

Schwingungen von Molekülen und Ionen des Typs XY₄ mit D_{4h}-Symmetrie und Massenabhängigkeit der Coriolis-Kopplungskonstanten

S. J. CYVIN und B. N. CYVIN

Institut für Theoretische Chemie, Norwegische Technische Hochschule, Trondheim

und A. MÜLLER und B. KREBS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 479—481 [1968]; eingegangen am 10. Januar 1968)

Für alle Moleküle und Ionen des Typs XY₄ mit D_{4h}-Symmetrie, von denen Frequenzdaten bekannt sind, werden Kraftkonstanten, mittlere Schwingungsamplituden und Coriolis-Kopplungskonstanten berechnet. Es ergibt sich, daß die Coriolis-Kopplungskonstanten eine eindeutige Massenabhängigkeit zeigen.

Kraftkonstanten von verschiedenen planaren Molekülen und Ionen des Typs XY₄ (XeF₄, PtCl₄²⁻, AuCl₄⁻, AuBr₄⁻ und [Pt(NH₃)₄]²⁺) sind bereits von FADINI und MÜLLER¹ berechnet worden. In der vorliegenden Arbeit sollen Kraftkonstanten von PdCl₄²⁻, PdBr₄²⁻ und PtBr₄²⁻ berechnet sowie mittlere Schwingungsamplituden und Coriolis-Kopplungskonstanten für alle Moleküle und Ionen ermittelt werden, für die Frequenzdaten vorhanden sind. Weiterhin soll die Massenabhängigkeit der Coriolis-Kopplungskonstanten des Typs ($E_u \times E_u$) untersucht werden. Dabei soll geprüft werden, ob sich hier eine ähnliche Gesetzmäßigkeit ergibt, wie im Falle von Molekülen und Ionen XY₆(O_h)^{1a}, XY₄(T_d)²⁻⁴ und XY₃(D_{3h})⁵.

Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte nach dem Verfahren der nächsten Lösung¹. Die Frequenzdaten sind entweder unserer früheren Arbeit zu entnehmen¹, oder sie sind in Tab. 1 angegeben. Die Kraftkonstanten zur irreduziblen Darstellung E_u sind Tab. 2 zu entnehmen. Die Symmetriekraftkonstanten zu $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}$ (planare Schwingungen) ergeben sich direkt aus den Frequenzen.

In den bereits von uns angegebenen Symmetriekoordinaten lauten die \mathbf{F} -, \mathbf{G} - und \mathbf{C}^z -Matrizen⁹ für

	$v_1(A_{1g})$	$v_3(B_{1g})$	$v_4(B_{2g})$	$v_6(E_u)$	$v_7(E_u)$	Lit.
PdCl ₄ ²⁻	310	198	275	336	193	6
PdBr ₄ ²⁻	187	125	167	260	140	6, 7
PtBr ₄ ²⁻	205	125	190	232	135	6, 8

Tab. 1. Frequenzen der ebenen Schwingungen (in cm⁻¹).

	$F_1(E_u)$	$F_2(E_u)$	$F_{12}(E_u)$
PdCl ₄ ²⁻	1,39	0,29	0,07
PdBr ₄ ²⁻	1,25	0,31	0,13
PtBr ₄ ²⁻	1,36	0,31	0,09
XeF ₄	2,98	0,07	0,01
PtCl ₄ ²⁻	1,54	0,28	0,03
AuCl ₄ ⁻	1,92	0,25	0,02
AuBr ₄ ⁻	1,63	0,17	0,04
Pt(NH ₃) ₄ ²⁺	2,21	0,24	0,005

Tab. 2. Symmetriekraftkonstanten zur Rasse E_u in mdyn/Å.

das 2×2 - E_u -Problem¹⁰:

$$\begin{aligned} E_u: \quad F_{11} &= f_r - f'_{rr}, & G_{11} &= 2 \mu_X + \mu_Y, \\ F_{12} &= 2^{1/2}(f_{ra} - f'_{ra}), & G_{12} &= -2(2^{1/2}) \mu_X, \\ F_{22} &= f_a - f'_{aa}, & G_{22} &= 2(2 \mu_X + \mu_Y), \\ C_{11}^z &= 2 \mu_X, \\ C_{12}^z &= -2^{1/2}(2 \mu_X + \mu_Y), \\ C_{22}^z &= 4 \mu_X. \end{aligned}$$

⁸ J. H. FERTEL u. C. H. PERRY, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1773 [1965].

⁹ J. H. MEAL u. S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 [1956].

¹⁰ Die weiteren G - und F -Matrixelemente für die ebenen Schwingungen lauten in den unter¹ definierten Symmetriekoordinaten:

$$\begin{aligned} G_{11}(A_{1g}) &= \mu_Y, & G_{33}(B_{1g}) &= 4 \mu_Y, & G_{44}(B_{2g}) &= \mu_Y; \\ F_{11}(A_{1g}) &= f_r + 2 f_{rr} + f'_{rr}, & F_{33}(B_{1g}) &= f_a - 2 f_{aa} + f'_{aa}, \\ F_{44}(B_{2g}) &= f_r - 2 f_{rr} + f'_{rr}. \end{aligned}$$

Die bei¹ angegebenen Elemente entsprechen Symmetriekoordinaten, die nicht mit dem Gleichgewichtsabstand multipliziert werden.



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 digitized 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.

Eine exakte theoretische Abhandlung über die Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden und ζ -Konstanten ist kürzlich bereits von HAGEN¹¹ veröffentlicht worden.

Die mit den Symmetriekraftkonstanten aus Tab. 2 berechneten mittleren Schwingungsamplituden sind in Tab. 3 zusammengefaßt, die berechneten $\zeta_1(E_u \times E_u)$ -Werte sind Tab. 4 zu entnehmen. In Tab. 4 ist wei-

terhin der Masseneinfluß auf die Coriolis-Kopplungs-konstanten für eine bestimmte Spezies bei konstant gehaltenen Kraftkonstanten angegeben. Die unterstrichenen Werte sind jeweils die wirklichen ζ -Werte.

In Abb. 1 ist $\zeta_1(E_u \times E_u)$ in Abhängigkeit vom Massenverhältnis m_X/m_Y aufgetragen. Es ergibt sich auch hier ein eindeutiger Zusammenhang wie bei anderen Molekülen des Typs XY_n ¹². $\zeta_2(E_u \times E_u)$ ergibt sich aus der Summenregel

$$\zeta_1 + \zeta_2 = 0.$$

Eine theoretische Erklärung der Massenabhängigkeit der ζ -Werte bei Molekülen des Typs XY_4 ist kürzlich von MÜLLER¹³ angegeben worden. Im vorliegenden Fall erhält man entsprechend als Näherungsfunktion

$$\zeta_1(E_u \times E_u) = 1 - \frac{1}{2 m_Y/m_X + 1}$$

Tab. 3. Mittlere Schwingungsamplituden u (in Å) für $T=0$ und 298 °K.

m_X/m_Y	PdBr ₄ ²⁻	PtBr ₄ ²⁻	AuBr ₄ ⁻	PdCl ₄ ²⁻	PtCl ₄ ²⁻	AuCl ₄ ⁻	XeF ₄	Pt(NH ₃) ₄ ²⁺
0,00	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,25	0,975	0,975	0,939	0,972	0,970	0,955	0,903	0,949
0,50	0,946	0,948	0,881	0,941	0,939	0,911	0,822	0,901
1,00	0,878	0,888	0,776	0,876	0,875	0,827	0,695	0,812
1,332	0,826							
1,50	0,798	0,821	0,686	0,807	0,813	0,751	0,600	0,734
2,00	0,712	0,753	0,610	0,739	0,753	0,683	0,527	0,667
2,441		0,694						
2,465			0,549					
2,50	0,624	0,686	0,545	0,674	0,697	0,624	0,470	0,609
3,00	0,539	0,621	0,490	0,613	0,646	0,573	0,423	0,560
3,001			0,613					
4,00	0,383	0,503	0,403	0,505	0,557	0,487	0,352	0,479
5,00	0,253	0,403	0,337	0,415	0,484	0,421	0,301	0,417
5,503				0,452				
5,556						0,391		
6,00	0,149	0,320	0,286	0,341	0,423	0,369	0,262	0,368
6,911							0,234	
7,00	0,066	0,251	0,246	0,280	0,374	0,326	0,232	0,329
8,00	— 0,000	0,194	0,213	0,229	0,332	0,292	0,208	0,297
9,00	— 0,055	0,146	0,186	0,187	0,297	0,263	0,188	0,271
10,00	— 0,099	0,106	0,163	0,151	0,267	0,238	0,171	0,248
11,00	— 0,136	0,072	0,144	0,120	0,241	0,217	0,157	0,229
11,455								0,222
12,00	— 0,167	0,042	0,128	0,094	0,219	0,199	0,145	0,213
20,00	— 0,306	— 0,097	0,049	— 0,031	0,110	0,112	0,088	0,133
9×10^6	— 0,506	— 0,321	— 0,088	— 0,242	— 0,085	— 0,043	— 0,011	— 0,008
				— 0,242	— 0,085	— 0,043	— 0,011	— 0,008

Tab. 4. Masseneinfluß auf $\zeta_1(E_u \times E_u)$ bei konstant gehaltenen Kraftkonstanten.
Die fettgedruckten Werte entsprechen den wirklichen ζ -Werten.

¹¹ G. HAGEN, Acta Chem. Scand. **21**, 465 [1967].

¹² A. MÜLLER, S. J. CYVIN u. B. KREBS (wird publiziert).

¹³ A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. (im Druck).

^{13a} Explizite Gleichungen für ζ_1 und ζ_2 für hochsymmetrische Moleküle des Typs XY_n unter der Annahme $L_{12}=O^0$ sind von MÜLLER und KEBABCIOLU (in Vorbereitung) berechnet worden.

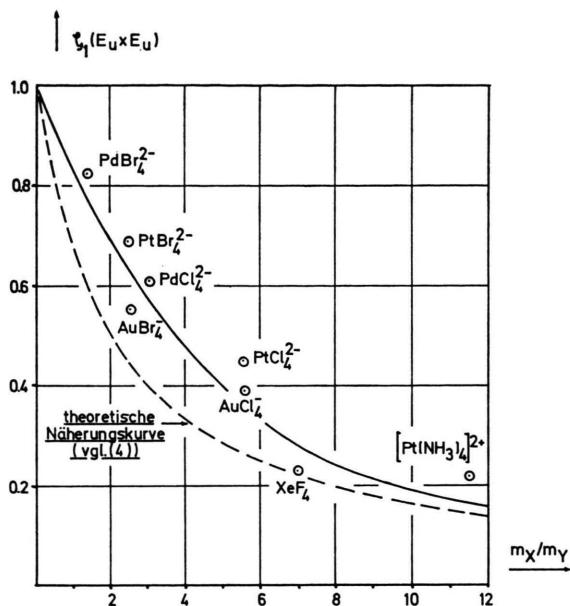


Abb. 1. Coriolis-Kopplungskonstanten $\zeta_1(E_u \times E_u)$ für Moleküle des Typs XY₄ mit D_{4h}-Symmetrie als Funktion des Massenverhältnisses m_X/m_Y .

¹⁴ Vgl. hierzu A. MÜLLER u. B. KREBS, Mol. Phys. **12**, 469 [1967].

aus den oben angegebenen **G**- und **C**^z-Matrizen. Die Näherungsfunktion gilt als Grenzbeziehung für $m_X/m_Y \rightarrow 0$ exakt und für $m_X/m_Y \rightarrow \infty$ annähernd. Als theoretischer Grenzwert für $m_X/m_Y \rightarrow \infty$ ergibt sich

$$\zeta_1 = -F_{12}/(\frac{1}{2}(F_{11} - F_{22})^2 + F_{12}^2)^{1/2}.$$

Diesen Wert erhält man numerisch nach Tab. 4 für ein Massenverhältnis $m_X/m_Y = 9 \cdot 10^6$ fast exakt.

Der hier gefundene Zusammenhang zwischen ζ_1 und m_X/m_Y ist nach MÜLLER ^{4, 14} von Nutzen, wenn man die Signifikanz verschiedener Potentialmodelle vergleichen will. Im vorliegenden Fall ergibt sich, daß die von NAGARAJAN ¹⁵ berechneten und von HAGEN ¹¹ teilweise übernommenen E_u -Symmetriekraftkonstanten für XeF₄ physikalisch nicht sinnvoll sind, da der hiermit berechnete ζ -Wert sich der empirisch gefundenen Kurve (Abb. 1) nicht gut anpaßt.

Zwei von uns (A. M. und B. K.) danken Herrn Professor Dr. O. GLEMSEY sehr für großzügige Unterstützung.

¹⁵ G. NAGARAJAN, Acta Phys. Austriaca **18**, 11 [1964].