

Mittlere Schwingungsamplituden von Molekülen vom Typ ZXY_3

(Halogenide und Halogenwasserstoffverbindungen von
Elementen der IV. Gruppe im Periodensystem
mit C_{3v} -Symmetrie)

Von

G. Nagarajan

Department of Physics, Allen University, Columbia (S. C.), U. S. A.

und

A. Müller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 23. September 1966)

The *Cyvin* method employing symmetry coordinates has been applied to calculate mean amplitudes of vibration for the following molecules $XSiH_3$, $HSiX_3$, $XGeH_3$ ($X = F, Cl, Br, I$), $FSiCl_3$, $BrSiCl_3$, $ClSiBr_3$, $ISiCl_3$, $ClSiI_3$, $ISiBr_3$, $ClGeBr_3$, $BrSnCl_3$, $ClSnBr_3$, $BrTiCl_3$, $ClTiBr_3$, $HGeCl_3$, and $HGeBr_3$. The results are briefly discussed.

Von den hier untersuchten Halogeniden vom Silicium, Germanium, Zinn und Titan sind bis jetzt keine Schwingungsamplituden durch Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelt worden. Für entsprechende Untersuchungen sind die aus Frequenzdaten berechneten mittleren Schwingungsamplituden von großem Nutzen.

In einer früheren Arbeit¹ haben wir die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden von Molekülen vom Typ ZXY_3 mit C_{3v} -Symmetrie durch Lösung der Säkulargleichung²

$$\det \left| \Sigma G^{-1} - \Delta E \right| = 0$$

¹ A. Müller und G. Nagarajan, Z. physik. Chem. (im Druck).

² S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta **15**, 823 (1959).

eingehend diskutiert*. Die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden der Abstände $X-Y$, $X-Z$, $Y\dots Y$ und $Z\dots Y$ ergeben sich aus den Elementen der Σ -Matrix wie folgt:

$$\begin{aligned}\sigma_{X-Z} &= \Sigma_{11}(A_1) \\ \sigma_{X-Y} &= \frac{1}{3}\Sigma_{22}(A_1) + \frac{2}{3}\Sigma_{44}(E) \\ \sigma_{Y\dots Y} &= \left[\frac{4}{3}\Sigma_{22}(A_1) + \frac{2}{3}\Sigma_{44}(E)\right] \sin^2(\theta/2) \\ &\quad + \left[\frac{1}{36}\Sigma_{33}(A_1) + \frac{2}{3}\Sigma_{55}(E)\right] \cos^2(\theta/2) \\ \sigma_{Y\dots Z} &= \left[\Sigma_{11}(A_1) + \frac{1}{3}\Sigma_{22}(A_1) + \frac{2}{3}\Sigma_{44}(E)\right] \sin^2(\Phi/2) \\ &\quad + \left[\frac{1}{36}\Sigma_{33}(A_1) + \frac{2}{3}\Sigma_{66}(E)\right] \cos^2(\Phi/2)\end{aligned}$$

Hierbei sind die Nichtdiagonalelemente in der Σ -Matrix vernachlässigt worden, da aus den 6 Grundschwingungsfrequenzen, die sich nach

$$\Gamma(C_{3v}) = 3 A_1 + 3 E$$

klassifizieren, nicht alle $\left[\frac{1}{2}n(n+1)\right] \cdot 2 = 12$ Σ -Matrixelemente berechnet werden können. Die der Rechnung zugrunde gelegten Normalschwingungsfrequenzen sowie die Bindungsabstände gehen aus Tab. 1 hervor. Für alle Moleküle wurden Tetraederwinkel angenommen.

Im Falle der Silylhalogenide und Germanylhalogenide sind die in Tab. 1 angegebenen Frequenzen bereits auf Anharmonizität korrigiert³. Hierbei wurden nach *Dennison*⁴ die korrigierten Frequenzen ω_i aus den beobachteten ν_i aus folgenden Gleichungen berechnet

$$\omega_i = \nu_i(1 + X_{ii}) \quad (X_{ii} = \text{Anharmonizitätskonstante})$$

$$\omega_i^* = \nu_i^*[1 + X_{ii}(\omega_i^*/\omega_i)] \simeq \nu_i^*[1 + X_{ii}(\nu_i^*/\nu_i)]$$

Die Größen ω_i^* und ν_i^* beziehen sich hierbei auf die Moleküle ZXD_3 . Da das Verhältnis ω_i/ω_i^* ebenfalls nach der Produktregel⁵

$$\frac{\det |G|}{\det |G^*|} = \left[\frac{\prod \omega_i}{\prod \omega_i^*} \right]^2$$

* Die verwendeten Symbole bedeuten:

Σ : Mittlere quadratische Amplitudenmatrix in Symmetrie-Koordinaten¹.

G^{-1} : Kinetische Energiematrix.

Δ : Mittlere quadratische Amplitude einer Normal-Koordinate.

E : Einheitsmatrix.

³ Vgl. *G. Nagarajan*, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 226 (1962); **73**, 874 (1964).

⁴ *D. M. Dennison*, Rev. Mod. Phys. **12**, 175 (1940).

⁵ *E. B. Wilson, J. C. Decius* und *P. C. Cross*, Molecular Vibrations, McGraw Hill, 1955.

mit den entsprechenden G -Matrizen in Zusammenhang steht, läßt sich ω_i und ω_i^* aus ν_i , ν_i^* und G berechnen. Im vorliegenden Fall ergibt sich sowohl für A_1 als auch E folgende Beziehung:

$$\frac{\det |G|}{\det |G^*|} = \frac{\nu_1^2 \nu_2^2 \nu_3^2 (1 + X_{ii})^6}{\nu_1^{*2} \nu_2^{*2} \nu_3^{*2} [1 + X_{ii} (\nu_i^*/\nu_i)]^6}$$

Tabelle 1. Grundschnwingungen in cm^{-1} und interatomare Abstände in Å von Molekülen vom Typ ZX_3Y_3 mit C_{3v} -Symmetrie

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu_4(E)$	$\nu_5(E)$	$\nu_6(E)$	$X-Z$	$X-Y$	Literatur
FSiH ₃	888,9	2248,7	1009,2	2263	972,2	750,3	1,594	1,474	9
FSiD ₃	686,6	1637,9	900,8	1611,5	719,8	561	1,594	1,474	9
ClSiH ₃	567,3	2265,9	976,9	2249,1	977,9	680,3	2,049	1,476	9
ClSiD ₃	549,4	1614,5	716,9	1645,2	747,3	496,8	2,049	1,476	9
BrSiH ₃	430	2200	930	2196	950	633	2,19	2,01	10, 11
JSiH ₃	366,9	2221,3	915,2	2262,5	965,3	607,7	2,435	1,48	9
JSiD ₃	354,9	1590,3	670,4	1636,8	687,5	443,1	2,435	1,48	9
HSiF ₃	2315	859	425	999	305	845	1,474	1,594	12
HSiCl ₃	2258	489	250	587	179	799	1,474	2,049	12
HSiBr ₃	2236	362	166	470	115	770	1,474	2,19	12
FSiCl ₃	915	462	211	768	169	278	1,55	2,03	11, 13
BrSiCl ₃	368	545	191	610	135	205	2,19	2,01	11, 14
ClSiBr ₃	579	288	159	498	101	173	2,01	2,19	11, 14
JSiCl ₃	333	519	169	600	123	197	2,44	2,04	11, 15
ClSiJ ₃	557	220	114	411	73	134	2,04	2,44	11, 15
JSiBr ₃	225	443	120	489	79	127	2,44	2,19	11, 16
FGeH ₃	712,5	2193,3	888,3	2145,9	879,7	647,2	1,73	1,52	17, 18
FGeD ₃	633,1	1562,4	713,1	1542,2	638,0	468,2	1,73	1,52	17, 18
ClGeH ₃	427,8	2145,2	857,7	2164,3	888,5	612	2,148	1,52	17, 18
ClGeD ₃	424,5	1534,5	619	1548,2	637,5	439,2	2,148	1,52	17, 18
BrGeH ₃	306	2111,3	835,5	2173,8	890,2	590,7	2,298	1,52	17, 18
BrGeD ₃	304,6	1518,2	598,3	1554,2	630,8	426,6	2,298	1,52	17, 18
JGeH ₃	249,7	2126,4	817,5	2138,2	860,9	562,5	2,55	1,52	17, 18
JGeD ₃	249,2	1517,4	584,9	1533,8	606,5	406,3	2,55	1,52	17, 18
HGeCl ₃	2159	409	181	438	149	699	1,52	2,148	11, 12
HGeBr ₃	2116	273	128	325	95	674	1,52	2,298	11, 12
ClGeBr ₃	428	257	122	330	90	137	2,148	2,298	11, 16
BrSnCl ₃	270	375	118	396	91	125	2,44	2,3	11, 19
ClSnBr ₃	380	235	105	283	70	120	2,3	2,44	11, 19
BrTiCl ₃	326	439	128	499	105	136	2,31	2,21	11, 14
ClTiBr ₃	471	263	110	393	82	123	2,21	2,31	11, 14

⁶ Alle Werte wurden einer Arbeit von *Cyvin et al.*⁷ entnommen⁸.

⁷ *S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin und E. Meisingseth*, Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 5 (1964).

⁸ Von zahlreichen der in Tab. 3 angegebenen Moleküle sind auch von *Nagarajan* mittlere Schwingungsamplituden berechnet worden. Vgl. hierzu *G. Nagarajan*, Mean Amplitudes of vibration of some tetrahedral XY_4 type molecules Part I—VIII; Part VIII: Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 768 (1964).

Für die Schwingungen zur gleichen irreduziblen Darstellung werden die x_{ii} als gleich angenommen.

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsamplituden von Verbindungen des Typs ZX_2Y_3 (in Å) bei 298° K

	$X-Z$	$X-Y$	$Y-Z$	$Y-Z$
FSiH ₃	0,0401	0,0876	0,1462	0,1387
ClSiH ₃	0,0472	0,0880	0,1472	0,1398
BrSiH ₃	0,0491	0,0883	0,1481	0,1413
JSiH ₃	0,0522	0,0889	0,1493	0,1429
HSiF ₃	0,0881	0,0396	0,0718	0,1369
HSiCl ₃	0,0884	0,0469	0,0879	0,1378
HSiBr ₃	0,0889	0,0488	0,0945	0,1383
FSiCl ₃	0,0399	0,0461	0,0881	0,1264
BrSiCl ₃	0,0480	0,0470	0,0892	0,1347
ClSiBr ₃	0,0469	0,0482	0,0939	0,1329
JSiCl ₃	0,0529	0,0471	0,0898	0,1378
ClSiJ ₃	0,0469	0,0532	0,0964	0,1369
JSiBr ₃	0,0530	0,0487	0,0941	0,1402
FGeH ₃	0,0391	0,0982	0,1669	0,1582
ClGeH ₃	0,0463	0,0986	0,1677	0,1596
BrGeH ₃	0,0486	0,0991	0,1686	0,1615
JGeH ₃	0,0549	0,0997	0,1695	0,1629
HGeCl ₃	0,0979	0,0459	0,0996	0,1587
HGeBr ₃	0,0983	0,0478	0,1089	0,1609
ClGeBr ₃	0,0462	0,0491	0,1092	0,0988
BrSnCl ₃	0,0493	0,0462	0,1216	0,1238
ClSnBr ₃	0,0465	0,0491	0,1298	0,1243
BrTiCl ₃	0,0489	0,0473	0,1148	0,1115
ClTiBr ₃	0,0476	0,0492	0,1260	0,1124

⁹ G. Nagarajan, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 226 (1962).

¹⁰ C. Newman, J. K. O'Loane, S. R. Polo und M. K. Wilson, J. Chem. Physics **25**, 855 (1956).

¹¹ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Dist. and Config. in Molec. and Ions, The Chemical Society (1958).

¹² M. L. Delwaille und F. François, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **228**, 1007 (1949); **230**, 743 (1950).

¹³ J. Stokr und B. Schneider, Chem. Listy **52**, 985 (1958).

¹⁴ M. L. Delwaille und F. François, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **219**, 335 (1944); **220**, 173 (1945).

¹⁵ M. L. Delwaille, J. Physic. Chem. **56**, 355 (1952).

¹⁶ M. L. Delwaille, F. François und M. B. Delhaye-Buisset, J. Phys. radium **15**, 206 (1954).

¹⁷ D. E. Freeman, K. H. Rhee und M. K. Wilson, J. Chem. Physics **39**, 2908 (1963).

¹⁸ G. Nagarajan, Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 874 (1964).

¹⁹ Landolt-Börnstein, Atom- und Molekular-Physik, 2. Teil, Molekeln I, Springer-Verlag, Berlin, 1951.

Im Falle der Wasserstoffverbindungen, wo keine Isotopendaten zur Verfügung stehen, wurden geschätzte Anharmonizitäts-Korrekturen durchgeführt. Hier sind die beobachteten Frequenzen in Tab. 1 angegeben. Alle Isotopendaten wurden bei der Lösung der Säkulargleichungen mit zu Hilfe genommen. Die berechneten mittleren Schwingungsamplituden für 298° K gehen aus Tab. 2 hervor.

Während die Schwingungsamplituden für den X—H-Abstand viel größer sind als die Schwingungsamplituden $u_{X-\text{Halogen}}$, ergibt sich für

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsamplituden von Tetrahalogeniden der Elemente der IV. Gruppe im Periodensystem bei 298° K in Å³

	u_{X-Y}	u_{Y--Y}
SiF ₄	0,0394	0,0720
SiCl ₄	0,0463	0,0881
SiBr ₄	0,0488	0,0957
GeF ₄	0,0386	0,0886
GeCl ₄	0,0452	0,0990
GeBr ₄	0,0477	0,1072
GeJ ₄	0,0536	0,1190
SnCl ₄	0,0459	0,1207
SnBr ₄	0,0483	0,1289
TiCl ₄	0,0468	0,1139
TiBr ₄	0,0480	0,1247

$u_{X-\text{Hal}}$, die Reihenfolge J > Br > Cl > F. Die Schwingungsamplituden für die nicht gebundenen Atome sind in allen Fällen viel größer als die für gebundene Atome. Interessant erscheint ein Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden der X—Hal.-Abstände der hier untersuchten Verbindungen mit den $u_{X-\text{Hal}}$ -Werten in den entsprechenden X—Hal.₄-Verbindungen mit T_d-Symmetrie zu sein. Ein Vergleich der Werte von Tab. 2 und Tab. 3 zeigt in allen Fällen, daß diese annähernd gleich sind. Entsprechendes ergibt sich für u_{Y---Y} aus Tab. 3 und u_{Y---Y} für Verbindungen des Typs ZXY₃ (Y—Halogen) aus Tab. 2.

Der eine von uns (A. M.) dankt Herrn Professor Dr. O. Glemser für großzügige Unterstützung.