

Schwingungen von Molekülen und Ionen des Typs  $XY_4$  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  $XY_4$  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  $XY_4$  ( $XeF_4$ ,  $PtCl_4^{2-}$ ,  $AuCl_4^-$ ,  $AuBr_4^-$  und  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ) sind bereits von FADINI und MÜLLER<sup>1</sup> berechnet worden. In der vorliegenden Arbeit sollen Kraftkonstanten von  $PdCl_4^{2-}$ ,  $PdBr_4^{2-}$  und  $PtBr_4^{2-}$  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  $XY_6(O_h)^{1a}$ ,  $XY_4(T_d)^{2-4}$  und  $XY_3(D_{3h})^5$ .

Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte nach dem Verfahren der nächsten Lösung<sup>1</sup>. Die Frequenzdaten sind entweder unserer früheren Arbeit zu entnehmen<sup>1</sup>, 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  $F$ -,  $G$ - und  $C^z$ -Matrizen<sup>9</sup> für

	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_3(B_{1g})$	$\nu_4(B_{2g})$	$\nu_6(E_u)$	$\nu_7(E_u)$	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  $mdyn/\text{\AA}$ .

das  $2 \times 2$ - $E_u$ -Problem<sup>10</sup>:

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

<sup>1</sup> A. FADINI u. A. MÜLLER, Mol. Phys. 12, 145 [1967].  
<sup>1a</sup> A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, Naturwiss. 55, 34 [1968].  
<sup>2</sup> S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN u. E. MEISINGSETH, Z. Naturforsch. 19 a, 780 [1964].  
<sup>3</sup> S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, L. A. KRISTIANSEN u. E. MEISINGSETH, J. Chem. Phys. 40, 96 [1964].  
<sup>4</sup> A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. (im Druck).  
<sup>5</sup> B. N. CYVIN, S. J. CYVIN u. L. KRISTIANSEN, Z. Naturforsch. 19 a, 1148 [1964].  
<sup>6</sup> P. J. HENDRA, J. Chem. Soc. A 1967, 1298.  
<sup>7</sup> C. H. PERRY, D. P. AHANS, E. F. YOUNG, J. R. DURIG u. B. R. MITCHEL, Spectrochim. Acta 23 A, 1137 [1967].

<sup>8</sup> J. H. FERTEL u. C. H. PERRY, J. Phys. Chem. Solids 26, 1773 [1965].  
<sup>9</sup> J. H. MEAL u. S. R. POLO, J. Chem. Phys. 24, 1119, 1126 [1956].  
<sup>10</sup> Die weiteren  $G$ - und  $F$ -Matrixelemente für die ebenen Schwingungen lauten in den unter <sup>1</sup> definierten Symmetriekoordinaten:  
 $G_{11}(A_{1g}) = \mu_Y, \quad G_{33}(B_{1g}) = 4 \mu_Y, \quad G_{44}(B_{2g}) = \mu_Y;$   
 $F_{11}(A_{1g}) = f_r + 2 f_{rr} + f'_{rr}, \quad F_{33}(B_{1g}) = f_a - 2 f_{aa} + f'_{aa},$   
 $F_{44}(B_{2g}) = f_r - 2 f_{rr} + f'_{rr}.$   
Die bei <sup>1</sup> angegebenen Elemente entsprechen Symmetriekoordinaten, die nicht mit dem Gleichgewichtsabstand multipliziert werden.



Eine exakte theoretische Abhandlung über die Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden und  $\zeta$ -Konstanten ist kürzlich bereits von HAGEN<sup>11</sup> 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-Kopplungskonstanten für eine bestimmte Spezies bei konstant gehaltenen Kraftkonstanten angegeben. Die unterstrichenen Werte sind jeweils die wirklichen  $\zeta$ -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  $XY_n$ <sup>12</sup>.  $\zeta_2(E_u \times E_u)$  ergibt sich aus der Summenregel

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

Eine theoretische Erklärung der Massenabhängigkeit der  $\zeta$ -Werte bei Molekülen des Typs  $XY_4$  ist kürzlich von MÜLLER<sup>13</sup> 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.

$m_X/m_Y$	$\text{PdBr}_4^{2-}$	$\text{PtBr}_4^{2-}$	$\text{AuBr}_4^-$	$\text{PdCl}_4^{2-}$	$\text{PtCl}_4^{2-}$	$\text{AuCl}_4^-$	$\text{XeF}_4$	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
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	<b>0,826</b>							
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		<b>0,694</b>						
2,465			<b>0,549</b>					
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				<b>0,613</b>				
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					<b>0,452</b>			
5,556						<b>0,391</b>		
6,00	0,149	0,320	0,286	0,341	0,423	0,369	0,262	0,368
6,911							<b>0,234</b>	
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								<b>0,222</b>
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
$9 \times 10^6$	— 0,506	— 0,321	— 0,088	— 0,242	— 0,085	— 0,043	— 0,011	— 0,008
	— 0,506	— 0,321	— 0,088	— 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  $\zeta$ -Werten.

<sup>11</sup> G. HAGEN, Acta Chem. Scand. **21**, 465 [1967].

<sup>12</sup> A. MÜLLER, S. J. CYVIN u. B. KREBS (wird publiziert).

<sup>13</sup> A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. (im Druck).

<sup>13a</sup> Explizite Gleichungen für  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  für hochsymmetrische Moleküle des Typs  $XY_n$  unter der Annahme  $L_{12} = 0^9$  sind von MÜLLER und KEBABCIOGLU (in Vorbereitung) berechnet worden.

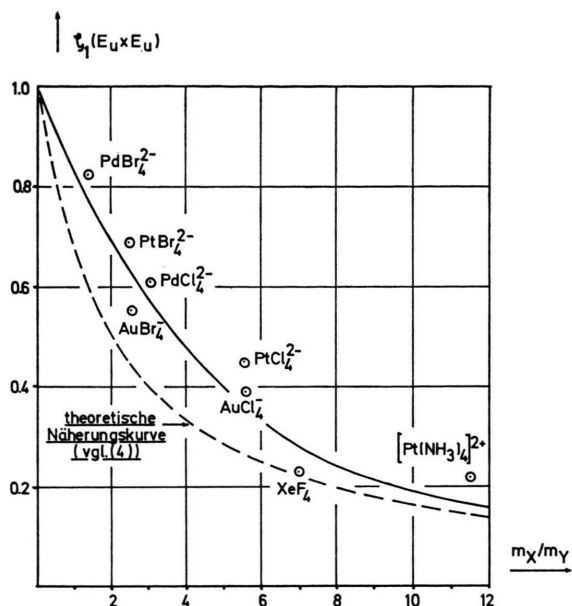


Abb. 1. Coriolis-Kopplungskonstanten  $\zeta_1(E_u \times E_u)$  für Moleküle des Typs  $XY_4$  mit  $D_{4h}$ -Symmetrie als Funktion des Massenverhältnisses  $m_X/m_Y$ .

aus den oben angegebenen  $G$ - und  $C^2$ -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

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

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  $\zeta_1$  und  $m_X/m_Y$  ist nach MÜLLER<sup>4, 14</sup> von Nutzen, wenn man die Signifikanz verschiedener Potentialmodelle vergleichen will. Im vorliegenden Fall ergibt sich, daß die von NAGARAJAN<sup>15</sup> berechneten und von HAGEN<sup>11</sup> teilweise übernommenen  $E_u$ -Symmetriekraftkonstanten für  $XeF_4$  physikalisch nicht sinnvoll sind, da der hiermit berechnete  $\zeta$ -Wert sich der empirisch gefundenen Kurve (Abb. 1) nicht gut anpaßt.

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

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

<sup>15</sup> G. NAGARAJAN, Acta Phys. Austriaca **18**, 11 [1964].