

von ECKART erfüllen, sind in diesem Falle stets identisch mit den Hauptachsen. Schreibt man nun die Hauptträgheitsmomente I_{aa} in Abhängigkeit von den inneren Koordinaten der Gleichgewichtsconfiguration des Moleküls an, so bleiben diese Formeln auch während der totalsymmetrischen Bewegung gültig. Es ist daher möglich, diese Formeln unmittelbar nach den totalsymmetrischen Koordinaten abzuleiten.

Für XY_2 -Moleküle gilt z. B.:

$$I_{xx} = 2 m_x m_y r_0^2 \cos^2 \Theta / M, \quad I_{yy} = 2 m_y r_0^2 \sin^2 \Theta.$$

Will man nach S_1 ableiten, so ist $S_2 = S_3 = 0$ zu setzen, woraus $S_1 = \sqrt{2} \delta r$ ($\delta r = \delta r_1 = \delta r_2$) folgt. Also ist

$$\begin{aligned} \partial I_{xx} / \partial S_1 &= (1/\sqrt{2}) \partial I_{xx} / \partial r \\ &= 2 \sqrt{2} m_x m_y r_0 \cos^2 \Theta / M, \\ \partial I_{yy} / \partial S_1 &= (1/\sqrt{2}) \partial I_{yy} / \partial r \\ &= 2 \sqrt{2} m_y r_0 \sin^2 \Theta \text{ usw.} \end{aligned}$$

Mit den Formeln (10) können nun die Zentrifugaldehnungskonstanten $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ der Theorie von KIVEL-

⁷ T. OKA u. Y. MORINO, J. Mol. Spectry, **8**, 300 [1962].

* *Ann. b. d. Korrr.*: Nach Einsendung des Manuskripts erfuhr wir, daß die Gln. (8) und (9) auch von P. PULAY u. W.

SON und WILSON¹ berechnet werden. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \tau_{xxxx} &= \\ &= -(F_{11}^{-1} - \sqrt{2} \operatorname{tg} \Theta F_{12}^{-1} + \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \Theta F_{22}^{-1}) / I_{xx}^2 r_0^2, \\ \tau_{yyyy} &= \\ &= -(F_{11}^{-1} + \sqrt{2} \operatorname{ctg} \Theta F_{12}^{-1} + \frac{1}{2} \operatorname{ctg}^2 \Theta F_{22}^{-1}) / I_{yy}^2 r_0^2, \text{ usw.} \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Formeln mit denen von OKA und MORINO⁷, und berücksichtigt, daß diese Autoren die b -Achse in die zweizählige Drehachse des Moleküls legen (dies folgt aus den Formeln für die Hauptträgheitsmomente I_{aa} und I_{bb} auf Seite 310 in⁷), so daß die Korrelation $x \longleftrightarrow a$, $y \longleftrightarrow b$ mit dem hier verwendeten Koordinatensystem vorliegt, so ergibt sich, daß die Formeln für τ_{aaaa} und τ_{bbbb} bei OKA und MORINO fehlerhaft sind: Die eckigen Klammern dieser zwei Formeln müssen vertauscht werden*.

Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, die sie dem einen von uns (KLAUSS) über Herrn Prof. J. BRANDMÜLLER hat zukommen lassen.

SAWODNY, J. Mol. Spectr. **26**, 150 [1968], sowie von S. J. CYVIN u. G. HAGEN, Chem. Phys. Lett. **1**, 645 [1968], vor kurzem angegeben worden sind.

Einfache Formeln zur Abschätzung von Coriolis-Kopplungskonstanten ζ . Zur Massenabhängigkeit von ζ -Werten

R. KEBABCIOGLU und A. MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1310—1312 [1968]; eingegangen am 1. Juni 1968)

Es werden einfache Formeln zur Berechnung von Coriolis-Kopplungskonstanten ζ für Moleküle des Typs XY_m abgeleitet, mit deren Hilfe man die Massenabhängigkeit von ζ -Werten verstehen und für zahlreiche Moleküle, für die Masse (X) > Masse (Y) gilt, ζ -Konstanten abschätzen kann. Die theoretisch berechneten Werte werden mit experimentell bestimmten verglichen.

Coriolis-Kopplungskonstanten sind in der Molekülspektroskopie von großer Bedeutung¹⁻⁴. ζ -Werte lassen sich entweder experimentell aus IR-Bandenkonturen und aus der Rotationsfeinstruktur des Schwingungsspektrums bestimmen oder nach der Theorie von MEAL und POLO⁵ aus den Gleichungen

$$\zeta = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{C} \mathbf{L}^{-1'} \quad (1)$$

$$\text{oder} \quad \mathbf{E} - \zeta = \mathbf{L}^{-1} (\mathbf{G} - \mathbf{C}) \mathbf{L}^{-1'} \quad (2)$$

berechnen.

¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Van Nostrand, New York 1945.

² S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitets forlaget, Oslo [1968].

Von MÜLLER³ war gezeigt worden, daß sich für den Fall $n = 2$, bei dem eine Valenzschwingung und eine Deformationsschwingung bei Molekülen des Typs XY_m in einer irreduziblen Darstellung gekoppelt sind, Kraftkonstanten [falls Masse (X) > Masse (Y)] und mittlere Schwingungsamplituden mit großer Genauigkeit berechnen lassen, wenn man in der Eigenvektormatrix $\mathbf{L}^{2,3}$ $L_{12} = 0$ setzt. Es wurden dann von uns explizite sehr einfache Formeln für die \mathbf{F} - und Σ -Matrixelemente angegeben⁶ und eben-

³ A. MÜLLER, Z. phys. Chem. **238** (1/2) [1968] (im Druck).

⁴ A. MÜLLER u. B. KREBS, Mol. Phys. **12**, 517 [1967].

⁵ J. H. MEAL u. S. R. POLO, J. Chem. Phys. **24**, 1119 [1956].

⁶ C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectroscopy (im Druck).



falls die relativen Vorzeichen für die Wechselwirkungsglieder der \mathbf{F} -, Σ - und \mathbf{G} -Matrix abgeleitet⁷. In der vorliegenden Arbeit sollen mit dieser Methode Näherungsformeln für die Coriolis-Kopplungskonstanten abgeleitet, die Summenregel geprüft und die geschätzten Werte mit experimentell ermittelten verglichen werden.

Mit der folgenden \mathbf{L} -Matrix⁵

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} G_{11}^{\frac{1}{2}} & 0 \\ G_{12} \cdot (G_{11})^{-\frac{1}{2}} & \left(\frac{\det \mathbf{G}}{G_{11}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad (3)$$

und Gl. (2) erhält man für Moleküle des Typs XY_m dann die aus Tab. 1 zu entnehmenden Formeln.

Die in Tab. 1 angegebenen Gleichungen können in allgemeiner Form ausgedrückt werden

$$\zeta_1 = 1 - \frac{1}{A M_Y/M_X + 1} = 1 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{1}{G_{11}} \right), \quad (4)$$

$$\zeta_2 = 1 - \frac{(G - C^z)_{11} \left[\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - 2 B G_{12} + C G_{11} \right]}{\det \mathbf{G}}, \quad (5)$$

$$\zeta_1 + \zeta_2 = 2 - \frac{(G - C^z)_{11} [G_{22} - 2 B G_{12} + C G_{11}]}{\det \mathbf{G}}. \quad (6)$$

Die als A , B und C bezeichneten Konstanten mögen für die einzelnen Molekültypen aus Tab. 2 entnommen werden.

		$\zeta_1 + \zeta_2$
$\text{XY}_3(\text{D}_{3h})$	$\zeta_1(E') = 1 - \frac{1}{3/2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2\sqrt{3} G_{12} + 3 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(E') = 1 - \frac{1}{3/2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2\sqrt{3} G_{12} + 3 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} + 2\sqrt{3} G_{12} + 3 G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = 0$
$\text{XY}_4(\text{T}_d)$	$\zeta_1(F_2) = 1 - \frac{1}{4/3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(F_2) = 1 - \frac{1}{4/3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} + 2 G_{12} + G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = \frac{1}{2}$
$\text{XY}_4(\text{D}_{4h})$	$\zeta_1(E_u) = 1 - \frac{1}{2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - 2\sqrt{2} G_{12} + 2 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(E_u) = 1 - \frac{1}{2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - 2\sqrt{2} G_{12} + 2 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} - 2\sqrt{2} G_{12} + 2 G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = 0$
$\text{XY}_6(\text{O}_h)$	$\zeta_1(F_{1u}) = 1 - \frac{1}{2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(F_{1u}) = 1 - \frac{1}{2 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} + 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} + 2 G_{12} + G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = \frac{1}{2}$
$\text{XY}_6(\text{D}_{6h})$	$\zeta_1(E_{1u}) = 1 - \frac{1}{3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(E_{1u}) = 1 - \frac{1}{3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - 2 G_{12} + G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} - 2 G_{12} + G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = 0$
$\text{XY}_8(\text{O}_h)$	$\zeta_1(F_{1u}) = 1 - \frac{1}{8/3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - \sqrt{6} G_{12} + 3/2 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$ $\zeta_2(F_{1u}) = 1 - \frac{1}{8/3 M_Y/M_X + 1} \frac{(G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{12}^2}{G_{11}} - \sqrt{6} G_{12} + 3/2 G_{11} \right)}{\det \mathbf{G}}$	$2 - (G - C^z)_{11} \left(\frac{G_{22} - \sqrt{6} G_{12} + 3/2 G_{11}}{G_{11} G_{22} - G_{12}^2} \right) = \frac{1}{2}$

Tab. 1. Näherungsformeln für Coriolis-Kopplungskonstanten von Molekülen des Typs XY_m .

⁷ A. MÜLLER u. C. J. PEACOCK, Mol. Phys. 14, 393 [1968].

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
XY ₃ (D _{3h})	3/2	-√3	3
XY ₄ (T _d)	4/3	-1	1
XY ₄ (D _{4h})	2	√2	2
XY ₆ (D _h)	2	-1	1
XY ₆ (D _{6h})	2	1	1
XY ₈ (O _h)	8/3	½√6	3/2

Tab. 2. Bedeutung der Konstanten *A*, *B* und *C* in den Gln. (4), (5) und (6).

Durch Einsetzen der **G**-, **C**^z- und (**G**-**C**^z)-Matrixelemente für die einzelnen Fälle läßt sich leicht zeigen, daß die Summenregel in allen Fällen erfüllt ist, d. h. es gilt für Moleküle mit kubischer Symmetrie

$$\zeta_1 + \zeta_2 = \frac{1}{2}$$

und für planare Moleküle

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

	ζ_1	ζ_2
GeCl ₄	0,40	0,10 (0,10) ^a
OsO ₄	0,10 (0,14) ^b	0,40
RuO ₄	0,18 (0,20) ^c	0,32
GeF ₄	0,26 (0,20) ^d	0,24
B ¹¹ F ₃	0,64 (0,65) ^f	-0,64
SO ₃	0,42 (0,46) ^e	-0,42
RhF ₆	0,27	0,23 (0,19) ^g
WF ₆	0,17 (0,12) ^g	0,33
IrF ₆	0,16 (0,13) ^g	0,34 (0,36) ^g
PtF ₆	0,16	0,34 (0,37) ^g
SeF ₆	0,32	0,18 (0,21) ^g
TeF ₆	0,23 (0,18) ^g	0,27 (0,28) ^g

^a C. J. PEACOCK, A. MÜLLER u. R. KEBABCIOGLU, Z. Naturforsch. **23 a**, 1029 [1968].

^b I. W. LEVIN u. S. ABRAMOWITZ, Inorg. Chem. **5**, 2024 [1966].

^c A. MÜLLER u. B. KREBS, J. Mol. Spectroscopy **26**, 136 [1968].

^d J. W. LEVIN u. S. ABRAMOWITZ, J. Chem. Phys. **44**, 2562 [1966].

^e B. KRAKOW u. R. C. LORD, J. Chem. Phys. **4**, 3640 [1966].

^f Vgl. S. ABRAMOWITZ u. I. W. LEVIN, J. Mol. Spectroscopy **19**, 461 [1966].

^g H. KIM, P. A. SOUDER u. H. H. CLAASSEN, J. Mol. Spectroscopy **26**, 46 [1968].

Tab. 3. Vergleich experimenteller und abgeschätzter ζ -Werte.

⁸ A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, Mol. Phys. **14**, 491 [1968].

(Die expliziten Ausdrücke für die **G**- und **C**^z-Matrixelemente mögen einer Arbeit von MÜLLER et al.⁸ entnommen werden.)

Die Bedeutung dieser hier erstmals explizit angegebenen Formeln ist die folgende: Man kann einerseits für Moleküle mit $M_X > M_Y$ (genauer gesagt, wo die *L*-Matrix-Näherungsmethode nicht versagt^{3,6}) Überschlagswerte abschätzen (dies geht aus Tab. 3 hervor) und zum anderen läßt sich mit den Formeln für ζ die von CYVIN empirisch gefundene Massenabhängigkeit der ζ -Werte deuten. Die theoretische Erklärung für die Annahme $L_{12} = 0$ ist von MÜLLER³ gegeben worden.

Inzwischen ist bei folgenden Molekülen eine Massenabhängigkeit der ζ -Werte gefunden worden.

XY₃(D_{3h})², XY₄(T_d)^{2,3}, XY₄(D_{4h})⁹, XY₆(O_h)¹⁰.

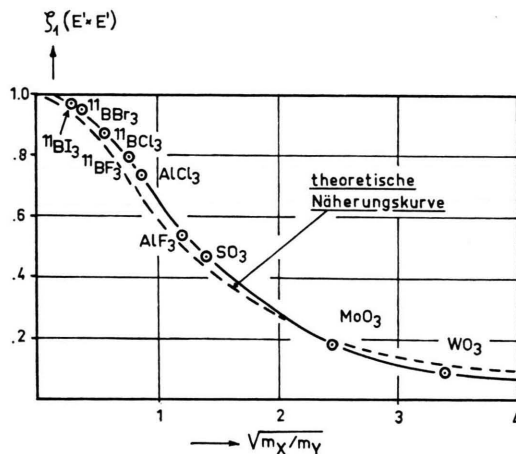


Abb. 1. Theoretische und „experimentelle“ Näherungskurve².

Aus Abb. 1 ist z. B. die theoretische Näherungskurve ζ_1 mit der Kurve verglichen, die man aus Kraftkonstanten erhält². Auf die Bedeutung der Gesetzmäßigkeit ist bereits hingewiesen worden^{3,4}.

⁹ B. N. CYVIN, S. J. CYVIN, A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforsch. **23 a**, 479 [1968].

¹⁰ A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, Naturwiss. **55**, 34 [1968].