

## Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden einiger oktaedrischer Hexafluoride nach der Methode der charakteristischen Schwingungen

(Kurze Mitteilung)

Von

**E. J. Baran**

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 17. Januar 1974)

*Calculation of Mean Amplitudes of Vibration for Some Octahedral Hexafluorides by Means of the Method of the Characteristic Vibrations*

Mean amplitudes of vibration of a series of  $\text{XF}_6$  compounds have been calculated using the "method of the characteristic vibrations" of *A. Müller*. The results indicate that this method leads to very good values, also in the case of highly symmetric species.

In den letzten Jahren wurden sehr häufig mittlere Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten berechnet. Da solche Rechnungen in vielen Fällen sehr kompliziert sind, wurden auch mehrere Näherungsverfahren mit geringerem Rechenaufwand entwickelt, ohne daß die Endergebnisse beträchtlich durch die verwendeten Näherungen beeinflußt werden.

In jüngster Zeit haben wir öfters eine dieser Näherungsmethoden mit gutem Erfolg benutzt. Es handelt sich um die sogenannte „Methode der Charakteristischen Schwingungen“ von *A. Müller*<sup>1, 2</sup> (vgl. auch <sup>3</sup>), mit welcher man ausgezeichnete Ergebnisse mit sehr wenig Aufwand erzielen kann.

Bisher haben wir die Methode bei zahlreichen Molekülen und Ionen verschiedener Symmetrie angewendet; unter anderem z. B. auf  $\text{ZXY}_3(\text{C}_{3v})$ - und  $\text{ZXY}_2(\text{C}_{2v})$ -Species<sup>4, 5</sup>, auf  $\text{XF}_5(\text{C}_{4v})$ - und  $\text{XF}_4(\text{D}_{4h})$ -Species<sup>6, 7</sup> sowie auf einige lineare und gewinkelte dreiatomige Ionen<sup>8-10</sup>. Um die Anwendungsmöglichkeiten derselben weiter zu erforschen, erschien es interessant, auch mittlere Schwingungsamplituden von Molekülen mit höherer Symmetrie zu berechnen.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger oktaedrischer Hexafluoride*  
(alle Werte in Å)

Molekül	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literatur	d. Arbeit	Literatur	d. Arbeit
SF <sub>6</sub>	S—F	0,0413	0,0410	0,0423	0,0418
	F ... F(kurz)	0,0560	0,057	0,0610	0,062
	F ... F(lang)	0,0512	0,051	0,0532	0,053
SeF <sub>6</sub>	Se—F	0,0387	0,0387	0,0399	0,0399
	F ... F(kurz)	0,0616	0,063	0,0715	0,072
	F ... F(lang)	0,0512	0,051	0,0533	0,053
TeF <sub>6</sub>	Te—F	0,0376	0,0376	0,0389	0,0388
	F ... F(kurz)	0,0680	0,069	0,0863	0,086
	F ... F(lang)	0,0510	0,051	0,0529	0,053
WF <sub>6</sub>	W—F	0,0372	0,0363	0,0385	0,0375
	F ... F(kurz)	0,0727	0,071	0,1032	0,094
	F ... F(lang)	0,0503	0,049	0,0520	0,051
RhF <sub>6</sub>	Rh—F	0,0397	0,0391	0,0414	0,0408
	F ... F(kurz)	0,0723	0,072	0,0950	0,093
	F ... F(lang)	0,0541	0,053	0,0572	0,056
IrF <sub>6</sub>	Ir—F	0,0375	0,0367	0,0389	0,0381
	F ... F(kurz)	0,0707	0,070	0,0921	0,091
	F ... F(lang)	0,0517	0,050	0,0539	0,053
PtF <sub>6</sub>	Pt—F	0,0384	0,0375	0,0400	0,0392
	F ... F(kurz)	0,0718	0,071	0,0941	0,093
	F ... F(lang)	0,0536	0,052	0,0564	0,055
CrF <sub>6</sub>	Cr—F	0,0404	0,0401	0,0416	0,0413
	F ... F(kurz)	0,0772	0,075	0,1174	0,102
	F ... F(lang)	0,0514	0,051	0,0535	0,053
MoF <sub>6</sub>	Mo—F	0,0387	0,0388	0,0400	0,0401
	F ... F(kurz)	0,0750	0,075	0,1099	0,100
	F ... F(lang)	0,0514	0,051	0,0535	0,053
TcF <sub>6</sub>	Tc—F	0,0386	0,0388	0,0399	0,0401
	F ... F(kurz)	0,0717	0,073	0,0954	0,096
	F ... F(lang)	0,0518	0,052	0,0540	0,054
ReF <sub>6</sub>	Re—F	0,0372	0,0363	0,0385	0,0376
	F ... F(kurz)	0,0703	0,069	0,0917	0,090
	F ... F(lang)	0,0505	0,049	0,0523	0,051
RuF <sub>6</sub>	Ru—F	0,0390	0,0392	0,0405	0,0407
	F ... F(kurz)	0,0716	0,073	0,0939	0,095
	F ... F(lang)	0,0527	0,053	0,0551	0,055
OsF <sub>6</sub>	Os—F	0,0372	0,0372	0,0385	0,0384
	F ... F(kurz)	0,0701	0,071	0,0907	0,091
	F ... F(lang)	0,0508	0,051	0,0527	0,053

Wir haben zu diesem Zweck eine Reihe oktaedrischer Hexafluoride ausgewählt, für welche einerseits komplette und genaue spektroskopische Daten vorliegen<sup>11</sup> und andererseits auch Werte für die mittleren Schwingungsamplituden bekannt sind, welche durch vollständige Berechnung erhalten wurden<sup>12, 13</sup>.

Zur Durchführung der Berechnungen wurden die Hexafluoride in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt (Nomenklatur der Schwingungen wie bei<sup>11</sup>):

a)  $\text{XF}_2$  (kurz):

$$\text{Winkel } 2\alpha = 90^\circ$$

$$\nu_s = (\nu_1 + 2\nu_2) \cdot / \cdot 3$$

$$\delta = (\nu_4 + \nu_5 + \nu_6) \cdot / \cdot 3$$

$$\nu_{as} = (\nu_3)$$

b)  $\text{XF}_2$  (lang):

$$\text{Winkel } 2\alpha = 180^\circ$$

Schwingungen wie bei a)

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt und mit den Werten verglichen, die durch vollständige Rechnung erhalten wurden. Die ersten sieben Vergleichswerte stammen aus<sup>12</sup>, die restlichen wurden dem Buch von *Cyvin*<sup>13</sup> entnommen.

Wie leicht zu ersehen ist, liefert die Näherungsmethode auch für oktaedrische Species ausgezeichnete Werte, nicht nur für die gebundenen Atome, sondern auch für die nicht gebundenen; dies bedeutet also, daß die Methode auch im Falle von Molekülen sehr hoher Symmetrie, natürlich mit der üblichen Voraussetzung, daß alle Schwingungen charakteristisch sind<sup>1-4</sup>, gut anwendbar ist.

Die Rechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Der Autor dankt dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für seine Unterstützung.

### Literatur

<sup>1</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Structure* **3**, 252 (1969).

<sup>2</sup> A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.)*. Amsterdam: Elsevier, 1972.

<sup>3</sup> E. J. Baran, *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).

<sup>4</sup> E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1292 (1970).

- <sup>5</sup> *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 1568 (1972).  
<sup>6</sup> *E. J. Baran*, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1376 (1973).  
<sup>7</sup> *E. J. Baran*, *J. Mol. Struct.*, im Druck.  
<sup>8</sup> *E. J. Baran*, *Z. Naturforsch.* **28 b**, 498 (1973).  
<sup>9</sup> *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **104**, 1653 (1973).  
<sup>10</sup> *E. J. Baran*, in Vorbereitung.  
<sup>11</sup> *B. Weinstock* und *G. L. Goodman*, *Adv. Chem. Physics* **9**, 169 (1965).  
<sup>12</sup> *S. J. Cyvin*, *J. Brunvoll* und *A. Müller*, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2739 (1968).  
<sup>13</sup> *S. J. Cyvin*, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Amsterdam: Elsevier. 1968.

*Prof. Dr. E. J. Baran*  
*dtz. Lehrstuhl für Anorganische Chemie*  
*Universität Dortmund*  
*August Schmidt-Straße, Bau I*  
*D-4600 Dortmund-Eichlinghofen*  
*Bundesrepublik Deutschland*