

Mikrowellenspektren schwingungsangeregter Zustände und allgemeines Valenzkraftfeld von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$

R. Hamm

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **33a**, 571–580 (1978); eingegangen am 2. März 1978

Microwave Spectra of Some Vibrational Excited States of $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$

The microwave spectra of some vibrational excited states of CSFCl were measured with a conventional Stark modulation spectrometer. As the spectra of the upper two stretching vibrations could not be found for lack of intensity, the equilibrium structure which had been estimated using Kuchitsu's procedure could not yet be determined. Nevertheless a general internal force field of CSFCl was obtained, using the inertial defects of the measured excited states in the fit program NCA in addition to vibration frequencies and centrifugal distortion constants. Moreover, from the determined anharmonic part of the rotation vibration interaction constants, linear relations between some cubic force constants were established.

Einleitung

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur r_e eines Moleküls aus Mikrowellendaten allein, benötigt man die Gleichgewichtsrotationskonstanten einer hinreichenden Anzahl von Molekülisotopen und somit die α_s -Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten aller Normalschwingungen. Aussicht auf Erfolg besteht dann, wenn die Anzahl zu bestimmender Strukturparameter klein ist und wenn alle Normalschwingungen so niederfrequent sind, daß die thermische Besetzung nicht zu ungünstig wird. Sonst werden die Linienintensitäten zu schwach, vor allem dann, wenn die Häufigkeit einer zu messenden Isotopenspezies gering und die Substanz nicht angereichert ist. Bis heute ist die Gleichgewichtsstruktur nur für wenige mehratomige Moleküle bestimmt worden [1].

In einer früheren Arbeit [2] wurde für CSFCl die harmonisch korrigierte sogenannte r_z -Struktur und eine nach der Prozedur von Kuchitsu abgeschätzte Gleichgewichtsstruktur r_e angegeben. Wegen der Planarität von CSFCl benötigt man zur Bestimmung der fünf erforderlichen Strukturparameter die Kenntnis der Gleichgewichts-Rotationskonstanten von mindestens drei Molekülisotopen. Nun sind zwar die Spektren des Grundzustandes intensiv und leicht meßbar, die CF- und die CS-Schwingung ist aber bereits zu hochfrequent, so daß die Spektren dieser angeregten Zustände mit dem Stark-Modulationsspektrometer nicht mehr beobachtet werden konnten. Aus den gemessenen Mikrowellen-

spektren der vier niedrigen Normalschwingungen lassen sich jedoch einige wertvolle Informationen gewinnen. Die ermittelten Trägheitsdefekte können zur Bestimmung eines vollständigen harmonischen Kraftfeldes [3] herangezogen werden, und die gemessenen Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten enthalten Informationen über die kubischen Kraftkonstanten [3]. An anderer Stelle [4] wurde über die sextischen Zentrifugalverzerungskonstanten berichtet, die weitere Informationen über die kubischen Kraftkonstanten liefern. Eine dritte Informationsquelle über das anharmonische Kraftfeld stellen die Anharmonizitätskonstanten dar, die aus Infrarot-Messungen gewinnbar sind [5]. In der Abbildung 1 sind die sechs Normalschwingungen von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ dargestellt. Die Auslenkungen sind im Verhältnis zur Struktur dreifach überhöht gezeichnet.

Messung und Zuordnung

Für die Herstellung der Substanz CSFCl ist an dieser Stelle Herrn A. Haas, Ruhr-Universität Bochum, zu danken. Wie aus Infrarot-Messungen [5] hervorgeht, ist die Substanz sehr rein im Vergleich zu jener, die von Subramanian und Moule [6] benutzt wurde. Sie enthielt nur geringe Spuren von CO_2 , CS_2 und COS .

Zur Messung wurde ein Stark-Modulations-Spektrometer herkömmlicher Art verwendet. Um mit den Linienintensitäten des Grundzustandes vergleichen zu können, wurde wie dort bei 223 K und 10^{-2} Torr gemessen.

Das Intensitätsverhältnis der Spektren von schwingungsangeregten Zuständen zum Grund-

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Hamm, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen 1.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$T_1 = 223 \text{ K}$			$T_2 = 273 \text{ K}$		
	$100 \frac{N_1}{N_0}$	$100 \frac{N_2}{N_0}$	$100 \frac{N_3}{N_0}$	$100 \frac{N_1}{N_0}$	$100 \frac{N_2}{N_0}$	$100 \frac{N_3}{N_0}$
322.6	12.5%	1.6%	0.2%	18.3%	3.3%	0.6%
427.1	6.4%	0.4%	0.03%	10.5%	1.1%	0.1%
539.8	3.1%	0.1%	—	5.8%	0.3%	0.02%
611.9	1.9%	0.04%	—	4.0%	0.2%	0.01%
1014.7	0.14%	—	—	0.48%	—	—
1257.7	0.03%	—	—	0.13%	—	—

Tabelle 1. Relative Besetzung schwingungsangeregter Zustände, bezogen auf den Grundzustand von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$.

zustand ist in Tab. 1 für zwei Temperaturen $T_1 = 223 \text{ K}$ und $T_2 = 273 \text{ K}$ dargestellt. Die Messung des Mikrowellenspektrums [5] des seltenen Molekülisotops $^{13}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ hat gezeigt, daß ein Besetzungsverhältnis von 1% ausreicht, um das Spektrum eines schwingungsangeregten Zustands finden zu können. In der Tat konnten die Spektren der vier niederfrequenten Normalschwingungen, das sind die beiden Biegeschwingungen, die Schwingung aus der Ebene heraus und die C-Cl-Streckschwingung, gemessen werden. Von der niedrigsten Schwingung, der S-C-Cl-Deformationsschwingung,

wurde auch der zweite angeregte Zustand gemessen. Die beobachteten Intensitäten stimmten mit den berechneten der Tabelle 1 überein. Wenn gleich die Genauigkeit nicht ausreicht, um die Wellenzahlen der Schwingungen aus den Intensitätsverhältnissen zu ermitteln, so wird doch die Abschätzung [6] der Wellenzahl der out-of-plane Schwingung zu rund 540 cm^{-1} durch die beobachteten Intensitäten gestützt.

Da bei planaren Molekülen die anharmonischen Schwingungskorrekturen im Trägheitsdefekt herausfallen [3], sollten die aus dem harmonischen Kraftfeld berechneten Trägheitsdefekte, wenn man einen elektronischen Anteil und einen zentrifugalen Anteil hinzurechnet, mit dem experimentellen Wert übereinstimmen. Umgekehrt kann das harmonische Kraftfeld an gemessene, um die genannten Anteile korrigierte Trägheitsdefekte angepaßt werden. Die experimentellen Werte und ihre Wiedergabe mit dem angepaßten Kraftfeld sind in der zweiten und dritten Zeile von Tab. 2 aufgeführt. In der ersten Zeile dieser Tabelle stehen Werte, die in einer Normalkoordinatenanalyse mit einem vorläufigen Kraftfeld berechnet worden waren. Sie dienen als Zuordnungshilfe der Spektren zu den Normalschwingungen. Eine Verwechslung bei ähnlichen Intensitätsverhältnissen war dadurch völlig ausgeschlossen.

Das vorläufige Kraftfeld war in einem ersten Versuch [7] durch Berechnung von neun Urey-Bradley-Kraftkonstanten aus fünf Schwingungsfrequenzen und vier Zentrifugalverzerrungskonstanten ermittelt worden.

Für die Zuordnung der einzelnen Rotationslinien jedes Spektrums zu den Quantenzahlen diene neben dem Stark-Effekt-Verhalten die Quadrupolaufspaltung, die sich gegenüber dem Grundzustand kaum verändert. Über den Quadrupoltensor ist schon früher berichtet worden [7].

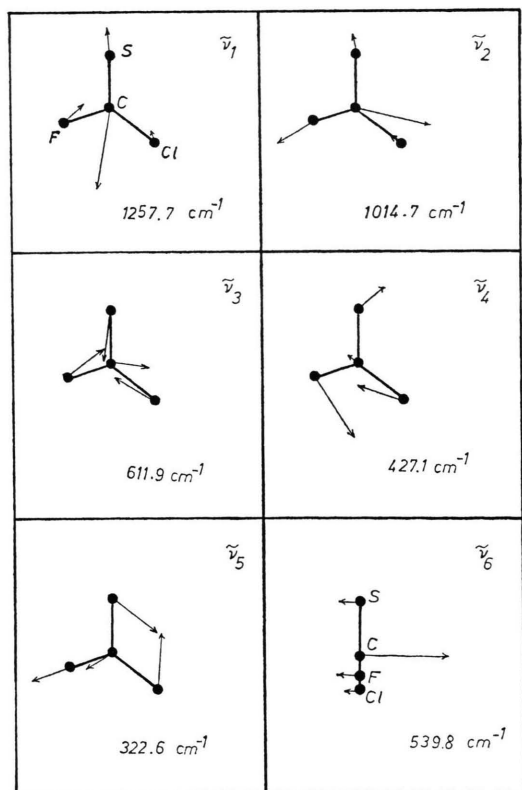


Abb. 1. Normalschwingungen von CSFCl (l -Matrix).

Tabelle 2. Berechnete und gemessene Trägheitsdefekte in $\text{u} \cdot \text{\AA}^2$ einiger schwingungsangeregter Zustände und des Grundzustandes von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ ($\Delta = \Delta_{\text{vib}} + \Delta_{\text{cent}} + \Delta_{\text{elec}}$).

	S—C—Cl $v_5=1$	S—C—Cl $v_5=2$	S—C—F $v_4=1$	C—Cl $v_3=1$	o.o.p. $v_6=1$	g.s. $v=0$
Δ_{calc}^*	0,9558	1,6617	0,0539	0,3727	−0,0404	0,2499
Δ_{exp}	0,9461 (14)	1,6381 (12)	0,0650 (9)	0,3716 (8)	−0,0351 (11)	0,2499 (3)
$\Delta_{\text{calc}}^{**}$	0,9438	1,6382	0,0622	0,3706	−0,0360	0,2493

* aus einem vorläufigen Kraftfeld.

** aus dem angepaßten Kraftfeld (Tab. 10).

Meßergebnisse

In den Tabellen 3—7 sind die Schwerpunktsfrequenzen der gemessenen Übergänge der Rotationspektren angegeben. Die Standardabweichungen der Anpassung liegen zwischen 19 kHz und 47 kHz. Die Abb. 2 zeigt als Beispiel den Rotationsübergang $5_{24} \rightarrow 6_{25}$.

Die resultierenden Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten sind in der Tab. 8 zusammengefaßt. Infolge der durch geringere

Intensität erniedrigten Meßgenauigkeit und der geringeren Anzahl gemessener Linien sind sie ungenauer als jene des Grundzustandes. Die einfachen Standardfehler sind in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalen unter die Parameter geschrieben. Die Tab. 8 enthält ferner die α_s -Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten. Diese sind durch Formel (1) definiert und wurden nach Formel (3) ermittelt:

$$B_v \alpha = B_e \alpha - \sum_s (v_s + \frac{1}{2}) \alpha_s \alpha + \dots, \quad (1)$$

Tabelle 3. Mikrowellenspektrum des ersten angeregten Zustandes der S-C-Cl-Deformationsschwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$; gemessene und mit dem angepaßten Satz von Parametern berechnete Schwerpunktsfrequenzen in GHz (Standardabweichung: $\sigma = 38$ kHz).

N	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{gem.}}$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	4	0	4	5	0	5	26,704339	26,704326	0,000013
2	4	1	3	5	1	4	30,907922	30,907920	0,000002
3	4	2	3	5	2	4	28,809204	28,809154	0,000050
4	5	0	5	6	0	6	31,394518	31,394536	−0,000018
5	5	1	4	6	1	5	36,438713	36,438784	−0,000071
6	5	0	5	6	1	6	31,916368	31,916329	0,000039
7	5	1	5	6	1	6	30,945046	30,945018	0,000028
8	5	2	3	6	2	4	37,846713	37,846764	−0,000051
9	5	2	4	6	2	5	34,289072	34,289096	−0,000024
10	5	3	2	6	3	3	36,281136	36,281138	−0,000002
11	5	2	5	6	3	4	27,902766	27,902799	−0,000033
12	6	0	6	7	0	7	36,087282	36,087272	0,000010
13	6	1	6	7	0	7	35,565432	35,565436	−0,000004
14	6	0	6	7	1	7	36,353478	36,353454	0,000024
15	6	1	6	7	1	7	35,831628	35,831619	0,000009
16	10	1	9	10	2	8	31,674623	31,674612	0,000011
17	10	2	8	10	3	7	21,661299	21,661344	−0,000045
18	11	1	10	11	2	9	37,681685	37,681691	−0,000006
19	12	2	10	12	3	9	29,936037	29,935971	0,000066
20	13	4	9	13	5	8	34,684894	34,684904	−0,000010
21	14	4	10	14	5	9	32,402563	32,402507	0,000056
22	15	3	12	15	4	11	33,555006	33,555021	−0,000015
23	15	4	11	15	5	10	31,132621	31,132619	0,000002
24	16	4	12	16	5	11	31,334378	31,334375	0,000003
25	17	4	13	17	5	12	33,277971	33,277926	0,000045
26	18	4	14	18	5	13	37,023426	37,023443	−0,000017
27	18	5	13	18	6	12	37,536289	37,536325	−0,000036
28	19	5	14	19	6	13	36,698162	36,698140	0,000022
29	20	5	15	20	6	14	37,644381	37,644409	−0,000028

Tabelle 4. Mikrowellenspektrum des zweiten angeregten Zustandes der S-C-Cl-Deformationsschwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$; gemessene und mit dem angepaßten Satz von Parametern berechnete Schwerpunktsfrequenzen in GHz (Standardabweichung: $\sigma = 35$ kHz).

N	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{gem.}}$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	4	0	4	5	0	5	26,660522	26,660502	0,000020
2	4	1	3	5	1	4	30,892846	30,892871	-0,000025
3	4	1	4	5	1	5	25,950014	25,950020	-0,000006
4	4	2	2	5	2	3	31,250970	31,250959	0,000011
5	5	0	5	6	0	6	31,338233	31,338299	-0,000066
6	5	0	5	6	1	6	31,859070	31,859025	0,000045
7	5	1	5	6	0	6	30,367470	30,367475	-0,000005
8	5	1	4	6	1	5	36,414294	36,414243	0,000051
9	5	1	5	6	1	6	30,888307	30,888332	-0,000025
10	6	0	6	7	0	7	36,018991	36,018998	-0,000007
11	6	1	6	7	0	7	35,498154	35,498186	-0,000032
12	6	2	5	7	2	6	39,590091	39,590052	0,000039
13	10	1	9	10	2	8	31,879808	31,879857	-0,000049
14	11	1	10	11	2	9	37,919461	37,919464	-0,000003
15	11	2	9	11	3	8	25,278639	25,278648	-0,000009
16	12	2	10	12	3	9	30,139747	30,139743	0,000004
17	13	3	10	13	4	9	26,509964	26,509965	-0,000001
18	13	4	9	13	5	8	34,770968	34,770990	-0,000022
19	14	3	11	14	4	10	29,345999	29,345992	0,000007
20	14	4	10	14	5	9	32,490161	32,490133	0,000028
21	15	3	12	15	4	11	33,787601	33,787533	0,000068
22	15	4	11	15	5	10	31,238645	31,238647	-0,000002
23	16	4	12	16	5	11	31,475956	31,475960	-0,000004
24	17	4	13	17	5	12	33,470157	33,470142	0,000015
25	17	5	12	17	6	11	39,853247	39,853230	0,000017
26	18	4	14	18	5	13	37,276695	37,276722	-0,000027
27	18	5	13	18	6	12	37,639643	37,639672	-0,000029
28	19	5	14	19	6	13	36,837697	36,837670	0,000027
29	20	5	15	20	6	14	37,839067	37,839095	-0,000028

Tabelle 5. Mikrowellenspektrum des ersten angeregten Zustandes der S-C-F-Deformationsschwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$; gemessene und mit dem angepaßten Satz von Parametern berechnete Schwerpunktsfrequenzen in GHz (Standardabweichung: $\sigma = 25$ kHz).

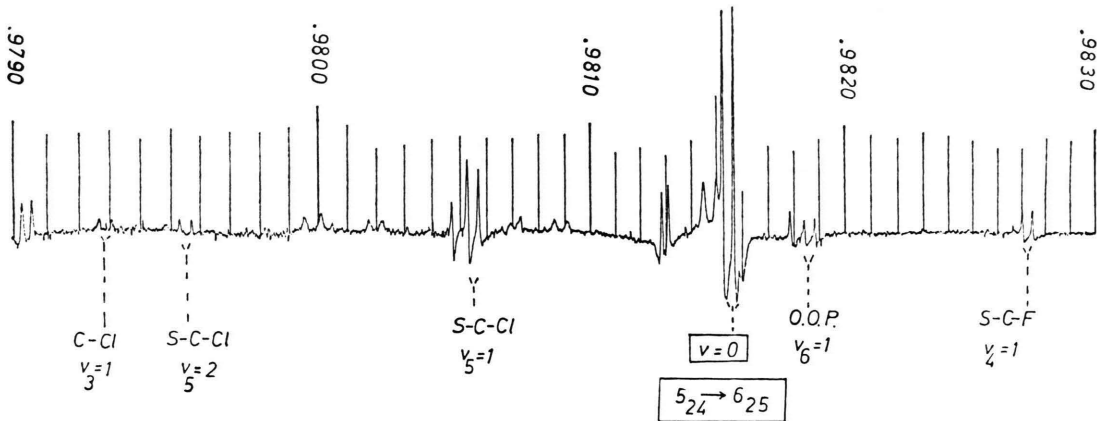
N	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{gem.}}$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	4	1	3	5	1	4	30,957912	30,957914	-0,000002
2	4	1	4	5	1	5	26,073706	26,073639	0,000067
3	4	2	3	5	2	4	28,871700	28,871736	-0,000036
4	5	1	4	6	1	5	36,501297	36,501317	-0,000020
5	5	1	5	6	1	6	31,039864	31,039857	0,000007
6	5	2	3	6	2	4	37,904910	37,904869	0,000041
7	5	2	4	6	2	5	34,365247	34,365278	-0,000031
8	5	3	2	6	3	3	36,349119	36,349119	-0,000040
9	6	0	6	7	0	7	36,196973	36,196949	0,000024
10	6	1	6	7	0	7	35,680095	35,680111	-0,000016
11	6	0	6	7	1	7	36,460464	36,460455	0,000009
12	10	3	7	10	4	6	26,754890	26,754890	-0,000000
13	11	1	10	11	2	9	37,468183	37,468175	0,000008
14	11	2	9	11	3	8	24,977449	24,977463	-0,000014
15	11	3	8	11	4	7	25,340858	25,340848	0,000010
16	12	2	10	12	3	9	29,773366	29,773358	0,000008
17	12	3	9	12	4	8	25,046733	25,046726	0,000007
18	13	3	10	13	4	9	26,210908	26,210906	0,000002
19	13	4	9	13	5	8	34,426483	34,426503	-0,000020
20	14	3	11	14	4	10	28,998928	28,998945	-0,000017
21	14	4	10	14	5	9	32,164523	32,164514	0,000009
22	15	3	12	15	4	11	33,374751	33,374744	0,000007
23	15	4	11	15	5	10	30,914131	30,914135	-0,000004
24	16	4	12	16	5	11	31,130772	31,130769	0,000003
25	17	4	13	17	5	12	33,081298	33,081293	0,000005
26	18	4	14	18	5	13	36,823090	36,823085	0,000005
27	18	5	13	18	6	12	37,261598	37,261597	0,000001
28	19	5	14	19	6	13	36,447592	36,447576	0,000016
29	20	5	15	20	6	14	37,411451	37,411470	-0,000019

Tabelle 6. Mikrowellenspektrum des ersten angeregten Zustandes der out-of-plane Schwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$; gemessene und mit dem angepaßten Satz von Parametern berechnete Schwerpunktsfrequenzen in GHz (Standardabweichung: $\sigma = 47$ kHz).

N	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{gem.}}$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	4	2	3	5	2	4	28,844911	28,844962	-0,000051
2	5	0	5	6	0	6	31,469403	31,469373	0,000030
3	5	0	5	6	1	6	31,991443	31,991432	0,000011
4	5	1	5	6	0	6	30,499209	30,499173	0,000036
5	5	1	4	6	1	5	36,469149	36,469075	0,000074
6	5	1	5	6	1	6	31,021249	31,021285	-0,000036
7	5	2	3	6	2	4	37,856262	37,856282	-0,000020
8	5	2	4	6	2	5	34,335110	34,335126	-0,000016
9	6	0	6	7	0	7	36,178327	36,178315	0,000012
10	6	0	6	7	1	7	36,445022	36,445064	-0,000042
11	10	1	9	10	2	8	31,390055	31,389991	0,000064
12	10	2	8	10	3	7	21,489454	21,489479	-0,000025
13	10	3	8	10	4	7	37,887933	37,887889	0,000044
14	11	1	10	11	2	9	37,350146	37,350133	0,000013
15	11	2	9	11	3	8	24,897993	24,898035	-0,000042
16	11	3	8	11	4	7	25,384715	25,384678	0,000037
17	12	2	10	12	3	9	29,656522	29,656500	0,000022
18	12	4	8	12	5	7	37,219752	37,219704	0,000048
19	13	3	10	13	4	9	26,178373	26,178450	-0,000077
20	13	4	9	13	5	8	34,527527	34,527580	-0,000053
21	14	3	11	14	4	10	28,914494	28,914518	-0,000024
22	14	4	10	14	5	9	32,247743	32,247779	-0,000036
23	15	3	12	15	4	11	33,237351	33,237365	-0,000014
24	15	4	11	15	5	10	30,959809	30,959866	-0,000057
25	16	3	13	16	4	12	38,877711	38,877767	-0,000056
26	16	4	12	16	5	11	31,121939	31,121882	0,000057
27	17	4	13	17	5	12	33,006075	33,006065	0,000010
28	18	4	14	18	5	13	36,677171	36,677171	0,0
29	18	5	13	18	6	12	37,355442	37,355450	-0,000008
30	19	5	14	19	6	13	36,478936	36,478941	-0,000005
31	20	5	15	20	6	14	37,362525	37,362460	0,000065

Tabelle 7. Mikrowellenspektrum des ersten angeregten Zustandes der C-Cl-Valenzschwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$; gemessene und mit dem angepaßten Satz von Parametern berechnete Schwerpunktsfrequenzen in GHz (Standardabweichung: $\sigma = 41$ kHz).

N	J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{gem.}}$	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{gem.}}$
1	3	0	3	4	0	4	21,903953	21,903909	0,000044
2	3	1	3	4	1	4	20,952111	20,952073	0,000038
3	4	0	4	5	0	5	26,694483	26,694462	0,000021
4	4	1	3	5	1	4	30,851296	30,851299	-0,000003
5	4	2	3	5	2	4	28,768157	28,768233	-0,000076
6	5	1	5	6	0	6	30,403407	30,403455	-0,000048
7	5	0	5	6	1	6	31,918540	31,918498	0,000042
8	5	2	3	6	2	4	37,753884	37,753872	0,000013
9	5	2	4	6	2	5	34,244906	34,244963	-0,000057
10	6	0	6	7	0	7	36,081526	36,081539	-0,000013
11	6	2	5	7	2	6	39,589001	39,588951	0,000050
12	10	1	9	10	2	8	31,359447	31,359434	0,000013
13	10	2	8	10	3	7	21,513585	21,513647	-0,000062
14	11	1	10	11	2	9	37,326972	37,326970	0,000002
15	11	2	9	11	3	8	24,882815	24,882816	-0,000001
16	11	3	8	11	4	7	25,539136	25,539116	0,000020
17	12	2	10	12	3	9	29,607772	29,607731	0,000041
18	13	2	11	13	3	10	35,357164	35,357174	-0,000010
19	13	3	10	13	4	9	26,232723	26,232710	0,000013
20	14	3	11	14	4	10	28,908469	28,908475	-0,000006
21	14	4	10	14	5	9	32,481610	32,481632	-0,000022
22	15	3	12	15	4	11	33,174910	33,174869	0,000041
23	15	4	11	15	5	10	31,138842	31,138811	0,000031
24	16	3	13	16	4	12	38,774165	38,774209	-0,000044
25	16	4	12	16	5	11	31,228156	31,228209	-0,000053
26	17	4	13	17	5	12	33,029282	33,029289	-0,000007
27	18	4	14	18	5	13	36,617501	36,617478	0,000023
28	18	5	13	18	6	12	37,624713	37,624705	0,000008
29	19	5	14	19	6	13	36,661277	36,661272	0,000005

Abb. 2. Rotationsübergang $5_{24} \rightarrow 6_{25}$ des Schwingungsgrundzustandes und einiger angeregter Zustände von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$.Tabelle 8. Rotationskonstanten [GHz] und Zentrifugalverzerrungskonstanten [kHz] einiger schwingungsangeregter Zustände von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$; Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungsparameter α in MHz.

	g.s. $v = 0$	C—Cl $v_3 = 1$	S—C—F $v_4 = 1$	S—C—Cl $v_5 = 1$	S—C—Cl $v_5 = 2$	o.o.p. $v_6 = 1$
<i>A</i>	7,984462 2	7,989756 9	7,973018 4	8,001594 10	8,018777 9	7,973878 12
<i>B</i>	3,437361 1	3,428370 4	3,441661 3	3,438451 5	3,439496 4	3,436888 7
<i>C</i>	2,400047 1	2,394754 4	2,403216 3	2,394201 4	2,388408 4	2,402108 7
α^a		−5,584	11,444	−17,132	−17,158	10,584
α^b		8,991	−4,300	−1,090	−1,068	0,473
α^c		5,293	−3,169	5,846	5,820	−2,061
Δ_J	0,6924 15	0,572 52	0,753 31	0,474 51	0,516 46	0,984 92
Δ_{JK}	−0,5933 58	−0,751 189	−0,520 74	−0,482 155	−0,345 122	−0,395 142
Δ_K	10,991 6	11,65 1,00	10,83 38	12,12 85	10,52 60	10,04 73
δ_J	0,2461 3	0,243 7	0,253 3	0,262 7	0,258 6	0,250 7
δ_K	1,676 4	1,79 12	1,51 6	1,60 12	1,71 10	1,61 12
<i>N</i>	76	29	28	29	29	31
σ [kHz]	29	41	19	38	35	47

$$B_0^\alpha = B_e^\alpha - \frac{1}{2} \sum_s \alpha_s^\alpha, \quad (2)$$

$$B_0^\alpha - B_{v_s}^\alpha = v_s \alpha_s^\alpha, \quad (3)$$

$\alpha = x, y, z.$

Formel (1) gibt die Verknüpfung von effektiven Rotationskonstanten und Gleichgewichts-Rotationskonstanten an. Analog gelten für Trägheitsmomente die Formeln (4) bis (6):

$$I_v^\alpha = I_e^\alpha + \sum_s (v_s + \frac{1}{2}) \varepsilon_s^\alpha + \dots, \quad (4)$$

$$I_0^\alpha = I_e^\alpha + \frac{1}{2} \sum_s \varepsilon_s^\alpha, \quad (5)$$

$$I_{v_s}^\alpha - I_0^\alpha = v_s \varepsilon_s^\alpha, \quad (6)$$

$\alpha = x, y, z.$

Die Umrechnung der durch Formel (4) definierten ε_s -Konstanten in die äquivalenten α_s -Konstanten geschieht durch Formel (7):

$$\varepsilon_s^\alpha = \frac{(I_e^\alpha)^2}{K} \alpha_s^\alpha = \frac{K}{(B_e^\alpha)^2} \alpha_s^\alpha. \quad (7)$$

Der Konversionsfaktor K wurde auf ^{12}C bezogen.

Die α_s -Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten sind in Tab. 9 aufgeführt. Für die

Tabelle 9. Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungsparameter ε [$u \cdot \text{\AA}^2$] einiger Normalschwingungen von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$.

	C—Cl $v_3 = 1$	S—C—F $v_4 = 1$	S—C—Cl $v_5 = 1$	o. o. p. $v_6 = 1$	
ε^a	−0,04194	0,09085	−0,13552	0,08401	
ε^b	0,38558	−0,18369	−0,04601	0,02023	gemessen
ε^c	0,46541	−0,27767	0,51415	−0,18067	
ε_h^a	−0,14676	−0,06175	−0,08427	0,15710	harmonischer
ε_h^b	−0,10618	−0,12471	−0,17652	0,12821	Anteil,
ε_h^c	−0,13165	−0,37355	0,43368	0,0	berechnet
$\varepsilon^a - \varepsilon_h^a$	0,10482	0,15260	−0,05125	−0,07309	anharmonischer
$\varepsilon^b - \varepsilon_h^b$	0,49176	−0,05898	0,13051	−0,10798	Anteil
$\varepsilon^c - \varepsilon_h^c$	0,59706	0,09588	0,08047	−0,18067	
$\frac{\varepsilon^a - \varepsilon_h^a}{\varepsilon_h^a}$	−0,71	−2,47	0,61	−0,47	
$\frac{\varepsilon^b - \varepsilon_h^b}{\varepsilon_h^b}$	−4,63	0,47	−0,74	−0,84	
$\frac{\varepsilon^c - \varepsilon_h^c}{\varepsilon_h^c}$	−4,54	−0,26	0,19	∞	

S—C—Cl-Biegeschwingung stimmen die Werte aus dem zweiten angeregten Zustand mit jenen aus dem ersten angeregten Zustand weitgehend überein. Die Unterschiede liegen in der Größenordnung der Ungenauigkeit. Die linearen Ansätze (1) bzw. (4) können also als ausreichend angesehen werden.

Für die Berechnung der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten aus einem harmonischen und anharmonischen Anteil haben Nielson [8], Oka und Morino [3] sowie Herschbach und Laurie [9] Formeln aufgestellt. Der harmonische Anteil, der auch Coriolis-Terme enthält, kann über eine Normalkoordinatenanalyse berechnet werden, wenn das harmonische Kraftfeld bekannt ist. Die gesamten anharmonischen Anteile sind dann einfach die Differenz zwischen den experimentellen Werten und den berechneten harmonischen Anteilen. In der letzten Zeile von Tab. 9 sind die beiden Anteile zueinander ins Verhältnis gesetzt. Dieser Quotient variiert für alle Normalschwingungen in Vorzeichen und Betrag mit der Achsenrichtung. In einigen Fällen sind die anharmonischen Korrekturen deutlich größer als die harmonischen. Da speziell bei der out-of-plane-Schwingung die harmonische Korrektur senkrecht zur Molekülebene verschwindet, ist hier der gemessene ε_c -Wert rein anharmonisch.

Anpassung des harmonischen Kraftfeldes

Als Informationen zur Anpassung des harmonischen Kraftfeldes stehen gemessene Schwingungs-

frequenzen, Trägheitsdefekte und Zentrifugalverzerrungskonstanten zur Verfügung. Aus der Elektronenbeugung sind ferner Schwingungsamplituden von CSFCl bekannt. Wie die Jakobi-Matrix zeigt, tragen neben den Schwingungsfrequenzen vor allem die Trägheitsdefekte angeregter Zustände zur Bestimmung des Kraftfeldes bei. Der Trägheitsdefekt des Grundzustandes ist dagegen eine langsam veränderliche Funktion des Kraftfeldes. Wegen der Dowling-Watson Beziehung sind nur vier der fünf Zentrifugalverzerrungskonstanten des planaren Moleküls linear unabhängig. Fünf der sechs Schwingungsfrequenzen sind von Subramaniam und Moule gemessen worden; die Frequenz der out-of-plane-Schwingung ist nur abgeschätzt [6]*.

Mit dem Anpaßprogramm NCA [10] war es möglich, alle vorliegenden Daten über das CSFCl-Molekül zur Kraftfeldanpassung heranzuziehen. Aus den Meßdaten erhält man das in Tab. 10 angegebene vollständige Kraftfeld; es enthält 16 innere Kraftkonstanten. Als innere Koordinate der out-of-plane-Schwingung ist der Winkel zwischen dem C—Cl-Abstand und der SCF-Ebene gewählt. Läßt man das Schwefelatom gegen die CCIF-Ebene schwingen, dann ist $k_{66} = 0,563 \text{ mdyn}\text{\AA}/\text{rad}^2$, und wenn das Fluoratom gegen die SCCI-Ebene schwingt, dann wird $k_{66} = 0,400 \text{ mdyn}\text{\AA}/\text{rad}^2$. Die Tab. 11 zeigt, wie gut die Meßdaten mit dem angepaßten Feld wiedergegeben werden.

* nach eigenen Messungen ist $\nu_6 = 538,4 \text{ cm}^{-1}$.

	CS	CF	CCl	SCF	SCCl	o.o.p.
CS	6,590	0,870	0,540	0,179	0,380	0
CF		5,821	0,669	0,249	−0,585	0
CCl			3,773	−0,782	−0,295	0
SCF				2,256	1,143	0
SCCl					1,926	0
o.o.p.						0,437

Tab. 10. Harmonisches Kraftfeld von CSFCl bezüglich der inneren Verschiebungskoordinaten. Kraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ bzw. $\text{mdyn}/\text{\AA}/\text{rad}^2$ und mdyn/rad .

Tabelle 11. Zur Anpassung verwendete Meßdaten und ihre Wiedergabe mit dem angepaßten Kraftfeld.

	$^{32}\text{S}^{12}\text{CF}^{35}\text{Cl}$ gem.	ber.	$^{32}\text{S}^{12}\text{CF}^{37}\text{Cl}$ gem.	ber.	$^{34}\text{S}^{12}\text{CF}^{35}\text{Cl}$ gem.	ber.	$^{34}\text{S}^{12}\text{CF}^{37}\text{Cl}$ gem.	ber.
Normalschwingungen [cm^{-1}]								
CS	1257,7	1257,70						
CF	1014,7	1014,69						
CCl	611,9	611,92						
SCF	427,1	427,13						
SCCl	322,6	322,45						
o. o. p.	539,8	539,77						
Trägheitsdefekte [$u \cdot \text{\AA}^2$]								
$v = 0$	0,25318	0,25261	0,25482	0,25425	0,25505	0,25439	0,25672	0,25606
$v_3 = 1$	0,37495	0,37389						
$v_4 = 1$	0,06835	0,06552						
$v_5 = 1$	0,94946	0,94708						
$v_5 = 2$	1,64137	1,64155						
$v_6 = 1$	−0,03174	−0,03270						
Zentrifugalverzerrungskonstanten [kHz]								
Δ_J	0,6924	0,6943	0,6570	0,6607	0,6450	0,6460	0,6990	0,6226
Δ_{JK}	−0,5933	−0,5538	−0,5790	−0,5187	−0,5480	−0,5680	−0,4240	−0,5491
Δ_K	10,9911	10,8411	10,8200	10,6552	10,8600	10,8342	10,1800	10,6565
δ_J	0,2461	0,2469	0,2322	0,2328	0,2294	0,2345	0,2254	0,2175
δ_K	1,6758	1,6950	1,6360	1,6555	1,6500	1,6058	1,4620	1,5862
Schwingungsamplituden [\AA]								
	CS	CF	CCl	SF	SCl	FCI		
gem.	0,0454	0,0563	0,0540	0,0692	0,0669	0,0679		
ber.	0,0415	0,0460	0,0490	0,0541	0,0590	0,0593		

Rotationsspektren schwingungsangeregter Zustände von anderen Molekülisotopen

Die Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten sind isotonenabhängig. Es wurde an einem Fall überprüft, ob es möglich ist, die Mikrowellenspektren angeregter Zustände andere Molekülisotope zu finden, wenn man als Näherung die α_s -Konstanten der Normalspezies benützt. Aus Gründen der Intensität kommt hier nur die Spezies $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ in Betracht, da ^{37}Cl eine Isotopenhäufigkeit von 25% besitzt, was für die niedrigste Schwingung, die S–C–Cl-Deformationsschwingung, bei 223 K eine Intensität von 4% bezogen auf den Grundzustand der Normalspezies bedeutet, wie man Tab. 11 entnehmen kann. Wegen einer Isotopenhäufigkeit von 4% von ^{34}S ergibt sich hier

für die Isotopenspezies $^{12}\text{C}^{34}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ nur noch ein Intensitätsverhältnis von etwa 0,5%.

Als Beispiel wurden drei Linien der genannten SCCL-Biegeschwingung von $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ gesucht. Sie wurden nur wenige MHz von der vorausgerechneten Frequenz entfernt gefunden, wie aus Tab. 12 zu ersehen ist.

Was die Intensität anbelangt, so sollte neben dem Spektrum dieser S–C–Cl-Schwingung auch jenes der S–C–F-Schwingung und vielleicht auch jenes der out-of-plane-Schwingung zu beobachten sein, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Kubische Kraftkonstanten

Mit Hilfe der anharmonischen Anteile an den α_s -Wechselwirkungskonstanten lassen sich lineare

Tabelle 12. Schwerpunktsfrequenzen von Rotationsübergängen des ersten Schwingungsangeregten Zustandes der S-C-Cl-Deformationsschwingung der Isotopenspecies $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$.

J	K_-	K_+	J'	K_-'	K_+'	$\nu_{\text{gem.}} \text{ (GHz)}$	$\nu_{\text{ber.}} \text{ (GHz)}$	$\nu_{\text{gem.}} - \nu_{\text{ber.}} \text{ (MHz)}$
5	0	5	6	0	6	30,757 875	30,755 075	2,800
15	3	12	15	4	12	32,063 666	32,074 732	-11,066
17	4	13	17	5	12	32,471 700	32,478 470	-6,770

Gleichungen für einige kubische Kraftkonstanten aufstellen. Nach Nielson gilt [8] mit $K_a = 0,17222 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^{-1/2} \text{ (u}^{1/2} \text{ \AA)}^{-1}$

$$\alpha_s^{\alpha\beta}(\text{anh}) = \frac{-2 B_e^\alpha B_e^\beta}{\tilde{\nu}_s} \frac{10^6}{c} K_a \left\{ 3 k_{sss} |a_s^{\alpha\beta}| \frac{1}{\tilde{\nu}_s^{1/2}} + \sum_{s'} k_{sss'} |a_s^{\alpha\beta}| \frac{\tilde{\nu}_s}{\tilde{\nu}_s'^{3/2}} \right\} \quad (8)$$

(α_s in MHz, k_{sss} in cm^{-1}).

Da aus Symmetriegründen k_{336} , k_{556} und k_{666} Null sein müssen, erhält man für jede Normalschwingung drei Gleichungen für fünf kubische Kraftkonstanten, eine Gleichung für jede Achsenrichtung. Infolge der Planarität des Moleküls sind aber nur zwei davon linear unabhängig. Die Koeffizienten $a_s^{\alpha\beta}$ sind die Ableitungen der Trägheitsmomente nach den Normalkoordinaten und können aus der Matrix 1 berechnet werden, die massengewichtete kartesische Koordinaten auf Normalkoordinaten transformiert. Die aus dem angepaßten Kraftfeld resultierenden Werte sind zusammen mit den anharmonischen Anteilen $\alpha_s(\text{anh})$ in Tab. 13 angegeben. Die numerische Berechnung zeigt, daß die $\alpha_s(\text{anh})$ -Werte nicht mit einem kubischen Diagonalfeld wiedergegeben wer-

den können. Während bei dreiatomigen Molekülen kubische Kraftkonstanten aus den $\alpha_s(\text{anh})$ -Konstanten direkt ausgerechnet werden können [1], lassen sich hier einzelne Kraftkonstanten aus einem Gleichungspaar nur bestimmen, wenn drei der fünf Unbekannten aus anderen Informationen bestimmbar sind oder wenn zusätzliche Annahmen gemacht werden, wenn etwa drei der fünf Kraftkonstanten gleich Null gesetzt werden. Da aber für die Auswahl keine eindeutigen Anhaltspunkte vorliegen, seien hier nur die linearen Relationen zwischen den kubischen Kraftkonstanten angegeben, die aus Gl. (8) unter Benützung der Werte aus den Tab. 1, 8 und 13 hervorgehen:

$$\begin{aligned} (\alpha_3, a) & - 8,241 = k_{333} + 0,02292 k_{133} \\ & + 0,08384 k_{233} + 0,05477 k_{334} + 0,7422 k_{335} \\ (\alpha_3, b) & - 27,78 = k_{333} + 0,02567 k_{133} \\ & + 0,01061 k_{233} + 0,1246 k_{334} + 1,033 k_{335} \\ (\alpha_4, a) & - 72,65 = k_{444} + 0,1396 k_{144} \\ & + 0,5109 k_{244} + 2,028 k_{344} + 4,515 k_{445} \\ (\alpha_4, b) & 8,977 = k_{444} + 0,06867 k_{144} \\ & + 0,02821 k_{244} + 0,8917 k_{344} + 2,764 k_{445} \\ (\alpha_5, a) & 1,815 = k_{555} + 0,01031 k_{155} \\ & + 0,03771 k_{255} + 0,1497 k_{355} + 0,02461 k_{455} \\ (\alpha_5, b) & - 2,392 = k_{555} + 0,008283 k_{155} \\ & + 0,003403 k_{255} + 0,1076 k_{355} + 0,04021 k_{455} \\ (\alpha_6, a) & 6,777 = 0,02718 k_{166} + 0,09945 k_{266} \\ & + 0,3948 k_{366} + 0,06489 k_{466} + 0,8790 k_{566} \\ (\alpha_6, b) & 10,04 = 0,04203 k_{166} + 0,01727 k_{266} \\ & + 0,5458 k_{366} + 0,2040 k_{466} + 1,691 k_{566} \end{aligned}$$

Tabelle 13. Anharmonische Anteile der α -Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungskonstanten in MHz und Ableitungen der Trägheitsmomente nach den Normalkoordinaten.

	a	b	c
$\alpha_3(\text{anh})$	13,240	11,437	6,775
$\alpha_4(\text{anh})$	19,195	- 1,382	1,096
$\alpha_5(\text{anh})$	- 6,493	3,053	0,913
$\alpha_6(\text{anh})$	- 9,196	- 2,524	- 2,063
a_1	- 2,246	3,473	1,227
a_2	5,955	1,034	6,989
a_3	-11,069	-15,304	-26,373
a_4	- 1,061	- 3,336	- 4,397
a_5	9,435	-18,156	- 8,721
a_6	0	0	0

Zusammenfassung

Die Messung der Mikrowellenspektren einiger schwingungsangeregter Zustände ergab, daß die

anharmonischen Schwingungskorrekturen der Trägheitsmomente von der gleichen Größenordnung sind wie die harmonischen, je nach Schwingung und Achsenrichtung bald größer, bald kleiner und im Vorzeichen unterschiedlich. Die Messung der Trägheitsdefekte dieser schwingungsangeregten Zustände erlaubt die Bestimmung eines vollständigen inneren Kraftfeldes. Die zur Anpassung benützten Schwingungsfrequenzen waren allerdings unkorri-

giert. Es lassen sich ferner einige lineare Beziehungen zwischen kubischen Kraftkonstanten aufstellen.

Danksagung

Herrn D. Christen ist für die Überlassung des Programms NCA sowie für wertvolle Ratschläge bei der Berechnung des Kraftfeldes Dank zu sagen. Herrn Prof. Dr. W. Zeil danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] Y. Morino und S. Saito, J. Mol. Spectr. **19**, 435 (1966), Y. Morino, Y. Kikuchi, S. Saito u. E. Hirota, J. Mol. Spectr. **13**, 95 (1964). M. Otaka, C. Matsumura u. Y. Morino, J. Mol. Spectr. **28**, 316 (1968).
- [2] R. Hamm, H. J. Kohrmann, H. Günther u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **31**, 594–601 (1976).
- [3] M. Toyama, T. Oka u. Y. Morino, J. Mol. Spectr. **13**, 193 (1964).
- [4] R. Hamm, H. Günther u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **32a**, 754–760 (1977).
- [5] R. Hamm, D. Christen u. W. Zeil, V. Kolloquium über hochauflösende Molekülspektroskopie, Tours 1977, Contributed Paper.
- [6] D. C. Moule u. C. R. Subramaniam, Can. J. Chem. **47**, 1011 (1969).
- [7] H. J. Kohrmann u. W. Zeil, Z. Naturforsch. **30a**, 183–194 (1975). H. J. Kohrmann, Dissertation, Universität Tübingen 1974.
- [8] H. H. Nielsen, Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
- [9] Herschbach u. Laurie, J. Chem. Phys. **37**, 1668 (1962).
- [10] D. Christen, Universität Tübingen.