

Zur Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden

Normalkoordinatenanalyse und Ermittlung von mittleren Schwingungsamplituden nach einer neuen Methode für Moleküle des Typs $XY_3(C_{3v})$

A. MÜLLER, B. KREBS und C. J. PEACOCK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1024—1028 [1968]; eingegangen am 31. März 1968)

Some rules for mean amplitudes of vibration u are given. It is shown that the u values for bonded atoms can be calculated by a simple formula needing only stretching force constants and atomic masses. The values obtained for a number of $XY_3(C_{3v})$ and $XY_4(T_d)$ molecules show generally less than 5% difference from the rigorously calculated ones. The data published in the literature are often several times too large. For the $XY_3(C_{3v})$ molecules a normal coordinate analysis in a M.V.F.F. approximation is given. From a new simple L matrix approximation method mean amplitudes of vibration have been calculated for these species which also agree very well with rigorously calculated ones.

Vergleicht man die von verschiedenen Autoren aus spektroskopischen Daten berechneten mittleren Schwingungsamplituden miteinander, so stellt man fest, daß sich die Werte für das gleiche Molekül zum Teil völlig voneinander unterscheiden*. In der folgenden Arbeit sollen einige Regeln über die Wertebereiche von mittleren Schwingungsamplituden angegeben werden und eine zuverlässige Abschätzungsmethode für die Amplituden bei gebundenen Atomen vorgeschlagen werden. Weiterhin soll eine Normalkoordinatenanalyse für Moleküle und Ionen des Typs $XY_3(C_{3v})$ durchgeführt werden und für die gleichen Spezies mittlere Schwingungsamplituden nach verschiedenen Methoden berechnet werden, da die in der Literatur angegebenen Werte zum größten Teil falsch sind (vgl. ¹).

I. Über mittlere Schwingungsamplituden

In der Literatur werden z. B. von Nagarajan und Radhakrishnan folgende mittlere Schwingungsamplituden angegeben (die Literatur hierzu ist dem Buch von CYVIN¹ zu entnehmen): (alle Angaben für 298 °K)

PBr₃: $u_{P-Br} = 0,0855$; PJ₃: $u_{P-J} = 0,0992$;
 XeO₃: $u_{Xe-O} = 0,0663$;
 AlCl₄⁻: $u_{Al-Cl} = 0,0759730$;
 AsCl₄⁺: $u_{As-Cl} = 0,0721937$;
 InCl₄⁻: $u_{In-Cl} = 0,1595127 \text{ Å}$.

Die Werte sind zum Teil um einen Faktor 3 falsch.

* Sämtliche Arbeiten bis 1966 sind in dem ausgezeichneten Buch von CYVIN¹ zitiert.

¹ S. J. CYVIN, Mean Square Amplitudes and Molecular Vibrations, Universitetsforlaget, Oslo (im Druck).

Der Grund für die zahlreichen fehlerhaften Berechnungen liegt darin, daß die eingeführten Näherungen, z. B. die Vernachlässigung von Nichtdiagonalelementen der Σ -Matrix bei der Lösung des Säkulargleichungsproblems¹

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

in vielen Fällen unvernünftig sind. Bei starken Kopplungen können die $\Sigma_{ij}(i \neq j)$ -Glieder von der gleichen Größenordnung sein wie die Σ_{ii} -Elemente². In solchen Fällen versagt auch ein Näherungsverfahren von Torkington (vgl. ²), das in zahlreichen Arbeiten von Nagarajan benutzt worden ist.

Hier soll nun eine Abschätzungsmethode zur Ermittlung von u_{X-Y} -Werten angegeben werden, die lediglich die Kenntnis der entsprechenden Kraftkonstanten voraussetzt (f_{X-Y}) und im Rahmen der verwendeten Näherungen zuverlässig ist.

Für die mittlere Schwingungsamplitude eines gebundenen Abstandes gilt folgende Näherungsgleichung³ bei Schwingungsfrequenzen $\nu_i < 1200 \text{ cm}^{-1}$ und für $T \approx 300 \text{ °K}$:

$$u_{X-Y}^2 = k T (F^{-1})_{ii} + \frac{h^2}{64 \pi^2 k T} (\mu_X + \mu_Y). \quad (1)$$

F^{-1} ist die reziproke F -Matrix mit den Elementen f_{ij} in inneren Koordinaten. Das ii -Element ist dasjenige, das der Koordinate $X-Y$ entspricht. Mit

² A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. **238** [1968], im Druck.

³ Y. MORINO, K. KUCHITSU, A. TAKAHASHI u. K. MAEDA, J. Chem. Phys. **21**, 1927 [1953].



der Näherung (vgl. ^{7, 8})

$$(F^{-1})_{ii} \approx f_{ii}^{-1} \triangleq f_{X-Y}^{-1} \quad (2)$$

erhält man aus (1) **:

$$u_{X-Y} = \left[kT f_{X-Y}^{-1} + \frac{h^2}{64 \pi^2 kT} (\mu_X + \mu_Y) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Die Näherung (2) ist sinnvoll, wenn die Nichtdiagonalelemente der **F**-Matrix nicht zu groß sind; im Grenzfall völlig ungekoppelter Schwingungen gilt (2) exakt. Gleichung (3) ergibt anschaulich, daß mit zunehmender Valenzkraftkonstante und zunehmender Summe der reziproken Massen die mittleren Schwingungssamplituden zunehmen.

Wir haben nun nach (3) für eine Reihe von Molekülen und Ionen des Typs XY₄ mit T_d-Symmetrie und des Typs XY₃ mit C_{3v}-Symmetrie *u*-Werte berechnet und mit denjenigen verglichen, die von MÜLLER und CYVIN⁴ bzw. in dieser Arbeit nach bekannter Methode¹ ermittelt worden sind. Die Valenzkraftkonstanten *f*_{X-Y} sind für XY₄(T_d) einer Arbeit von KREBS, MÜLLER und FADINI⁵ und für XY₃(C_{3v}) dem Buch von SIEBERT⁶ entnommen. Die Tabellen 1 und 2 zeigen, daß sich in allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung ergibt. Die Abweichung der Näherungswerte ist jedoch um so größer, je größer die Kopplung zwischen den Schwingungen zur gleichen irreduziblen Darstellung ist, z. B. wenn *m*_Y/*m*_X zunimmt.

Daß sich mit (3) trotz der groben zugrunde gelegten Näherungen brauchbare *u*-Werte ergeben, liegt an der Unempfindlichkeit der *u*-Werte gegenüber dem Potentialmodell (vgl. ²).

Aus Gl. (2) lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen und Regeln ableiten:

1. Die mittlere Schwingungssamplitude für eine bestimmte Bindung X–Y ist in verschiedenen Molekülen und Ionen annähernd konstant und damit charakteristisch, falls sich die Kraftkonstanten nicht zu stark unterscheiden. Für zwei Moleküle a und b mit der gleichen Bindung X–Y gilt die bereits von

Näherung	[4]	Näherung	[4]
SiO ₄ ⁴⁻	0,044	GeF ₄ ⁻	0,038
PO ₄ ³⁻	0,041	GeCl ₄	0,044
AsO ₄ ³⁻	0,040	GeBr ₄	0,047
SO ₄ ²⁻	0,040	GeJ ₄	0,052
SeO ₄ ²⁻	0,039	SnCl ₄	0,045
ClO ₄ ⁻	0,039	SnBr ₄	0,048
VO ₄ ³⁻	0,042	SnJ ₄	0,054
CrO ₄ ²⁻	0,040	PbCl ₄	0,048
MoO ₄ ²⁻	0,039	TiCl ₄	0,045
WO ₄ ²⁻	0,037	TiBr ₄	0,047
MnO ₄ ⁻	0,040	ZrCl ₄	0,045
MnO ₄ ²⁻	0,041	VCl ₄	0,046
MnO ₄ ³⁻	0,042	PCl ₄ ⁺	0,042
TeO ₄ ⁻	0,037	PBr ₄ ⁺	0,047
ReO ₄ ⁻	0,036	AsCl ₄ ⁺	0,041
FeO ₄ ²⁻	0,042	SbCl ₄ ⁺	0,046
RuO ₄	0,037	¹¹ BF ₄ ⁻	0,049
RuO ₄ ⁻	0,038	BCl ₄ ⁻	0,056
RuO ₄ ²⁻	0,039	BBr ₄ ⁻	0,058
OsO ₄	0,035	AlCl ₄ ⁻	0,053
AsS ₄ ³⁻	0,048	GaCl ₄ ⁻	0,050
SbS ₄ ³⁻	0,049	GaBr ₄ ⁻	0,054
MoS ₄ ²⁻	0,041	InCl ₄ ⁻	0,052
WS ₄ ²⁻	0,039	InBr ₄ ⁻	0,055
B(OH) ₄ ⁻	0,053	InJ ₄ ⁻	0,062
CF ₄	0,046	TlBr ₄ ⁻	0,055
CCl ₄	0,051	ZnCl ₄ ²⁻	0,063
CBr ₄	0,052	ZnBr ₄ ²⁻	0,069
CJ ₄	0,058	ZnJ ₄ ²⁻	0,077
SiF ₄	0,040	CdBr ₄ ²⁻	0,069
SiCl ₄	0,045	CdJ ₄ ²⁻	0,076
SiBr ₄	0,047	HgCl ₄ ²⁻	0,059
SiJ ₄	0,052	FeCl ₄ ⁻	0,053

Tab. 1. Mittlere Schwingungssamplituden *u*_{X–Y} in Molekülen und Ionen des Typs XY₄ mit T_d-Symmetrie (für 298 °K in Å).

Näherung [a]	[b]	Näherung [a]	[b]
NF ₃	0,047	GeCl ₃ ⁻	0,066
PF ₃	0,041	SnCl ₃ ⁻	0,063
PCl ₃	0,049	SnBr ₃ ⁻	0,066
PBr ₃ [c]	0,052	ClO ₃ ⁻	0,040
PJ ₃ [c]	0,062	BrO ₃ ⁻	0,039
AsF ₃	0,040	JO ₃ ⁻	0,038
AsCl ₃	0,050	SO ₃ ²⁻	0,041
AsBr ₃	0,053	SeO ₃ ²⁻	0,041
AsJ ₃		TeO ₃ ²⁻	0,041
SbCl ₃	0,052	XeO ₃	0,038
SbBr ₃	0,051		
SeCl ₃	0,047		
TeCl ₃ ⁺	0,047		

^a Mit vollständiger Rechnung eines modifizierten Valenzkraftsystems.

^b L-Matrix-Näherungsmethode von MÜLLER² (vgl. Teil III).

^c Mit *f*_{P–Br}=1,83 (P.W. OETJEN et al., J. Mol. Spectr. **2**, 253 [1958]) und *f*_{P–J}=1,21 mdyn/Å (H. STAMMREICH et al., J. Chem. Phys. **25**, 580 [1956]).

Tab. 2. Mittlere Schwingungssamplituden *u*_{X–Y} in Molekülen und Ionen des Typs XY₃ mit C_{3v}-Symmetrie (für 298 °K in Å).

** Nach Einsetzen der Konstanten erhält man für 298 °K die Größe *u*_{X–Y} in Å nach

$$u_{X-Y} = [0,004114 f_{X-Y}^{-1} - 0,01018 (\mu_X + \mu_Y)]^{1/2},$$

wenn man *f* in mdyn/Å und *μ* in reziproken Atomgewichtseinheiten einsetzt.

⁴ A. MÜLLER u. S. J. CYVIN, J. Mol. Spectr. (im Druck).

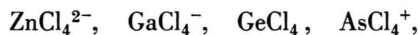
⁵ B. KREBS, A. MÜLLER u. A. FADINI, J. Mol. Spectr. **24**, 198 [1967].

⁶ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin 1966.

MÜLLER^{7, 8} früher angegebene Näherungsgleichung:

$$(u_{X-Y^a})^2 - (u_{X-Y^b})^2 = kT[(f_{X-Y^a})^{-1} - (f_{X-Y^b})^{-1}]. \quad (4)$$

2. In isoelektronischen Reihen, wie z. B.



nehmen mit zunehmender positiver Gesamtladung die Amplitudenwerte u_{X-Y} ab, falls die Kraftkonstanten in dieser Richtung zunehmen, wie es in der Regel der Fall ist. Für isoelektrische Reihen bestimmt in Gl. (3) das erste Glied den Gang der u -Werte, da die Atomgewichte in den Horizontalreihen des Periodensystems nur wenig zunehmen.

3. Nach der Abschätzung von u_{X-Y} läßt sich für Fälle, in denen lediglich zwei verschiedene Schwingungsamplituden von Bedeutung sind [$\text{XY}_4(\text{T}_d)$, $\text{XY}_3(\text{D}_{3h})$, $\text{XY}_3(\text{C}_{3v})$, $\text{XY}_4(\text{D}_{4h})$, $\text{XY}_6(\text{O}_h)$], auch ein Wert für $u_{Y..Y}$ abschätzen. Für $\text{XY}_4(\text{T}_d)$ erhält man z. B. folgende Relation (vgl. ²):

$$u_{X-Y}^2 = \frac{1}{4} [\Sigma_{11}(A_1) + 3 \Sigma_{11}(F_2)]. \quad (5)$$

Da sich $\Sigma_{11}(A_1)$ aus $\bar{v}_1(A_1)$ direkt ergibt, erhält man aus (5) einen Wert für $\Sigma_{11}(F_2)$. Damit läßt sich dann unter Zugrundelegung der beiden Schwingungsfrequenzen in F_2 die vollständige Σ -Matrix in F_2 und damit auch $u_{Y..Y}$ annähernd berechnen. Aus der unendlichen Lösungsmannigfaltigkeit, die auch bei einem $n=2$ -Problem besteht und durch eine

Schwingungsamplitudenellipse repräsentiert wird⁹, läßt sich hiermit ein vernünftiger Wertebereich abgrenzen.

II. Normalkoordinatenanalyse

Die Kraftkonstanten der untersuchten Moleküle und Ionen des Typs XY_3 mit C_{3v} -Symmetrie wurden durch Lösung der Säkulargleichung

$$\det |\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0$$

berechnet. Unter Zugrundelegung der Symmetriekoordinaten

$$\begin{aligned} A_1: \quad & S_1 = 3^{-1/2} d(r_1 + r_2 + r_3), \\ & S_2 = 3^{-1/2} d(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3); \\ E: \quad & S_{3a} = 6^{-1/2} (2r_1 - r_2 - r_3), \\ & S_{3b} = 2^{-1/2} (r_2 - r_3), \\ & S_{4a} = 6^{-1/2} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3), \\ & S_{4b} = 2^{-1/2} (\alpha_2 + \alpha_3) \end{aligned}$$

ergibt sich die folgende \mathbf{F} -Matrix eines modifizierten Valenzkraftsystems (M.V.F.F.):

$$\begin{aligned} A_1: \quad & F_{11} = f_d + 2f_{dd}, \quad F_{22} = f_a + 2f_{aa}; \\ E: \quad & F_{33} = f_d - f_{dd}, \quad F_{44} = f_a - f_{aa}. \end{aligned}$$

Die Näherung $F_{12} = F_{34} = 0$ ist nur im Falle von $m_X > m_Y$ sinnvoll⁶. Die \mathbf{G} -Matrix wurde wie üblich konstruiert und ist der Literatur zu entnehmen. Die der Rechnung zugrunde gelegten Frequenzdaten und

	f_d	f_{dd}	f_a	f_{aa}	L_{11}	L_{12}	L_{21}	L_{22}	L_{33}	L_{34}	L_{43}	L_{44}
PF_3	5,09	0,56	0,63	0,18	0,2582	0,0511	-0,2353	0,3542	0,3034	0,0255	-0,2013	0,3837
AsF_3	3,94	0,42	0,41	0,09	0,2452	0,0172	-0,1023	0,3387	0,2619	0,0120	-0,0928	0,3675
AsCl_3	2,02	0,21	0,23	0,02	0,1925	0,0236	-0,1476	0,2750	0,2081	0,0149	-0,1045	0,2665
AsBr_3	1,64	0,12	0,18	0,02	0,1451	0,0294	-0,1888	0,1890	0,1662	0,0143	-0,1225	0,1812
SbCl_3	1,79	0,21	0,18	0,03	0,1831	0,0133	-0,0899	0,2606	0,1941	0,0091	-0,0706	0,2652
SbBr_3	1,71	0,11	0,13	0,01	0,1362	0,0135	-0,1225	0,1957	0,1472	0,0071	-0,0794	0,1795
SeCl_3^+	2,24	0,15	0,33	0,05	0,1892	0,0365	-0,1601	0,2628	0,2059	0,0182	-0,1053	0,2642
TeCl_3^+	2,29	0,18	0,20	0,04	0,1824	0,0138	-0,0876	0,2586	0,1931	0,0068	-0,0652	0,2655
GeCl_3^-	1,04	0,23	0,17	0,01	0,1926	0,0285	-0,1572	0,2734	0,2075	0,0307	-0,1266	0,2580
SnCl_3^-	1,16	0,11	0,11	0,01	0,1909	0,0137	-0,1084	0,2799	0,1913	0,0065	-0,0526	0,2491
ClO_3^-	5,76	0,25	1,04	0,30	0,2632	0,0730	-0,2172	0,3389	0,3121	0,0365	-0,2045	0,4165
BrO_3^-	5,28	0,20	0,64	0,23	0,2578	0,0143	-0,0625	0,3029	0,2811	0,0126	-0,1029	0,4234
JO_3^-	5,48	0,07	0,55	0,19	0,2551	0,0068	-0,0367	0,2864	0,2701	0,0067	-0,0654	0,4162
SO_3^{2-}	5,37	0,67	1,02	0,32	0,2649	0,0697	-0,2188	0,3417	0,3178	0,0449	-0,2322	0,4157
SeO_3^{2-}	4,55	0,42	0,61	0,08	0,2652	0,0204	-0,1025	0,3677	0,2777	0,0154	-0,0853	0,3898
TeO_3^{2-}	4,36	0,31	0,49	0,07	0,2598	0,0104	-0,0610	0,3523	0,2676	0,0078	-0,0522	0,3853
XeO_3	5,57	-0,11	0,46	0,08	0,2581	0,0076	-0,0507	0,3356	0,2680	0,0050	-0,0512	0,3940

Tab. 3. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) und L-Matrixelemente [in $(\text{a.m.u.})^{1/2}$] von Molekülen und Ionen des Typs XY_3 mit C_{3v} -Symmetrie.

⁷ A. MÜLLER, Naturwiss. **53**, 701 [1966].

⁸ A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. **236**, 305 [1967].

⁹ S. J. CYVIN, J. Mol. Spectr. **6**, 338 [1961].

		f_a	f_{aa}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$			f_a	f_{aa}	f_α	$f_{\alpha\alpha}$
PF ₃	1	0,72	0,16	0,08	0,04	GeCl ₃ ⁻	1	0,64	0,28	0,07	0,01
	2	0,09	0,02	0,57	0,32		2	0,05	0,02	0,82	0,11
	3	1,07	-0,12	0,06	-0,01		3	1,19	-0,26	0,07	0,00
	4	0,05	-0,01	1,33	-0,37		4	0,09	-0,02	1,00	-0,07
AsF ₃	1	0,81	0,17	0,01	0,01	SnCl ₃ ⁻	1	0,82	0,16	0,02	0,00
	2	0,02	0,00	0,69	0,29		2	0,02	0,00	0,87	0,11
	3	1,10	-0,12	0,02	0,00		3	1,10	-0,11	0,01	0,00
	4	0,01	0,00	1,25	-0,26		4	0,01	0,00	1,06	-0,07
AsCl ₃	1	0,78	0,16	0,05	0,01	ClO ₃ ⁻	1	0,78	0,07	0,10	0,05
	2	0,05	0,01	0,77	0,17		2	0,14	0,01	0,54	0,31
	3	1,08	-0,11	0,03	0,00		3	0,99	-0,04	0,07	-0,02
	4	0,03	0,00	1,09	-0,12		4	0,06	0,00	1,32	-0,38
AsBr ₃	1	0,73	0,10	0,14	0,03	BrO ₃ ⁻	1	0,92	0,07	0,01	0,00
	2	0,15	0,02	0,68	0,15		2	0,01	0,00	0,57	0,42
	3	1,02	-0,07	0,06	-0,01		3	1,03	-0,04	0,02	-0,01
	4	0,06	0,00	1,06	-0,12		4	0,01	0,00	1,55	-0,56
SbCl ₃	1	0,79	0,19	0,02	0,00	JO ₃ ⁻	1	0,97	0,03	0,00	0,00
	2	0,02	0,00	0,75	0,23		2	0,00	0,00	0,59	0,41
	3	1,12	-0,13	0,01	0,00		3	1,01	-0,01	0,00	0,00
	4	0,01	0,00	1,17	-0,18		4	0,00	0,00	1,52	-0,52
SbBr ₃	1	0,83	0,11	0,05	0,01	SO ₃ ²⁻	1	0,69	0,17	0,09	0,05
	2	0,05	0,01	0,82	0,13		2	0,12	0,03	0,52	0,33
	3	1,05	-0,07	0,02	0,00		3	1,06	-0,13	0,10	-0,03
	4	0,02	0,00	1,06	-0,08		4	0,08	-0,01	1,36	-0,43
SeCl ₃ ⁺	1	0,79	0,11	0,08	0,02	SeO ₃ ²⁻	1	0,83	0,15	0,02	0,00
	2	0,09	0,01	0,70	0,20		2	0,02	0,00	0,78	0,20
	3	1,04	-0,07	0,04	-0,01		3	1,09	-0,10	0,01	0,00
	4	0,04	0,00	1,12	-0,16		4	0,01	0,00	1,14	-0,15
TeCl ₃ ⁺	1	0,84	0,13	0,02	0,01	TeO ₃ ²⁻	1	0,87	0,12	0,01	0,00
	2	0,02	0,00	0,68	0,30		2	0,01	0,00	0,78	0,21
	3	1,07	-0,08	0,01	0,00		3	1,07	-0,08	0,01	0,00
	4	0,01	0,00	1,27	-0,28		4	0,00	0,00	1,16	-0,16
						XeO ₃	1	1,04	-0,04	0,00	0,00
							2	0,01	0,00	0,74	0,25
							3	0,98	0,02	0,00	0,00
							4	0,00	0,00	1,20	-0,20

Tab. 4. Potentialenergieverteilung.

Bindungswinkel sind dem Buch von SIEBERT⁶ entnommen. Für die dort nicht aufgeführten Bindungswinkel wurden folgende Werte angenommen: PBr₃ und PJ₃: 100°; AsBr₃: 98,5°; AsJ₃: 100,2°; SbBr₃: 97° und SnBr₃: 95° (vgl.¹⁰), sowie 102,1° für NF₃. Die berechneten Kraftkonstanten und **L**-Matrizen sind in Tab. 3 angegeben. Die Potentialenergieverteilungen sind Tab. 4 zu entnehmen. Es wurden nur für diejenigen Moleküle und Ionen Rechnungen durchgeführt, für die das M.V.F.F. vernünftig ist (vgl.⁶).

III. Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden nach der **L**-Matrix-Näherungsmethode

In einer früheren Arbeit wurde von MÜLLER² eine neue einfache Methode zur Näherungsberechnung von mittleren Schwingungsamplituden angegeben, die hier **L**-Matrix-Näherungsmethode genannt werden soll. Die Methode gestattet es, bei Säkulargleichungsproblemen der Ordnung $n = 2$, bei denen eine Valenz- und eine Deformationsschwingung miteinander gekoppelt sind, ohne Lösung eines Eigenwertproblems zuverlässige u -Werte zu berechnen.

$$\text{Aus} \quad \mathbf{G} = \mathbf{L}\mathbf{L}' \quad (6)$$

folgt für $n = 2$

¹⁰ L. E. SUTTON (Ed.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, London 1958.

$$\begin{aligned} G_{11} &= L_{11}^2 + L_{12}^2, \\ G_{22} &= L_{21}^2 + L_{22}^2, \\ G_{12} &= L_{11} L_{21} + L_{12} L_{22}. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit der Näherung

$$L_{12} = 0 \quad (8)$$

(ν_1 : Valenzschwingung, ν_2 : Deformationsschwingung) kann man aus (7) eine angenäherte **L**-Matrix berechnen (vgl. ²). Für zahlreiche Moleküle des Typs $XY_4(T_d)$ und $XY_3(D_{3h})$ stimmen die mit der **L**-Matrix-Näherungsmethode berechneten *u*-Werte ausgezeichnet mit denen aus Elektronenbeugungsuntersuchungen oder mit Werten aus vollständigen Rechnungen überein ².

Aus der **L**-Matrix lassen sich dann nach der bekannten Gleichung

$$\Sigma = L \Delta L' \quad (9)$$

mittlere Schwingungsamplituden berechnen. Im vorliegenden Fall $XY_3(C_{3v})$ erhält man folgende Gleichungen:

$$u_{X-Y}^2 = \frac{1}{3} \Sigma_{11} + \frac{2}{3} \Sigma_{33}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} u_{Y..Y}^2 &= \frac{2}{3} (2 \Sigma_{11} + \Sigma_{33}) \sin^2(\Theta/2) \\ &+ \frac{1}{3} (\Sigma_{22} + 2 \Sigma_{44}) \cos^2(\Theta/2) \\ &+ \frac{4}{3} (\Sigma_{12} + \Sigma_{34}) \sin(\Theta/2) \cos(\Theta/2), \end{aligned} \quad (11)$$

(Θ : Bindungswinkel). Mit (8), (9), (10) und (11) ergeben sich somit die aus Tab. 2 (Spalte 4) und

Tab. 5 zu entnehmenden mittleren Schwingungsamplituden. Zum Vergleich sind die Amplitudenwerte angegeben, die mit den aus Tab. 4 zu entnehmenden **L**-Matrizen berechnet wurden. Die Übereinstimmung ist auch hier ausgezeichnet. Die bisher in der Literatur angegebenen Werte für die hier untersuchten Moleküle und Ionen sind zum größten Teil falsch (vgl. hierzu ¹).

	[a]	L-Matrix-Näherung ²		[a]	L-Matrix-Näherung ²
NF ₃		0,056	TeCl ₃ ⁺	0,109	0,106
PF ₃	0,071	0,068	GeCl ₃ ⁻	0,123	0,116
PCl ₃		0,086	SnCl ₃ ⁻	0,153	0,149
PBr ₃		0,093	SnBr ₃ ⁻		0,161
PJ ₃		0,110	ClO ₃ ⁻	0,063	0,060
AsF ₃	0,082	0,080	BrO ₃ ⁻	0,072	0,070
AsCl ₃	0,104	0,100	JO ₃ ⁻	0,074	0,073
AsBr ₃	0,113	0,107	SO ₃ ²⁻	0,064	0,061
AsJ ₃		0,121	SeO ₃ ²⁻	0,073	0,072
SbCl ₃ ⁺	0,116	0,112	TeO ₃ ²⁻	0,079	0,077
SbBr ₃ ⁺	0,131	0,127	XeO ₃	0,078	0,078
SeCl ₃ ⁺	0,091	0,087			

[a] Mit vollständiger Rechnung eines modifizierten Valenzkraftsystems.

Tab. 5. Mit Hilfe der L-Matrix-Näherungsmethode² ermittelte mittlere Schwingungsamplituden $u_{Y..Y}$ in Molekülen und Ionen des Typs XY_3 mit C_{3v} -Symmetrie (Werte für gebundene Abstände vgl. Tab. 2). Die Werte (in Å) gelten für 298 °K.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER sehr für großzügige Unterstützung.