH₃CN, was determined by Blair *et al.* (1) by combining the results of electron diffraction and microwave spectroscopy. This gas-phase structure was compared to the structures obtained in solution in a nematic liquid crystal by nuclear magnetic resonance spectroscopy and in the crystalline phase by X-ray crystallography. However, the correlation between isolated SiH stretching frequency and SiH bond length (2) indicates that the experimental *r*_c(SiH) value is likely to be too large by about 0.015 Å, even taking into account the reassignment of the stretching frequency (3). The inaccuracy of the SiH bond length has been recently confirmed by an *ab initio* study of silyl halides (4). In fact, a careful inspection of the data used by Blair *et al.* (1) leads to the conclusion that the problem probably originates in inaccurate rotational constants. It is indeed well established that to accurately determine the XH bond length in a C_{3v} H₃XY molecule, it is necessary to use the axial rotational constant, *A*_a (5), but Blair *et al.* (1) had at their disposal only *A*_a(SiHD₂CN) which was derived from the analysis of the perpendicular fundamental SiH stretching band (2) and which was probably inaccurate.

Very few microwave studies have been devoted to SiH₃CN. In the first analysis by Sheridan and Turner (*J* = 1 ← 0 transitions) (6) and by Muller and Bracken (*J* = 2 ← 1 and *J* = 3 ← 2 transitions) (7), the rotational constant *B*₀ and an approximate effective (*r*₀) structure were derived. The next and last study was undertaken in 1975 by Careless and Kroto (8). They observed the spectra of the ground and low-lying excited

vibrational states of SiH₃CN and its isotopomers with C_{3v} symmetry between 9 and 40 GHz. The low-resolution infrared spectrum has been analyzed several times, and the harmonic force field has been determined (1, 9). SiH₃CN has been subject of few *ab initio* calculations, most of them neglecting the electron correlation and using modest basis sizes. One of the most recent papers (10) reports a HF/6-31G** structure.

The aim of the present work is to extend the knowledge of the rotational spectrum of the vibrational ground state to the submillimeter range in order to obtain accurate rotational and centrifugal distortion constants from which an experimental structure is derived. These parameters will be also used for an ongoing study of high-resolution infrared spectra. Moreover frequency measurements of nuclear hyperfine components are followed by the first determination of the dipole moment of SiH₃CN.

2. AB INITIO CALCULATIONS

The structure, the harmonic force field, the electric dipole moment, and the ¹⁴N and D nuclear quadrupole coupling constants of SiH₃CN were first calculated *ab initio*. The calculations were performed using the GAUSSIAN 94 program (11). Different basis sets with different levels of polarization functions as given in the GAUSSIAN 94 program were used. The calculations were carried out at the Hartree–Fock self-consistent field (SCF) level of theory (12) and at the correlated levels of second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2) (13). In the MP2 calculations the frozen core approximation was used. Density functional theory with the hybrid functional B3LYP (Becke's three parameter

**FAR INFRARED SPECTRUM AND SPECTROSCOPIC
PARAMETERS OF SbD₃ IN THE GROUND STATE**

L. FUSINA, G. DI LONARDO, *Dipartimento di Chimica Fisica
e Inorganica, Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, I-40136
Bologna, Italy* ;

H. BÜRGER, W. JERZEMBECK, *Anorganische Chemie, FB 9,
Universität-Gesamthochschule, D-42097 Wuppertal, Germany.*

The rotation spectrum of deuterated stibine, SbD₃, in the ground vibrational state was recorded in the region between 20 and 100 cm⁻¹ at a resolution (1 / maximum optical path difference) of 0.0023 cm⁻¹. $\Delta J = +1$, $\Delta K = 0$ transitions were measured and assigned with $6 \leq J'' \leq 29$ and $0 \leq K \leq 27$ for both ¹²¹Sb and ¹²³Sb isotopomers.

The data of each molecule were analyzed together with the $J = 0, 1$ rotational transitions reported in the literature ¹, and ground state combination differences from the analysis of the high resolution spectra of the stretching fundamental bands. The theoretical models adopted for the analysis included $\Delta k = \pm 3$ or $\Delta k = \pm 6$ interaction terms and correspond to two different reductions of the rotational Hamiltonian.

1. P. Helminger, E. L. Beeson Jr., and W. Gordy, *Phys. Rev A*, **3**, 122 (1971).

"The 15th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy", Poster N22, Prag, 1998.

The Coriolis-Coupled States $\nu_7 = 1$ and $\nu_9 = 1$ of *trans*-HCOOD and *trans*-DCOOD

O. I. Baskakov* H. Bürger,† and W. Jerzembeck†

*Faculty of Quantum Radiophysics, Kharkov State University, Svobody Sq. 4, 310077 Kharkov, Ukraine;
and †Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-GH, D-42097 Wuppertal, Germany

Received April 6, 1998; in revised form July 20, 1998

The Fourier transform gas-phase infrared spectra of the two lowest Coriolis-perturbed ν_7 and ν_9 bands of deuterated formic acid HCOOD and DCOOD have been measured with a resolution of ca. 0.003 cm^{-1} . Combined analysis of the assigned IR transitions and all the available rotational data have allowed the determination of the band centers, rotational and centrifugal distortion parameters, and Coriolis coupling terms. Standard deviations of the IR transitions are 0.000246 cm^{-1} for HCOOD and 0.000209 cm^{-1} for DCOOD. Determined band centers are $\nu_0(\nu_7) = 558.2723 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_0(\nu_9) = 508.1321 \text{ cm}^{-1}$ for HCOOD and $\nu_0(\nu_7) = 554.4397 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_0(\nu_9) = 492.2254 \text{ cm}^{-1}$ for DCOOD. © 1999 Academic Press

I. INTRODUCTION

Formic acid, HCOOH, is a small, five-atom planar molecule. It is among the most abundant pollutants in the atmosphere and in wet precipitates, and it is continuously monitored in both urban and remote areas of the world (1, 2). It has also been observed in the upper troposphere (3). Its occurrence in interstellar molecular clouds has been established before 1991 by observation of 27 rotational transitions of HCOOH, 2 of HCOOD, 1 of H¹³COOH, and probably 1 of DCOOH (4). HCOOH is among the 37 most important atmospheric gases whose IR absorption lines are listed in the HITRAN database.

Moreover, HCOOH and four of its isotopic varieties, which include HCOOD and DCOOD, are capable of efficiently emitting submillimeter-wave radiation when pumped by a CO₂ laser (5, 6).

In the ground electronic state two stable rotamers, *trans* and *cis*, are presented. The energy of the *cis* species is $1365 (30 \text{ cm}^{-1})$ higher than that of the *trans* (7, 8). At room temperature the ratio *trans*:*cis* is 726. Therefore, the overwhelming majority of previous rotational and vibrational spectroscopic investigations has been devoted to the *trans* species. So is the present study, and in the following the formula HCOOH (other isotopomers in correspondence) and the name "formic acid" refer only to the *trans* form.

Rotational and vibrational spectra of formic acid and its isotopic varieties have been studied at different levels of completeness. HCOOH and the deuterated, ¹³C and ¹⁸O labeled isotopomers have been repeatedly investigated in the microwave, millimeter-wave, and submillimeter-wave regions both in their ground states [9–16, see Ref. (17) for work done before 1980], and in low-lying vibrationally excited states (12, 14, 18, 19).

Infrared spectra have been recorded both at low and at high

resolution. The most comprehensive purely vibrational study is that of Redington (20) who measured the wavenumbers of all fundamentals of as many as 24 different formic acid isotopomers isolated in a Ne matrix, and the harmonic potential function has been calculated.

H¹²COOH and H¹³COOH were investigated in the gas phase at low and at medium resolution (0.03 cm^{-1}) in the 500–5000 cm^{-1} region (21). No individual lines were resolved in that study but approximate band centers have been deduced.

The FT spectrum of the ν_5 band of DCOOH has been measured with the resolution 0.004 cm^{-1} in the recent paper by Goh *et al.* (22). The unperturbed transitions were used to calculate the band center and Watson's parameters.

Truly state-resolved high-resolution spectra of the ν_3 band [$\nu(\text{C}=\text{O})$ near 1770 cm^{-1}] of HCOOH (23) and HCOOD (24) were obtained by combining sub-Doppler CO laser Stark spectra with FT measurements obtained at a resolution of $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Rovibrational analysis that included Coriolis perturbations by $\nu_5 + \nu_9$ and $\nu_6 + \nu_9$ for HCOOH (23) and $\nu_6 + \nu_7$ and $\nu_5 + \nu_9$ for HCOOD, respectively (24), have been performed. Furthermore the Coriolis-coupled pair ν_6 and ν_8 of HCOOH falling into the wavenumber domain of the CO₂ laser has been studied by saturation techniques using an offset-locked CO₂ waveguide laser (25) and laser-radiofrequency double resonance spectroscopy (26). The extracted very accurate data were later combined with FT measurements (resolution 0.01 cm^{-1}) spanning the full absorption band and supplemented by diode laser spectra (resolution $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) of the $\nu_8 Q$ branch. Parameters of the $\nu_6 = 1$ and $\nu_8 = 1$ states and the Coriolis coupling coefficient $\xi_{6,8}^a$ were determined (27).

The study that is most closely related to the present work is that by Deroche *et al.* who investigated the ν_7 and ν_9 bands of HCOOH by FT spectroscopy (28). Although the resolving

