

Schwingungsspektrum von CSFCl

Vollständiger Satz von Anharmonizitätskonstanten; harmonische Schwingungsfrequenzen; korrigiertes harmonisches inneres Kraftfeld

R. Hamm

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **34a**, 325–332 (1979); eingegangen am 15. November 1978

Vibration Spectrum of CSFCl

The measurement of the infrared spectrum of CSFCl over a large spectral range from 300 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} was done with a special cell allowing a path-length of up to 20 m. In that way it was possible to obtain a full set of anharmonicity constants by exploring combination and overtone bands. Hereby the vibration frequencies of the fundamentals could be corrected for anharmonicity. The corrected values of the main species and of a further isotopic species were used to calculate the internal harmonic force field. The harmonic vibration correction terms needed for the determination of the r_z -structure turned out to be changed only by 1% as compared with those values that were inferred from a preliminary force field formerly.

Einleitung

In einer früheren Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß es wünschenswert wäre, die Bestimmung der Gleichgewichtsstrukturen und der Anharmonizität der Molekülschwingungen von zweiatomigen Molekülen auf Moleküle mit mehr als zwei Atomen auszudehnen. Morino und Saito [1] haben neben zwei dreiatomigen Molekülen, SO_2 und OF_2 , auch das vieratomige NF_3 in dieser Hinsicht erforscht. Infolge seiner hohen tetraedrischen Symmetrie sind zur Bestimmung der Struktur dieses Moleküls nur wenige Informationen erforderlich. Der nächst einfachere Fall wäre ein vieratomiges Molekül mit planarer Struktur, wie sie z.B. für CSFCl nachgewiesen ist. CSFCl eignet sich infolge seines erheblich größeren Dipolmoments besser für die genannte Gleichgewichtsbestimmung als die ähnlich strukturierten Moleküle Thiophosgen oder Thiocarbonylbromid [2]. Dennoch stößt man auch bei diesem Molekül auf große Hindernisse: Infolge ihrer hohen Frequenzen sind die C-S- und die C-F-Schwingungen im thermischen Gleichgewicht schwach besetzt, und den Rotationspektren dieser beiden schwingungsangeregten Zustände mangelt es folglich an Intensität, so daß sie mit einem herkömmlichen Stark-Spektrometer nicht gefunden werden konnten [3]. Der rechnerische Zugang zur r_z -Struktur und zur r_e -Struktur

wird durch mangelhafte Kenntnis des harmonischen Kraftfeldes und durch die Unkenntnis der anharmonischen Kraftkonstanten blockiert. In diesem Zusammenhang erwies es sich als notwendig, über eine Messung der Schwingungsfrequenzen im FIR und im IR das harmonische Kraftfeld besser zu bestimmen. In einer früheren Messung des Schwingungsspektrums von CSFCl durch Subramaniam und Moule [4] war die out-of-plane-Schwingung nicht gefunden worden.

In der vorliegenden Arbeit wurden neben allen sechs Fundamentalen der Hauptisotopenspezies $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{35}\text{Cl}$ auch diejenigen der nächsthäufigen Spezies $^{12}\text{C}^{32}\text{SF}^{37}\text{Cl}$ gemessen. Ziel der Arbeit war darüber hinaus, durch Messung von Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen einen vollständigen Satz von Anharmonizitätskonstanten zu bestimmen und mit seiner Hilfe nach bekannten Formeln [5] harmonische, d.h. auf Anharmonizität korrigierte Schwingungsfrequenzen zu errechnen, um diese dann zusammen mit anderen Daten zur Anpassung des vollständigen inneren harmonischen Kraftfeldes heranzuziehen. Ein solches Kraftfeld ist bereits in einer früheren Arbeit angegeben worden [3], doch liegen jenem Feld unkorrigierte Frequenzen zu Grunde, und diese auch nur von der Normalspezies.

Messung des IR-Spektrums

Das Infrarot-Spektrum von CSFCl wurde mit einem Spektrometer von Perkin-Elmer, Modell 180, aufgenommen, und zwar zunächst mit einer

Reprint requests to Dr. R. Hamm. Please order a reprint rather than making your own copy.

0340-4811 / 79 / 0300-0325 \$ 01.00/0



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.

10-cm-Gasküvette, deren Fenster aus CsBr bestanden. Das Übersichtsspektrum der Abb. 1a zeigt die prozentuale Durchlässigkeit im Bereich von 300 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Am energiearmen Ende

des Bereichs ist gerade noch die bei $323,1\text{ cm}^{-1}$ gemessene Fundamentale ν_5 , die S-C-Cl-Biegeschwingung, zu erkennen. Die intensiven Fundamentalanbanden ν_3 bei $612,4\text{ cm}^{-1}$, ν_2 bei $1014,9\text{ cm}^{-1}$ und

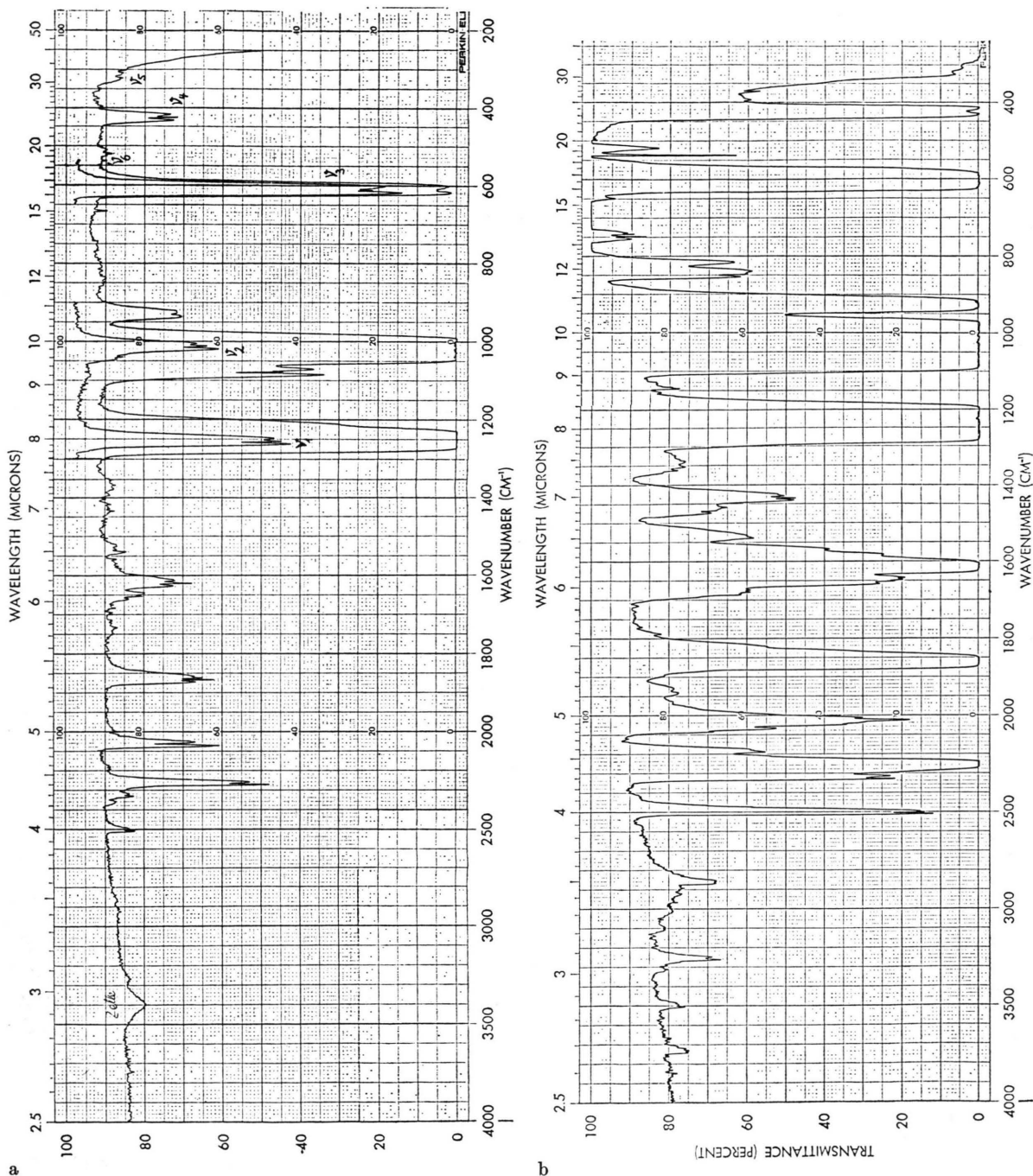


Abb. 1. Infrarotspektrum von CSFCl-Gas. a) Aufgenommen mit einer 10 cm-Zelle, Auflösung 2 cm^{-1} . b) Aufgenommen mit einer Wilks-Spezialzelle Weglänge 15,75 m, Druck 20 Torr, Auflösung 2 cm^{-1} .

Tab. 1. Schwingungsspektrum von CSFCl; Wellenzahlen in cm^{-1} .

$\nu_{\text{gem.}}$	Inten- sität	Zuordnung	$\nu_{\text{ber.}}$	Korrektur	$\nu_{\text{ber. kor.}}$	Δ
3730	s	$3 \nu_1$	3772,2	-45	3727,2	-2,8
3500	s	$\nu_2 + 2 \nu_1$	3529,7	-30	3499,7	-0,3
3256	s	$\nu_1 + 2 \nu_2$	3287,2	-25	3262,2	+6,2
3180	w	—	—	—	—	—
3100	m	$\nu_3 + 2 \nu_1$	3127,2	-21	3106,2	6,2
3018	m	$3 \nu_2$	3044,7	-30	3014,7	-3,3
3006,5	m	$\nu_6 + 2 \nu_1$	3052,2	-51	3001,2	-5,3
2915	m	$\nu_4 + 2 \nu_1$	2942,0	-25	2917,0	2,0
2862	s	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	2884,7	-18,5	2866,2	4,2
2808	w	$\nu_5 + 2 \nu_1$	2837,9	-32	2805,9	-2,1
2503	s	$2 \nu_1$	2514,8	-15	2499,8	-3,2
2474,5	m	$\nu_1 + 2 \nu_3$	2482,2	- 8,0	2474,2	-0,3
2430	w	$\nu_4 + 2 \nu_2$	2457,0	-25	2432,0	2,0
2350	s	CO ₂	—	—	—	—
2264,8	s	$\nu_1 + \nu_2$	2272,3	- 7,5	2264,8	0
2220	w	$\nu_2 + 2 \nu_3$	2239,7	-18	2221,7	1,8
2190	s	—	—	—	—	—
2120	w	$\nu_1 + 2 \nu_4$	2111,8	+ 8	2119,8	-0,2
2082	sh	$\nu_2 + 2 \nu_6$	2091,7	-10	2081,7	-0,3
2062	s	OCS	—	—	—	—
2021	s	$2 \nu_2$	2029,8	-10	2019,8	-1,2
1970	sh	—	—	—	—	—
1938	w	—	—	—	—	—
1867	s	$\nu_1 + \nu_3$	1869,8	- 3	1866,8	-0,2
1830	sh	$3 \nu_3$	1837,2	- 6	1831,2	1,2
1790/72	w	$\nu_1 + \nu_6$	1795,8	-18	1777,8	—
1733/18	w	$\nu_6 + 2 \nu_3$	1763,2	-42	1721,2	—
1695,5	w	—	—	—	—	—
1688	m	—	—	—	—	—
1680	w	$\nu_1 + \nu_4$	1684,6	- 5	1679,6	-0,4
1652,8	s	$\nu_3 + 2 \nu_6$	1689,2	-38	1651,2	-1,6
1649	s	$\nu_2 + 2 \nu_5$	1661,1	-12	1649,1	0,1
1643,5	s	$\nu_4 + 2 \nu_3$	1652,0	- 8	1644,0	0,5
1620	s	$\nu_2 + \nu_3$	1627,3	- 8	1619,3	-0,7
1575	sh	$\nu_1 + \nu_5$	1580,5	- 8,5	1572	3,0
1540	s	$\nu_5 + 2 \nu_3$	1547,9	- 7	1540,9	0,9
1530	s	CS ₂	—	—	—	—
1518	m	—	—	—	—	—
1498	w	$\nu_4 + 2 \nu_6$	1504	- 8	1496	-2,0
1476/69	w	$\nu_3 + 2 \nu_4$	1466,8	+12	1478,8	—

Tabelle 1 (Forts.)

$\nu_{\text{gem.}}$	Inten- sität	Zuordnung	$\nu_{\text{ber.}}$	Korrektur	$\nu_{\text{ber. kor.}}$	Δ
1458	w	—	—	—	—	—
1436/30	s	$\nu_2 + \nu_4$	1442,1	- 7,5	1434,6	—
1400	sh	$\nu_6 + 2 \nu_4$	1392,8	+ 8	1400,8	0,8
1364	s	$\nu_5 + 2 \nu_6$	1399,9	-36	1363,9	-0,1
1320	w	$\nu_2 + \nu_5$	1338,0	-18	1320	—
1257,4	ss	ν_1	—	—	—	—
1221,4	w	$2 \nu_3$	1224,8	- 2	1222,8	1,4
1158	w	—	—	—	—	—
1145	m	—	—	—	—	—
1125	w	$\nu_3 + \nu_6$	1150,8	-20	1130,8	5,8
1093	m	$\nu_4 + 2 \nu_5$	1073,4	+24	1097,4	4,4
1078,3	s	$2 \nu_6$	1076,8	- 2	1078,8	0,5
1041,6	s	$3 \nu_5$	969,3	+72	1041,3	-0,3
1035	s	$\nu_3 + \nu_4$	1039,6	- 3	1036,6	1,6
1014,9	ss	ν_2	—	—	—	—
933	s	$\nu_3 + \nu_5$	935,5	- 2,5	933	—
915	w	—	—	—	—	—
873	w	$2 \nu_4$	854,4	+18	872,4	-0,6
856	m	OCS	—	—	—	—
850/40	m	$\nu_5 + \nu_6$	861,5	-19	842,5	—
830	w	—	—	—	—	—
820	m	—	—	—	—	—
789	m	—	—	—	—	—
774	m	—	—	—	—	—
762	w	—	—	—	—	—
750,5	s	$\nu_4 + \nu_5$	750,3	0	750,3	-0,2
742	m	—	—	—	—	—
692	w	—	—	—	—	—
667,3	m	CO ₂	—	—	—	—
650	w	—	—	—	—	—
612,4	ss	ν_3	—	—	—	—
585	w	—	—	—	—	—
538,4	s	ν_6	—	—	—	—
527	m	—	—	—	—	—
520,4	s	OCS	—	—	—	—
427,2	s	ν_4	—	—	—	—
390	w	CS ₂	—	—	—	—
370	w	CS ₂	—	—	—	—
323,1	s	ν_5	—	—	—	—

$x_{11} = -7,5$					
$x_{12} = -7,5$	$x_{22} = -5,0$				
$x_{13} = -3,0$	$x_{23} = -8,0$	$x_{33} = -1,0$			
$x_{14} = -5,0$	$x_{24} = -7,5$	$x_{34} = -3,0$	$x_{44} = +9,0$		
$x_{15} = -8,5$	$x_{25} = -18$	$x_{35} = -2,5$	$x_{45} = 0$	$x_{55} = +12$	
$x_{16} = -18$	$x_{26} = -6,0$	$x_{36} = -20$	$x_{46} = -5,0$	$x_{56} = -19$	$x_{66} = +1,0$

Tab. 2. Anharmonizitätskonstanten von CSFCI in cm^{-1} .

ν_1 bei $1257,4 \text{ cm}^{-1}$ sind bei ermäßigtem Druck ein zweites Mal registriert worden.

Man erkennt neben den beiden restlichen Fundamentalen, der S-C-F-Biegeschwingung ν_4 bei $427,2 \text{ cm}^{-1}$ und der out-of-plane-Schwingung ν_6 bei $538,4 \text{ cm}^{-1}$, wovon letztere bereits sehr schwach ist, eine Reihe weiterer kräftiger Banden, vor allem auch oberhalb des Fingerprint-Gebietes. Es handelt sich zum Teil um Banden von Fremdstoffen wie CS_2 bei 1530 cm^{-1} , OCS bei 2062 cm^{-1} und CO_2 bei 2350 cm^{-1} , größtenteils jedoch um erste Oberschwingungen und Kombinationsbanden.

Wie sich zeigte, reicht die Messung mit der 10-cm-Küvette nicht aus, um einen vollständigen Satz von Anharmonizitätskonstanten zu ermitteln. Dies gelang erst durch Einsatz einer Wilks-Spezialzelle, die eine Weglänge bis zu 20 m durch Mehrfachreflexion des IR-Strahls ermöglicht.

Das mit dieser Zelle aufgenommene Übersichtsspektrum ist in der Abb. 1b dargestellt.

Man erkennt sofort den größeren Linienreichtum. Im Bereich oberhalb 2500 cm^{-1} treten zweite Oberschwingungen $3\nu_k$ und Kombinationsbanden der Form $2\nu_i + \nu_k$ auf. Auffällig scharf ist in dieser Aufnahme die Fundamentale ν_6 bei $538,4 \text{ cm}^{-1}$, die out-of-plane-Schwingung.

Diese Übersichtsaufnahme ermöglicht zusammen mit den Feinvermessungs-Aufnahmen der nachfolgenden Abb. 3 die Bestimmung von insgesamt hundert Banden, von denen acht den Fremdstoffen CS_2 , CO_2 und OCS zugeordnet werden müssen. Aus den restlichen 92 starken und schwachen Banden von Tab. 1 wurde der in Tab. 2 angegebene vollständige Satz von Anharmonizitätskonstanten abstrahiert. Da die Bestimmung der Lage einer Bande höchstens auf 1 cm^{-1} genau ist, die Anharmonizitätskonstanten x_{ik} als Differenz zweier gemessener Banden somit höchstens auf 2 cm^{-1} genau sind, wurden sie auf halbe Wellenzahlen gerundet angegeben.

Zur Bestimmung der x_{ik} wurden die bekannten Formeln (1)–(5) herangezogen [5].

$$(2\nu_i) = 2\nu_i + 2x_{ii}, \quad (1)$$

$$(3\nu_i) = \nu_i + (2\nu_i) + 4x_{ii} = 3\nu_i + 6x_{ii}, \quad (2)$$

$$(\nu_i + \nu_k) = \nu_i + \nu_k + x_{ik}, \quad (3)$$

$$(2\nu_i + \nu_k) = (2\nu_i) + \nu_k + 2x_{ik} = 2\nu_i + \nu_k + 2x_{ii} + 2x_{ik}, \quad (4)$$

$$(\nu_i + \nu_k + \nu_l) = \nu_i + \nu_k + \nu_l + x_{ik} + x_{il} + x_{kl}. \quad (5)$$

In der vierten Spalte der Tab. 1 sind die als Vielfache der Fundamentalen berechneten Frequenzen angegeben; die fünfte Spalte gibt die mit dem x_{ik} -Satz der Tab. 2 berechneten Korrekturen an, die sechste Spalte die hiermit korrigierten Frequenzen. Aus der letzten Spalte mit den Abweichungen Δ der berechneten von den gefundenen Frequenzen geht hervor, daß der x_{ik} -Satz der Tab. 2 im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit die gefundenen Banden zu interpretieren gestattet.

Festzustellen bleibt, daß nicht alle Kombinationsbanden der Form $3\nu_i$ und $2\nu_i + \nu_k$ gefunden wurden, und daß andererseits einige gefundene Banden nicht zugeordnet werden konnten.

Die Fundamentalschwingungen

Die Fundamentalschwingungen sind in Feinaufnahmen in Abb. 2 zusammengestellt. Die wegen ihrer niedrigen Frequenz besser im FIR zugängliche S-C-Cl-Deformationsschwingung ν_5 wurde mit einem Fourier-Transform-Spektrometer von Polytec aufgenommen. Deutlich zu erkennen sind die scharfen Q-Zweige der beiden häufigsten Isotopenspezies. Eine gleichermaßen einfache Struktur zeigt auch die andere Deformationsschwingung, die S-C-F-Fundamentalschwingung bei $427,2 \text{ cm}^{-1}$. Auch hier sind die Q-Zweige zweier Isotopenspezies im Häufigkeitsverhältnis 3:1 deutlich zu sehen. Die niedrigste der Valenzschwingungen, die C-Cl-Valenzschwingung bei $612,4 \text{ cm}^{-1}$ hat dagegen eine komplizierte Bandenstruktur mit fünf Q-Zweigen.

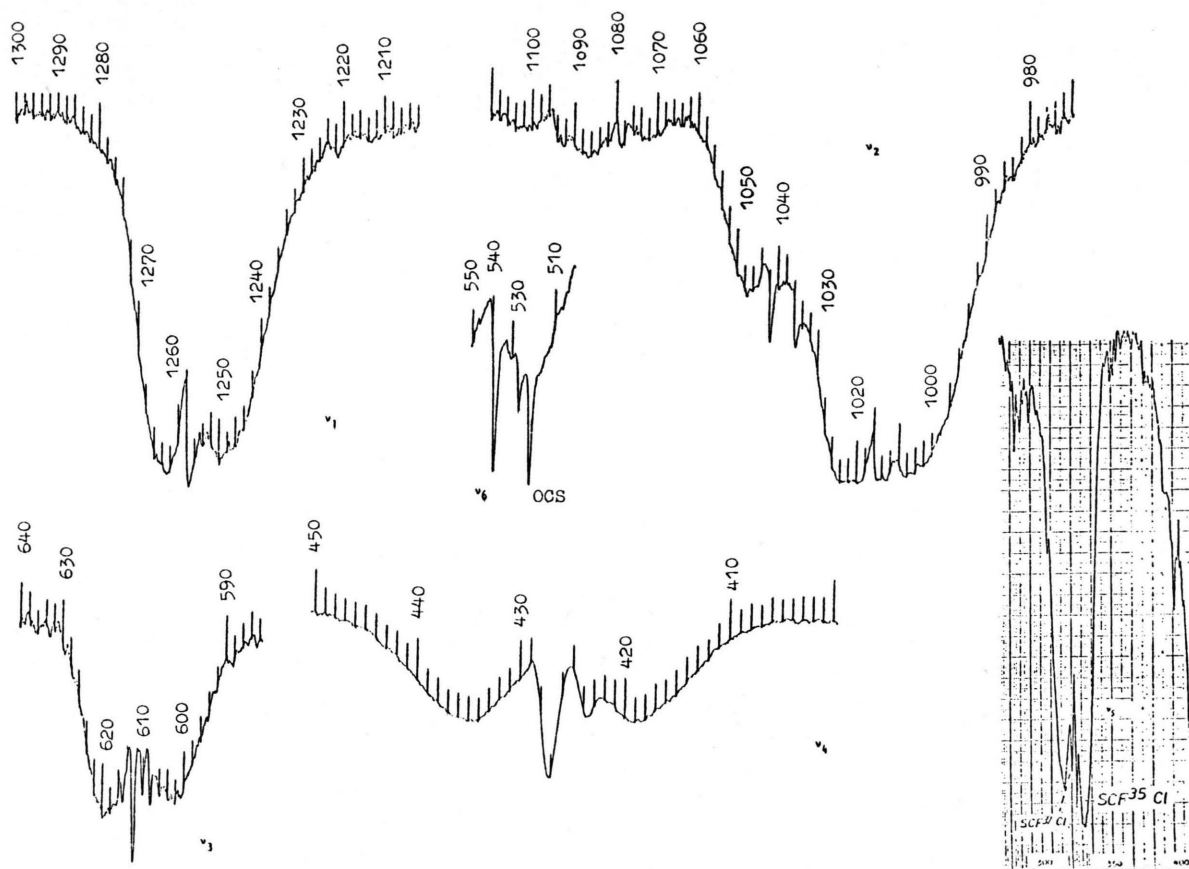


Abb. 2. Fundamental-Schwingungsbanden von CSFCl. ν_1 C-S-Valenzschwingung, ν_2 C-F-Valenzschwingung, ν_3 C-Cl-Valenzschwingung, ν_4 SCF-Deformationsschwingung, ν_5 S-CCl-Deformationsschwingung (FIR-Aufnahme), ν_6 out-of-plane-Schwingung.

Hier scheinen Folge-Banden $\nu_3 + \nu_i - \nu_i$ im Spiel zu sein. Die Isotopenverschiebung der C-F-Schwingung bei $1014,9 \text{ cm}^{-1}$ ist gering, die beiden schwachen Q-Zweige sind gerade noch getrennt. Diese Fundamentalschwingung wird an der energiereichen Flanke von der Kombinationsschwingung $\nu_3 + \nu_4$ überlagert; dichtauf folgt die zweite Oberschwingung $3\nu_5$ der S-C-Cl-Deformationsschwingung und die erste Oberschwingung $2\nu_6$ der antisymmetrischen out-of-plane-Schwingung ν_6 . Die nachfolgende C-S-Valenzschwingungsbande ν_1 bei $1257,4 \text{ cm}^{-1}$ zeigt keine Isotopenaufspaltung. Eine solche ist auch bei der aus einem scharfen Q-Zweig bestehenden out-of-plane-Bande bei $538,4 \text{ cm}^{-1}$ nicht vorhanden. Die antisymmetrische intensitätsschwache out-of-plane-Bande ist ein reiner C-Typ, die symmetrischen Schwingungen ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 und ν_5 sind dagegen A-B-Mischtypen.

Oberschwingungen, Kombinationsschwingungen und Banden von Fremdsubstanzen

Abbildung 3 zeigt Feinaufnahmen einer Reihe von Kombinations- und Oberschwingungen, aufgenommen mit der genannten Spezialzelle bei einem Gasdruck von 20 Torr und einer Weglänge von $15,75 \text{ m}$ mit einer theoretischen Auflösung von $0,7 \text{ cm}^{-1}$.

In Abb. 3 ist deutlich die CO_2 -Bande bei 2350 cm^{-1} zu erkennen; diese Bande legt die Zuordnung der Bande bei 667 cm^{-1} zur CO_2 -Biegeschwingung nahe. Die Oberschwingung von ν_5 berechnet sich mit dem angenommenen Satz der X_{ik} zu $2\nu_5 = 670,2 \text{ cm}^{-1}$, ist aber in dieser Gegend nicht zu finden. Die in der Nähe der Fundamentalen ν_6 gelegene scharfe Bande bei $520,4 \text{ cm}^{-1}$ weist auf die Anwesenheit von OCS hin. Dieser Substanz können

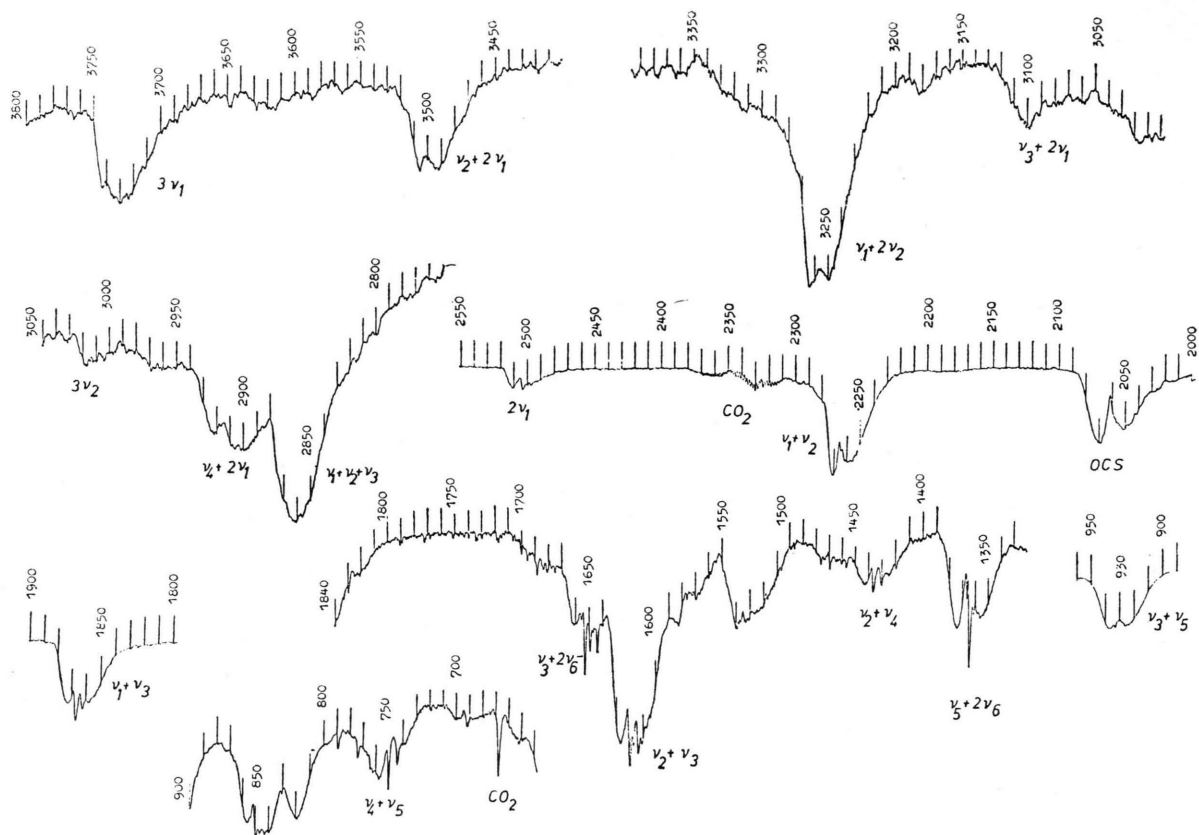


Abb. 3. Oberschwingungs- und Kombinationsbanden in Feinvermessung, Spektralbereich $600\text{ cm}^{-1} - 3800\text{ cm}^{-1}$, Druck 20 Torr.

zwanglos die Banden bei 856 cm^{-1} und 2062 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese beiden Banden sind allerdings von Kombinationsbanden von CSFCl teilweise überlagert, die Deutung im Bereich $810 - 860\text{ cm}^{-1}$ ist kompliziert. Als dritte Fremdschubstanz macht sich CS_2 mit schwachen Banden bei 370 cm^{-1} , 390 cm^{-1} und einer stärkeren Bande bei 1530 cm^{-1} bemerkbar. Bei der letzteren spricht die Bandenform dafür, daß in der energieärmeren Flanke eine Kombinationsbande von CSFCl überdeckt ist.

Von den Kombinationsbanden der Form $\nu_i + \nu_k$ lassen sich vor allem jene finden, an denen die intensiven Fundamentale ν_1 , ν_2 und ν_3 beteiligt sind. Dies gilt auch für die Oberschwingung $2\nu_i$ und $3\nu_i$, von denen nur $2\nu_3$ wegen der Nachbarschaft zu den intensiven Fundamentalen ν_1 und ν_2 etwas schwerer zu entdecken ist. Von den entsprechenden Kombinationsbanden der Form $2\nu_i + \nu_k$ fehlt lediglich die Bande $2\nu_2 + \nu_3$.

Die entsprechenden Kombinationsbanden unter Beteiligung der schwächeren Fundamentale ν_4 , ν_5

und vor allem ν_6 sind natürlich im allgemeinen schwerer zu finden, die ermittelten Anharmonizitätskonstanten unsicher zu bestimmen. Überraschend stark ist die Kombination $\nu_4 + \nu_5$ zwischen den beiden Deformationsschwingungen; ferner überrascht die Intensität zweier Banden bei $1652,8\text{ cm}^{-1}$ und bei 1364 cm^{-1} , die als $\nu_3 + 2\nu_6$ und $\nu_5 + 2\nu_6$ interpretierbar sind. Die entsprechenden Kombinationsbanden $\nu_2 + 2\nu_6$ und $\nu_4 + 2\nu_6$ sind dagegen sehr schwach.

Bestimmung des harmonischen inneren Kraftfelds

Zur Anpassung des harmonischen inneren Kraftfeldes wurde im wesentlichen derselbe Datensatz wie in einer früheren Arbeit [3] verwendet, nur daß nun die aus Tab. 3 ersichtlichen harmonischen Frequenzen* benutzt wurden und ferner zusätzlich die entsprechenden Frequenzen der Molekülspezies

* gemeint sind die entsprechenden Wellenzahlen.

Tab. 3. Berechnung harmonischer Frequenzen ω_i [cm⁻¹] aus den gemessenen Frequenzen ν_i [cm⁻¹] mit Hilfe des Satzes von Anharmonizitätskonstanten der Tabelle 2 durch Anwendung der Formel [6]

$$\omega_i = \nu_i - 2x_{ii} - 1/2 \sum_{k \neq i} x_{ik}.$$

ν_i	ω_i		
1257,4	1293,4	C—S	— Streckschwingung
1014,9	1049,4	C—F	
612,4	632,7	C—Cl	
427,2	419,4	SCF	— Biegeschwingung
323,1	323,1	SCCl	
538,4	570,4	o.o.p.	

¹²C³²S³⁷Cl. Für die Berechnung der harmonischen Frequenzen dieser Molekülspezies wurden als Näherung der Anharmonizitätskonstanten der Normalspezies zur Korrektur der gemessenen Frequenzen verwendet.

Die harmonischen Frequenzen der drei Streckschwingungen und der out-of-plane-Schwingung liegen höher als die gemessenen anharmonischen. Dadurch werden auch die entsprechenden Diagonal-

kraftkonstanten des angepaßten Feldes erhöht im Vergleich zum früher berechneten Feld [3], wie Tab. 4 zeigt. Die harmonische Frequenz der SCCL-Deformationsschwingung bleibt gegenüber der anharmonischen unverändert, diejenige der SCF-Schwingung wird sogar etwas erniedrigt. Diese Erniedrigung ist zwar im Rahmen der Zuordnungsunsicherheit der IR-Banden zu den Kombinations- und Oberschwingungen, und vor allem wegen der Ungenauigkeit der x_{ik} -Bestimmung mit Vorsicht zu betrachten, aber keineswegs auszuschließen.

Tab. 4. Harmonisches Kraftfeld von CSFCl bezüglich der inneren Verschiebungskoordinaten. Kraftkonstanten in mdyn/Å bzw. mdyn Å/rad² und mdyn/rad.

	CS	CF	CCl	SCF	SCCl	o.o.p.
CS	6,838	0,845	0,197	0,726	0,365	0
CF		6,082	0,429	0,513	-0,378	0
CCl			4,141	-0,701	-0,250	0
SCF				2,136	1,144	0
SCCl					1,976	0
o.o.p.						0,632

Tab. 5. Zur Anpassung verwendete Meßdaten und ihre Wiedergabe mit dem angepaßten Kraftfeld.

³² S ¹² C ^{F35} Cl		³² S ¹² C ^{F37} Cl		³⁴ S ¹² C ^{F35} Cl		³⁴ S ¹² C ^{F37} Cl	
gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
Normalschwingungen [cm ⁻¹]							
CS	1293,40	1293,50	1293,40	1293,33			
CF	1049,40	1049,12	1047,60	1047,85			
CCl	632,70	632,51	628,50	628,73			
SCF	419,20	419,11	415,70	415,75			
SCCl	323,10	322,97	320,00	319,92			
o.o.p.	570,40	570,60	570,40	570,22			
Trägheitsdefekte [U.Å ²]							
$\nu = 0$	0,25318	0,25288	0,25482	0,25446	0,25505	0,25467	0,25672
$\nu_3 = 1$	0,37495	0,37531					0,25628
$\nu^A = 1$	0,06835	0,06703					
$\nu_5 = 1$	0,94946	0,94814					
$\nu_5 = 2$	1,64137	1,64339					
$\nu_6 = 1$	-0,03174	-0,03053					
Zentrifugalverzerrungskonstanten [kHz]							
Δ_J	0,6924	0,7074	0,6570	0,6743	0,6450	0,6571	0,6990
Δ_{JK}	-0,5933	-0,6256	-0,5790	-0,5914	-0,5480	-0,6333	-0,4240
Δ_K	10,9911	10,7591	10,8200	10,5580	10,8600	10,7643	10,1800
δ_J	0,2461	0,2510	0,2322	0,2370	0,2294	0,2380	0,2254
δ_K	1,6758	1,6833	1,6360	1,6455	1,6500	1,5939	1,4620
Schwingungsamplituden [Å]							
	CS	CF	CCl	SF	SCl	FCl	
gem.	0,0454	0,0563	0,0540	0,0692	0,0669	0,0679	
ber.	0,0412	0,0451	0,0473	0,0523	0,0595	0,0606	

Die Wiedergabe der Zentrifugalverzerrungskonstanten mit dem angepaßten Kraftfeld war bei Verwendung der anharmonischen Frequenzen sehr gut [3]. Diese Konstanten reagieren empfindlich auf numerische Änderungen der Frequenzen der beiden niedersten Schwingungen, der SCCI- und der SCF-Biegeschwingung. Eine Unveränderlichkeit dieser Frequenzen durch die Anharmonizität der Schwingungen läßt erwarten, daß auch bei Verwendung der harmonischen Frequenzen ω_i zur Kraftfeldanpassung eine gute Wiedergabe der Zentrifugalverzerrungskonstanten zu beobachten ist. Dies ist tatsächlich der Fall, wie aus Tab. 5 hervorgeht.

Die harmonischen Frequenzen ω_i werden in der entsprechenden Anpassung nicht ganz so gut reproduziert wie die anharmonischen Frequenzen ν_i , aber die Trägheitsdefekte werden etwas besser wiedergegeben.

In einer Testrechnung wurde die Wellenzahl der SCF-Schwingung ebenfalls unverändert gelassen. In diesem Fall wurden die Zentrifugalverzerrungskonstanten nicht genauer reproduziert als bei Verwendung der experimentellen Frequenz ω_4 .

Die Quadratfehlersumme ist bei der Anpassung mit korrigierten Frequenzen geringfügig höher als mit anharmonischen Frequenzen, doch sind beide Rechnungen nicht vergleichbar wegen der Hinzunahme der harmonischen Frequenzen ω_i einer zweiten Isotopenspezies zum Datensatz: Das Kraftfeld ist jetzt an 47 Daten angepaßt, früher waren es nur 41 Daten. Über die Korrelation der Daten wurde früher berichtet [3].

Harmonische Schwingungskorrekturen

Zur Ermittlung der r_z -Struktur werden harmonische Schwingungskorrekturen benötigt. Die Berechnung dieser Struktur wurde früher mit aus einem vorläufigen Kraftfeld berechneten Werten durchgeführt [6]. In der folgenden Tab. 6 werden die früher mit einem Programm „Taufet“ berechneten Korrekturen [7] und die jetzt mit dem Pro-

gramm „NCA“ [8] aus dem neuen Kraftfeld berechneten Korrekturen gegeneinandergestellt. Die Änderungen gehen kaum über 1% hinaus. Eine Neuberechnung der r_z -Struktur [6] ist daher nicht durchgeführt worden.

Bei Verwendung des an anharmonische Frequenzen angepaßten Kraftfelds [3] liegen die Werte dicht an den alten Werten der Tab. 6; das vorläufige Kraftfeld war also schon recht gut und die Änderung um 1% ist durch die Korrektur der Frequenzen verursacht.

Zusammenfassung

Durch eine Neumessung des IR-Spektrums von CSFCl in einem weiten Bereich von 300 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ unter Verwendung einer Wilks-Spezialzelle wurden die Bestimmung aller Anharmonizitätskonstanten und somit die Korrektur der Schwingungswellenzahlen auf Anharmonizität möglich.

Mit den korrigierten, harmonischen Frequenzen der Hauptisotopenspezies und der zweithäufigsten Isotopenspezies wurde ein besseres inneres harmonisches Kraftfeld bestimmt. Die zur Berechnung der r_z -Struktur erforderlichen harmonischen Schwingungskorrekturen sind gegenüber den früher mit einem vorläufigen Kraftfeld berechneten nur bis zu etwa 1% verändert. Mit den Anharmonizitätskonstanten stehen weitere Informationen zur Bestimmung der kubischen Kraftkonstanten zur Verfügung; allerdings kommen hierbei auch quartische Kraftkonstanten ins Spiel.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. V. Hofmann habe ich für die Aufnahme des FIR-Spektrums zu danken, das in Abb. 4 dargestellt ist und die SCCI-Deformationsschwingung ν_5 zeigt. Ihm und Frau Dipl.-Chem. G. Schrem schulde ich Dank für experimentelle Hilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren mit einer Wilks-Spezialzelle.

- [1] Y. Morino u. S. Saito, *J. Mol. Spectr.* **19**, 435 (1966).
Y. Morino, Y. Kichuchi, S. Saito u. E. Hirota, *H. Mol. Spectr.* **13**, 95 (1964).
M. Otaka, C. Matsumura u. Y. Morino, *J. Mol. Spectr.* **28**, 316 (1968).
- [2] R. Hamm, D. Christen u. W. Zeil, V. Kolloquium über hochauflösende Molekülspektroskopie, Tours 1977, Contributed Paper J 10.
- [3] R. Hamm, *Z. Naturforsch.* **33a**, 571 (1978).
- [4] D. C. Moule u. C. R. Subramaniam, *Can. J. Chem.* **47**, 1011 (1969).
- [5] Herzberg, *Infrarot- und Ramanspektren von mehratomigen Molekülen*, D. van Nostrand Company, Princeton N. J., 1966, S. 63.
- [6] R. Hamm, H. J. Kohrmann, H. Günther u. W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **31**, 594 (1976).
- [7] H. J. Kohrmann, Dissertation, Universität Tübingen 1973.
- [8] Autor D. Christen, Universität Tübingen.