

Rotationspektrum von Trichlorsilan in angeregten Schwingungszuständen

H. HARTMANN, W. WINKLE u. M. MITZLAFF

Institut für Phys. Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Eingegangen am 22. Oktober 1968

Rotational Spectrum of Trichlorsilane in Excited Vibrational States

The statistical weights of rotational levels of XYZ_3 molecules with nuclear spin $I_Z = 3/2$ are calculated by the group theoretical method of Wilson and the results are compared with the measurements in the rotational spectrum of Trichlorsilane. For four normal vibrations the rotation-vibration-interaction constants α_i are reported.

Rotations-Schwingungswechselwirkungen finden in neuester Zeit bei mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen eine zunehmende Beachtung. So können z. B. die Rotations-Schwingungswechselwirkungskonstanten α_i , die aus den Absorptionsfrequenzen der Schwingungssatelliten im Mikrowellenbereich erhältlich sind, zur Bestimmung anharmonischer Kraftkonstanten herangezogen werden [4], was bis jetzt allerdings nur in den einfachsten Fällen gelang. Für das Auffinden von Schwingungssatelliten eignen sich besonders Moleküle mit leicht anregbaren Molekülschwingungen wie z. B. die Halogenderivate des Monosilans. Im hiesigen Institut wurde das Rotations-Spektrum von Trichlorsilan aufgenommen [1]. Da es gelang, Schwingungssatelliten aufzufinden und nach der Intensitätsmethode zuzuordnen, soll hierüber kurz berichtet werden.

Das Verhältnis der Intensität eines Satelliten (angeregte Schwingung) zur Hauptlinie (Schwingungsgrundzustand) beträgt

$$\frac{I_{[v]}}{I_{[0]}} = \frac{g_{[v]}}{g_{[0]}} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$[v]$ = Gesamtheit der Quantenzahlen, die den Schwingungszustand des Moleküls beschreiben.

$[0]$ = Schwingungsgrundzustand,

$h\nu = (E_{\text{vib}})_{[v]} - (E_{\text{vib}})_{[0]}$,

$g_{[v]}$ = Statistisches Gewicht eines zu $(E_{\text{vib}})_{[v]}$ gehörigen Rotationsterms.

In (1) lassen sich die Intensitäten I bei einer Temperatur T und die Schwingungsfrequenz ν experimentell ermitteln, während die statistischen Gewichte berechnet werden müssen.

Die statistischen Gewichte der Rotationsterme von Molekülen der allgemeinen Form XYZ_3 sind für den Fall, daß Z den Kernspin $I = 1$ oder $1/2$ hat, durch die Arbeit von Wilson [2] bekannt. Dagegen sind die entsprechenden Größen für $I = 3/2$, wie sie für Trichlorsilan benötigt werden, unseres Wissens noch nicht bekannt. Sie wurden daher mit der gruppentheoretischen Methode nach Wilson [2]

berechnet und sind in Tab. 1 für die verschiedenen Symmetriespezies der Elektronen (EL)-, Schwingungs (V)- und Kernspinfunktionen (S) angegeben. Dabei genügt es meist, die Symmetrie von ψ_V zu betrachten, da ψ_{EL} i. a. symmetrisch ist. Dann hat das direkte Produkt $\psi_{EL} \times \psi_V$ dieselbe Symmetrie wie ψ_V . Besitzt ψ_V z. B. die Symmetrie E und die Eigenfunktion ψ_S des Kernspins von Z ebenfalls

 Tabelle 1. Gewichte für XYZ_3 -Moleküle mit C_{3v} -Symmetrie

$\psi_{EL} \times \psi_V$:	A			E		
	A	E	Gesamt	A	E	Gesamt
$K=0$	24	0	24	0	40	40
$K=3p \pm 1$	0	40	40	48	40	88
$K=3p$	48	0	48	0	80	80

(Spin von Z ist $3/2$; $p=0, 1, 2, \dots$. Alle Gewichte sind mit dem konstanten Faktor $(2s_x + 1)(2s_y + 1)(2J + 1)$ zu multiplizieren, wobei s_x, s_y die Kernspins der Atome X, Y sind.)

die Symmetrie E , so besagt die Tabelle, daß der Rotationsterm $E_{J,K}$ für $K=0$ das statistische Gewicht

$$40(2s_x + 1)(2s_y + 1)(2J + 1)$$

hat. Bei nicht zu tiefen Temperaturen braucht man bezüglich der Rassen der Kernspinfunktionen keine Unterscheidung zu machen und kann die in der Spalte „Gesamt“ angegebenen Werte benutzen.

Beim Übergang $J=6 \rightarrow 7$ von Trichlorsilan wird die durch die drei Chloratome verursachte Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst. Sie bewirkt noch nicht einmal eine Linienverbreiterung. In Übereinstimmung mit der Nomenklatur nach

 Tabelle 2. Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitätsverhältnisse beim Übergang $J=6 \rightarrow 7$ von Trichlorsilan bei 230°K

Schwingung ν	$\delta_{1,2}$	δ_3	$\nu_{2,3}$	ν_1	$\nu_{4,5}$	ν_4	
$I_{[\nu]}/I_{[0]}$	theor.	0,64	0,21	0,050	0,041	0,012	$0,72 \cdot 10^{-6}$
	gemessen	0,63	0,35	0,053	0,036	—	—

Gmelin [3] sei $\nu_4 = 2257 \text{ cm}^{-1}$ die Frequenz der einfachen SiH-Valenz-, $\delta_{4,5} = 798 \text{ cm}^{-1}$ die zweifach entartete SiH-Deformations-, $\nu_1 = 489 \text{ cm}^{-1}$ die symmetrische SiCl-Valenz-, $\nu_{2,3} = 587 \text{ cm}^{-1}$ die zweifach entartete SiH-Valenz-, $\delta_3 = 249 \text{ cm}^{-1}$ die einfach entartete SiCl-Deformations-, und schließlich $\delta_{1,2} = 179 \text{ cm}^{-1}$ die zweifach entartete SiCl-Deformationsschwingung.

Mit diesen Angaben und den Gewichten aus Tab. 1 lassen sich die theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnisse berechnen. Ihnen sind in der Tab. 2 die Ergebnisse der Experimente bei dem Übergang $J=6 \rightarrow 7$ von Trichlorsilan gegenübergestellt.

Mit Hilfe dieser Zuordnung errechnen sich aus den Absorptionsfrequenzen f von $\text{Si}^{28}\text{HCl}_3^{35}$ nach der Formel

$$B_{[\nu]} = B_e - \sum \alpha_i(\nu_i + d_i/2) \quad [5] \quad (2)$$

folgende Wechselwirkungskonstanten

Schwingung	f [MHz]	α [MHz]
δ_3	34 670,00	-2,66
$\delta_{1,2}$	34 644,71	-1,09
ν_1	34 593,05	+1,01
$\nu_{2,3}$	34 553,30	+2,82

Herrn Dr. R. Holm danken wir für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Sachmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

1. Mitzlaff, M., R. Holm u. H. Hartmann: Z. Naturforsch. **22a**, 1415 (1967).
2. Wilson, E. B.: J. chem. Physics **3**, 276 (1935).
3. Gmelins Handbuch der Chemie, System Nr. 15 Band Si B, S. 698. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1959.
4. Shaffer, W. H.: J. chem. Physics **10**, 1 (1942).
5. Herzberg, G.: Infrared and Raman Spectra. New York: D. Van Nostrand Comp. 1964

Dipl. Chem. W. Winkle
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 6000 Frankfurt a. M. 1, Robert-Mayer-Str. 11