

Eine Näherungsmethode zur Berechnung von mittleren Schwingungs- amplituden mehratomiger Moleküle

(Anwendung auf Thionyl- und Seleninylhalogenide)

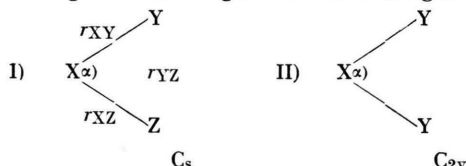
A. MÜLLER, C. J. PEACOCK und U. HEIDBORN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1687—1688 [1968]; eingeg. am 22. August 1968)

In einer früheren Arbeit haben wir über eine Methode zur Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden bei Säkularproblemen der Ordnung $n=2$ unter Anwendung der L -Matrix-Näherungsmethode von MÜLLER berichtet^{1, 2}. In der vorliegenden Arbeit soll eine neue Methode angegeben werden, mit der auch für große Moleküle Amplituden abgeschätzt werden können.

Wir zerlegen ein beliebiges Molekül in Fragmente



Für diese 3-Massenmodelle existieren bekanntlich jeweils drei Normalschwingungen [$\Gamma(C_s) = 3 A'$ bzw. $\Gamma(C_{2v}) = 2 A_1 + B_1$].

Für OSF_2 ergeben sich z. B. die Fragmente OSF und SF_2 . Fragment I) führt auf die Lösung eines Problems dritter Ordnung, wo wir folgende Näherung für die Eigenvektormatrix L benutzen

$$L_{ij} = 0 \quad \text{für } i < j. \quad (1)$$

Hiermit und mit der Normierungsbedingung

$$G = L \cdot L' \quad (2)$$

lassen sich dann die L -Matrix und damit nach

$$\Sigma = L \cdot \Delta \cdot L' \quad (3)$$

die Σ -Matrix bzw. die mittleren Amplituden berechnen, wobei die Berechnung der Δ -Werte aus den Frequenzen erfolgt. (Wenn notwendig, wird z. B. nach der bekannten Lehmannschen Regel gemittelt.)

Es ergeben sich dann folgende Formeln:

G -Matrixelemente

$$\begin{aligned} G_{11} &= \mu_X + \mu_Y, \\ G_{12} &= \mu_X \cdot \cos \alpha, \\ G_{13} &= -\mu_X \cdot \sin \alpha / r_{XY}, \\ G_{22} &= \mu_X + \mu_Z, \\ G_{23} &= -\mu_X \cdot \sin \alpha / r_{XZ}, \\ G_{33} &= \mu_Y / r_{XY}^2 + \mu_Z / r_{XZ}^2 \\ &\quad + \mu_X (1/r_{XY}^2 + 1/r_{XZ}^2 - 2 \cos \alpha / r_{XZ} \cdot r_{XY}); \end{aligned}$$

Σ -Matrixelemente

$$\begin{aligned} \Sigma_{11} &= \Delta_1 \cdot G_{11}, \\ \Sigma_{12} &= \Delta_1 \cdot G_{12}, \\ \Sigma_{13} &= \Delta_1 \cdot G_{13}, \\ \Sigma_{22} &= (\Delta_1 \cdot G_{12}^2 + \Delta_2 \cdot A) / G_{11}, \\ \Sigma_{23} &= (\Delta_1 \cdot G_{12} G_{13} + \Delta_2 \cdot B) / G_{11}, \\ \Sigma_{33} &= \Delta_1 \cdot G_{13}^2 / G_{11} + \Delta_2 \cdot B^2 / G_{11} \cdot A + (\Delta_3 \det G) / A. \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen:

$$\begin{aligned} A &= G_{11} \cdot G_{22} - G_{12}^2, \\ B &= G_{11} \cdot G_{23} - G_{12} \cdot G_{13}, \\ C &= G_{12} \cdot G_{23} - G_{13} \cdot G_{22}, \\ \det G &= A \cdot G_{33} - B \cdot G_{23} + C \cdot G_{13}, \\ D &= r_{XY} - r_{XZ} \cdot \cos \alpha, \\ E &= r_{XZ} - r_{XY} \cdot \cos \alpha, \\ F &= r_{XY} \cdot r_{XZ} \cdot \sin \alpha \end{aligned}$$

ergeben sich die Quadrate der mittleren Schwingungsamplituden einfach zu

$$\begin{aligned} u_X - Y^2 &= \Sigma_{11}, \\ u_X - Z^2 &= \Sigma_{22}, \\ u_X \cdot Z^2 &= (D^2 \cdot \Sigma_{11} + E^2 \cdot \Sigma_{22} + F^2 \cdot \Sigma_{33} + 2 \cdot D \cdot E \cdot \Sigma_{12} \\ &\quad + 2 \cdot D \cdot F \cdot \Sigma_{13} + 2 \cdot E \cdot F \cdot \Sigma_{23}) / r_{YZ}^2. \end{aligned}$$

(Allgemeine theoretische Grundlagen sind dem ausgezeichneten Buch von CYVIN³ zu entnehmen.) Fragment II) führt lediglich auf ein Problem zweiter Ordnung und läßt sich mit der L -Matrix-Näherungsmethode berechnen^{1, 2}.

Das hier angegebene Verfahren ist anwendbar, wenn die Schwingungen im Molekül hinreichend charakteristisch sind. Es soll hier für Thionyl- und Seleninylhalogenide angewandt werden. Für die Moleküle existieren bisher keine zuverlässigen Werte^{3, 5}. Den Rechnungen wurden die Frequenzdaten, die im Buch von SIEBERT⁴ angegeben sind, zugrunde gelegt. Weiterhin wurden die schon früher angegebenen geometrischen Daten benutzt^{5, 6} und für $OSBr_2$ $\nu(SO) = 1226 \text{ cm}^{-1}$ ^{6a}. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Näherungswerten (a) dieser Arbeit, den mit der üblichen Methode berechneten Werten (b, c) (die allerdings wegen der hier auftretenden Schwierigkeiten sehr oft zu falschen Ergebnissen geführt hat¹) und experimentellen Ergebnissen (d).

Es soll noch erwähnt werden, daß es in den meisten Fällen keinen Sinn hat, mehr als drei Stellen nach dem

¹ A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. Leipzig **238**, 116 [1968].

² C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectr. **26**, 454 [1968].

³ S. J. CYVIN, Mean Square Amplitudes and Molecular Vibrations, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1968.

⁴ H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1966.

⁵ A. MÜLLER u. G. NAGARAJAN, Z. Phys. Chem. Leipzig **235**, 57 [1968].

⁶ I. C. BOWATER, R. D. BROWN u. U. R. F. BURDEN, J. Mol. Spectr. **23**, 272 [1967].

^{6a} R. MEWS, A. MÜLLER et al. (unveröffentlicht).



OS(Se)Y ₂	S(Se) — O	S(Se) — Y	Y . . . Y	O . . . Y	
OSF ₂	0,0345	0,0437	0,058	0,067	a
	0,0346	0,0441	0,061	0,069	b
OSCl ₂	0,0359	0,0517	0,093	0,076	a
	0,0360	0,0524	0,096	0,077	c
	0,031	0,051	0,101	0,076	} d
	± 0,010	± 0,003	± 0,008	± 0,006	
OSBr ₂	0,0360	0,0506	0,103	0,087	a
OSeF ₂	0,0358	0,0439	0,072	0,082	a
	0,0358	0,0441	0,074	0,083	b
OSeCl ₂	0,0369	0,0513	0,104	0,082	a

Tab. 1. Mittlere Schwingungsamplituden in Å bei 298 °K.
a=Näherung, b=A. MÜLLER u. S. J. CYVIN (unveröffentlicht),
c=vgl. ⁷, d=experimentell aus Elektronenbeugung ⁸.

⁷ I. HARGITTAI u. S. J. CYVIN, Acta Chim. Hung., im Druck.

Komma für die Amplitudenwerte nichtgebundener Atome anzugeben, da sie sich mit sehr viel geringerer Genauigkeit berechnen lassen als die für gebundene Atome.

Durch den Vergleich von nach der angegebenen Methode berechneten Werten mit experimentellen Daten lassen sich in bestimmten Fällen Zuordnungen von Schwingungsfrequenzen unterscheiden. Für OSeCl₂ ergibt sich eindeutig, daß die hier benutzte Zuordnung ⁴ $\delta_s(\text{OSCl}) > \delta(\text{SCL}_2)$ richtig ist und damit auch $\delta_s(\text{OSBr}) > \delta(\text{SBr}_2)$. In der Literatur werden für OSBr₂ auch falsche Zuordnungen angegeben.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für die großzügige Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Überlassung von finanziellen Mitteln.

⁸ I. HARGITTAI, Acta Chim. Hung., im Druck.