

# Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden nach der Methode der charakteristischen Schwingungen von Müller

ENRIQUE J. BARAN

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. 25 a, 1292—1295 [1970] ; eingegangen am 2. Mai 1970)

It is shown for many molecules and ions that the „Methode der charakteristischen Schwingungen“ of Müller is useful for the calculation of mean amplitudes of vibrations if the vibrations are rather characteristic.

In den letzten Jahren wurden sehr häufig mittlere Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten berechnet. Da diese Rechnungen in vielen Fällen nicht einfach sind, wurden dabei oft fehlerhafte Ergebnisse erzielt.

Meistens wurden mittlere Schwingungsamplituden aus der Säkulargleichung:

$$|\sum \mathbf{G}^{-1} - \Delta \mathbf{E}| = 0 \quad (1)$$

berechnet<sup>1</sup>. Es wurde bereits erwähnt, daß es sinnvoller ist, die  $\sum$ -Matrix aus den Eigenvektoren nach:

$$\sum = \mathbf{L} \Delta \mathbf{L}' \quad (2)$$

zu berechnen<sup>2,3</sup>. In den Gln. (1) und (2) bedeutet  $\sum$  die symmetrisierte mittlere-quadratische Amplitudenmatrix mit den Elementen  $\sum_{ij} = \langle S_i S_j \rangle$ ,  $S_i$  und  $S_j$  sind Symmetriekoordinaten,  $\mathbf{G}^{-1}$  ist die Matrix der kinetischen Energie,  $\mathbf{E}$  die Einheitsmatrix,  $\Delta$  eine Diagonalmatrix mit den Elementen:

$$\Delta_i = \frac{h}{8\pi^2 \nu_i} \cdot \coth \frac{h \nu_i}{2kT}$$

und  $\mathbf{L}$ , die Eigenvektormatrix, die die Transformationsmatrix zwischen inneren Symmetriekoordinaten  $\mathbf{S}$  und Normalkoordinaten  $\mathbf{Q}$  gemäß  $\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q}$  darstellt.

Bekanntlich gilt zwischen der inversen Matrix der kinetischen Energie  $\mathbf{G}$  und der  $\mathbf{L}$ -Matrix die Beziehung

$$\mathbf{G} = \mathbf{L} \mathbf{L}'. \quad (3)$$

Es wurde festgestellt, daß man in vielen Fällen die Näherung  $L_{ij} = 0$  für  $i < j$  einführen kann<sup>2,4,5</sup>, was

zu erheblicher Vereinfachung des Rechenproblems führt. Die Berechnung der  $\sum$ -Matrix kann allgemein nach Gl. (2) erfolgen; die  $\mathbf{L}$ -Matrix wird nach Gl. (3) mit der oben eingeführten Näherung ermittelt<sup>4,5</sup>.

MÜLLER und Mitarb.<sup>6</sup> haben vor kurzem eine Näherungsmethode entwickelt, mit der es ohne Lösung eines inversen Eigenwertproblems möglich ist, mittlere Schwingungsamplituden im Falle des Vorliegens charakteristischer Frequenzen näherungsweise zu berechnen. Bei dieser Methode wird ein gegebenes kompliziertes Molekül in Bruchstücke von je drei Atome des Typs  $\text{XY}_2$  bzw.  $\text{XYZ}$  zerlegt, und die Schwingungsfrequenzen dieser „Pseudo-Moleküle“ abgeschätzt. Mit diesen Werten lassen sich mittlere Schwingungsamplituden aus den  $\sum$ -Elementen für  $n=2$  ( $\text{XY}_2$ -Bruchstücke) und  $n=3$  ( $\text{XYZ}$ -Bruchstücke), aus den einfachen bereits angegebenen Formeln<sup>6</sup> berechnen.

In ihrer Arbeit haben MÜLLER und Mitarb.<sup>6</sup> diese Methode an einigen Beispielen erläutert und gezeigt, daß die so erhaltenen Werte gut mit denjenigen, die mit einer vollständigeren Methode erhalten wurden, übereinstimmen. Es ist der Zweck dieser Arbeit, mittlere Schwingungsamplituden für eine größere Reihe von Molekülen nach der beschriebenen Näherung zu berechnen, um somit die Gültigkeit derselben an weiteren Beispielen zu prüfen und zu bestätigen.

Aus Tab. 1 sind die mittleren Schwingungsamplituden für eine Reihe von Molekülen und Ionen des Typs  $\text{ZXY}_3$  ( $\text{C}_{3v}$ ) zu entnehmen und aus Tab. 2 die

Reprints request to Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 Esq. 115, La Plata, Argentina.

<sup>1</sup> S. J. CYVIN, Mean Square Amplitudes and Molecular Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1968.

<sup>2</sup> A. MÜLLER, Z. Phys. Chem. Leipzig **238**, 116 [1968].

<sup>3</sup> A. MÜLLER, B. KREBS, A. FADINI, O. GLEMSE, S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, I. ELVEBREDD, G. HAGEN u. B. VIZI, Z. Naturforsch. **23 a**, 1656 [1968].

<sup>4</sup> C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectr. **26**, 454 [1968].

<sup>5</sup> C. J. PEACOCK, U. HEIDBORN u. A. MÜLLER, J. Mol. Spectr. **30**, 338 [1969].

<sup>6</sup> A. MÜLLER, C. J. PEACOCK, H. SCHULZE u. U. HEIDBORN, J. Mol. Struct. **3**, 252 [1969].



| ZXY <sub>3</sub>                | T(°K) | u(XY)    | u(XZ)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) | ZXY <sub>3</sub>    | T(°K) | u(XY)    | u(XY)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) |
|---------------------------------|-------|----------|--------|----------|----------|---------------------|-------|----------|--------|----------|----------|
| OPCl <sub>3</sub>               | 298,2 | a 0,0464 | 0,0354 | 0,085    | 0,068    | BrGeH <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0894 | 0,0477 | 0,156    | 0,134    |
|                                 |       | b 0,0470 | —      | 0,079    | —        |                     |       | b 0,0894 | —      | 0,155    | —        |
|                                 |       | c 0,0472 | 0,0359 | —        | 0,069    |                     |       | c 0,0894 | 0,0477 | —        | 0,145    |
|                                 | 0     | a 0,0428 | 0,0353 | 0,060    | 0,058    |                     | 0     | a 0,0894 | 0,0379 | 0,155    | 0,128    |
|                                 |       | b 0,0435 | —      | 0,056    | —        |                     |       | b 0,0894 | —      | 0,154    | —        |
|                                 |       | c 0,0437 | 0,0357 | —        | 0,059    |                     |       | c 0,0894 | 0,0379 | —        | 0,137    |
| OPBr <sub>3</sub>               | 298,2 | a 0,0464 | 0,0359 | 0,090    | 0,077    | IGeH <sub>3</sub>   | 298,2 | a 0,0895 | 0,0517 | 0,157    | 0,143    |
|                                 |       | b 0,0507 | —      | 0,084    | —        |                     |       | b 0,0895 | —      | 0,156    | —        |
|                                 |       | c 0,0490 | 0,0371 | —        | 0,078    |                     |       | c 0,0895 | 0,0524 | —        | 0,151    |
|                                 | 0     | a 0,0407 | 0,0357 | 0,051    | 0,059    |                     | 0     | a 0,0895 | 0,0380 | 0,155    | 0,134    |
|                                 |       | b 0,0435 | —      | 0,050    | —        |                     |       | b 0,0895 | —      | 0,155    | —        |
|                                 |       | c 0,0427 | 0,0366 | —        | 0,061    |                     |       | c 0,0895 | 0,0384 | —        | 0,141    |
| HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 298,2 | a 0,0395 | 0,0862 | 0,063    | 0,109    | HGeCl <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0461 | 0,0886 | 0,102    | 0,137    |
|                                 |       | b 0,0395 | —      | 0,060    | —        |                     |       | b 0,0465 | —      | 0,098    | —        |
|                                 |       | c 0,0392 | 0,0863 | —        | 0,108    |                     |       | c 0,0462 | 0,0887 | —        | 0,131    |
|                                 | 0     | a 0,0392 | 0,0862 | 0,058    | 0,109    |                     | 0     | a 0,0405 | 0,0886 | 0,066    | 0,130    |
|                                 |       | b 0,0392 | —      | 0,056    | —        |                     |       | b 0,0408 | —      | 0,064    | —        |
|                                 |       | c 0,0389 | 0,0863 | —        | 0,107    |                     |       | c 0,0406 | 0,0887 | —        | 0,127    |
| HOPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 298,2 | a 0,0398 | 0,0415 | 0,059    | 0,067    | HGeBr <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0476 | 0,0895 | 0,109    | 0,142    |
|                                 |       | b 0,0397 | —      | 0,059    | —        |                     |       | b 0,0488 | —      | 0,104    | —        |
|                                 |       | c 0,0394 | 0,0420 | —        | 0,069    |                     |       | c 0,0478 | 0,0899 | —        | 0,133    |
|                                 | 0     | a 0,0394 | 0,0409 | 0,056    | 0,060    |                     | 0     | a 0,0376 | 0,0895 | 0,056    | 0,132    |
|                                 |       | b 0,0394 | —      | 0,056    | —        |                     |       | b 0,0384 | —      | 0,055    | —        |
|                                 |       | c 0,0391 | 0,0415 | —        | 0,061    |                     |       | c 0,0380 | 0,0897 | —        | 0,129    |
| OVF <sub>3</sub>                | 298,2 | a 0,0404 | 0,0366 | 0,098    | 0,079    | ClGeBr <sub>3</sub> | 298,2 | a 0,0477 | 0,0472 | 0,111    | 0,099    |
|                                 |       | b 0,0409 | —      | 0,092    | —        |                     |       | b 0,0498 | —      | 0,109    | —        |
|                                 |       | c 0,0410 | 0,0365 | —        | 0,076    |                     |       | c 0,0481 | 0,0465 | —        | 0,098    |
|                                 | 0     | a 0,0394 | 0,0364 | 0,072    | 0,065    |                     | 0     | a 0,0376 | 0,0411 | 0,057    | 0,060    |
|                                 |       | b 0,0399 | —      | 0,070    | —        |                     |       | b 0,0387 | —      | 0,057    | —        |
|                                 |       | c 0,0399 | 0,0362 | —        | 0,064    |                     |       | c 0,0381 | 0,0410 | —        | 0,059    |
| OVCl <sub>3</sub>               | 298,2 | a 0,0459 | 0,0369 | 0,112    | 0,090    | FGeH <sub>3</sub>   | 298,2 | a 0,0893 | 0,0415 | 0,156    | 0,125    |
|                                 |       | b 0,0470 | —      | 0,108    | —        |                     |       | b 0,0893 | —      | 0,154    | —        |
|                                 |       | c 0,0469 | 0,0372 | —        | 0,085    |                     |       | c 0,0893 | 0,0418 | —        | 0,131    |
|                                 | 0     | a 0,0411 | 0,0366 | 0,068    | 0,067    |                     | 0     | a 0,0893 | 0,0401 | 0,154    | 0,122    |
|                                 |       | b 0,0420 | —      | 0,067    | —        |                     |       | b 0,0893 | —      | 0,153    | —        |
|                                 |       | c 0,0420 | 0,0363 | —        | 0,065    |                     |       | c 0,0893 | 0,0403 | —        | 0,127    |
| OVBr <sub>3</sub>               | 298,2 | a 0,0465 | 0,0371 | 0,119    | 0,097    | ClGeH <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0893 | 0,0464 | 0,156    | 0,134    |
|                                 |       | b 0,0498 | —      | 0,112    | —        |                     |       | b 0,0893 | —      | 0,155    | —        |
|                                 |       | c 0,0491 | 0,0381 | —        | 0,092    |                     |       | c 0,0892 | 0,0467 | —        | 0,141    |
|                                 | 0     | a 0,0384 | 0,0368 | 0,058    | 0,067    |                     | 0     | a 0,0893 | 0,0407 | 0,154    | 0,128    |
|                                 |       | b 0,0401 | —      | 0,057    | —        |                     |       | b 0,0893 | —      | 0,153    | —        |
|                                 |       | c 0,0402 | 0,0374 | —        | 0,066    |                     |       | c 0,0893 | 0,0409 | —        | 0,134    |
| ClReO <sub>3</sub>              | 298,2 | a 0,0346 | 0,0550 | 0,068    | 0,091    | ISiBr <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0463 | 0,0648 | 0,118    | 0,087    |
|                                 |       | b 0,0345 | —      | 0,063    | —        |                     |       | b 0,0342 | —      | 0,088    | —        |
|                                 |       | c 0,0346 | 0,0563 | —        | 0,099    |                     |       | c 0,0339 | 0,0565 | —        | 0,126    |
|                                 | 0     | a 0,0343 | 0,0432 | 0,060    | 0,067    |                     | 0     | a 0,0414 | 0,0487 | 0,057    | 0,049    |
|                                 |       | b 0,0342 | —      | 0,057    | —        |                     |       | b 0,0308 | —      | 0,050    | —        |
|                                 |       | c 0,0342 | 0,0439 | —        | 0,071    |                     |       | c 0,0306 | 0,0399 | —        | 0,057    |
| BrReO <sub>3</sub>              | 298,2 | a 0,0346 | 0,0571 | 0,070    | 0,099    | ClSiH <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0888 | 0,0461 | 0,151    | 0,128    |
|                                 |       | b 0,0345 | —      | 0,069    | —        |                     |       | b 0,0888 | —      | 0,150    | —        |
|                                 |       | c 0,0345 | 0,0593 | —        | 0,108    |                     |       | c 0,0895 | 0,0474 | —        | 0,134    |
|                                 | 0     | a 0,0343 | 0,0382 | 0,061    | 0,066    |                     | 0     | a 0,0888 | 0,0431 | 0,150    | 0,125    |
|                                 |       | b 0,0342 | —      | 0,060    | —        |                     |       | b 0,0888 | —      | 0,149    | —        |
|                                 |       | c 0,0342 | 0,0393 | —        | 0,070    |                     |       | c 0,0895 | 0,0441 | —        | 0,130    |
| SReO <sub>3</sub>               | 298,2 | a 0,0360 | 0,0384 | 0,074    | 0,077    | BrSiH <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0888 | 0,0476 | 0,151    | 0,132    |
|                                 |       | b 0,0358 | —      | 0,073    | —        |                     |       | b 0,0888 | —      | 0,150    | —        |
|                                 |       | c 0,0360 | 0,0382 | —        | 0,081    |                     |       | c 0,0888 | 0,0492 | —        | 0,138    |
|                                 | 0     | a 0,0357 | 0,0351 | 0,063    | 0,062    |                     | 0     | a 0,0888 | 0,0422 | 0,150    | 0,127    |
|                                 |       | b 0,0354 | —      | 0,062    | —        |                     |       | b 0,0888 | —      | 0,149    | —        |
|                                 |       | c 0,0355 | 0,0350 | —        | 0,063    |                     |       | c 0,0888 | 0,0434 | —        | 0,132    |

Tab. 1

| ZXY <sub>3</sub>    | T(°K) | u(XY)    | u(XZ)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) | ZXY <sub>3</sub>                | T(°K) | u(XY)    | u(XZ)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) |
|---------------------|-------|----------|--------|----------|----------|---------------------------------|-------|----------|--------|----------|----------|
| ISiH <sub>3</sub>   | 298,2 | a 0,0887 | 0,0516 | 0,152    | 0,139    | SSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 298,2 | a 0,0390 | 0,0467 | 0,059    | 0,069    |
|                     |       | b 0,0888 | —      | 0,151    | —        |                                 |       | b 0,0389 | —      | 0,056    | —        |
|                     |       | c 0,0887 | 0,0536 | —        | 0,146    |                                 |       | c 0,0386 | 0,0541 | —        | 0,073    |
|                     | 0     | a 0,0887 | 0,0435 | 0,151    | 0,132    |                                 | 0     | a 0,0387 | 0,0429 | 0,056    | 0,059    |
|                     |       | b 0,0888 | —      | 0,150    | —        |                                 |       | b 0,0386 | —      | 0,053    | —        |
|                     |       | c 0,0887 | 0,0449 | —        | 0,138    |                                 |       | c 0,0384 | 0,0482 | —        | 0,062    |
| HSiF <sub>3</sub>   | 298,2 | a 0,0402 | 0,0865 | 0,075    | 0,117    | HSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 298,2 | a 0,0375 | 0,0812 | 0,059    | 0,104    |
|                     |       | b 0,0404 | —      | 0,071    | —        |                                 |       | b 0,0376 | —      | 0,057    | —        |
|                     |       | c 0,0399 | 0,0866 | —        | 0,115    |                                 |       | c 0,0372 | 0,0813 | —        | 0,102    |
|                     | 0     | a 0,0397 | 0,0865 | 0,063    | 0,115    |                                 | 0     | a 0,0373 | 0,0812 | 0,055    | 0,103    |
|                     |       | b 0,0399 | —      | 0,061    | —        |                                 |       | b 0,0375 | —      | 0,054    | —        |
|                     |       | c 0,0395 | 0,0866 | —        | 0,113    |                                 |       | c 0,0371 | 0,0813 | —        | 0,102    |
| HSiCl <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0464 | 0,0876 | 0,090    | 0,129    | FSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 298,2 | a 0,0364 | 0,0426 | 0,055    | 0,064    |
|                     |       | b 0,0480 | —      | 0,086    | —        |                                 |       | b 0,0366 | —      | 0,055    | —        |
|                     |       | c 0,0472 | 0,0897 | —        | 0,122    |                                 |       | c 0,0361 | 0,0433 | —        | 0,065    |
|                     | 0     | a 0,0432 | 0,0876 | 0,062    | 0,125    |                                 | 0     | a 0,0363 | 0,0416 | 0,053    | 0,058    |
|                     |       | b 0,0445 | —      | 0,061    | —        |                                 |       | b 0,0365 | —      | 0,053    | —        |
|                     |       | c 0,0441 | 0,0879 | —        | 0,120    |                                 |       | c 0,0360 | 0,0423 | —        | 0,059    |
| HSiBr <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0476 | 0,0880 | 0,094    | 0,134    | HOSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 298,2 | a 0,0377 | 0,0411 | 0,056    | 0,063    |
|                     |       | b 0,0502 | —      | 0,091    | —        |                                 |       | b 0,0376 | —      | 0,055    | —        |
|                     |       | c 0,0489 | 0,0887 | —        | 0,124    |                                 |       | c 0,0372 | 0,0419 | —        | 0,064    |
|                     | 0     | a 0,0420 | 0,0880 | 0,053    | 0,127    |                                 | 0     | a 0,0374 | 0,0405 | 0,053    | 0,058    |
|                     |       | b 0,0438 | —      | 0,052    | —        |                                 |       | b 0,0374 | —      | 0,053    | —        |
|                     |       | c 0,0432 | 0,0885 | —        | 0,122    |                                 |       | c 0,0371 | 0,0413 | —        | 0,059    |
| FSiCl <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0416 | 0,0413 | 0,092    | 0,078    | HOS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 298,2 | a 0,0381 | 0,0411 | 0,068    | 0,074    |
|                     |       | b 0,0453 | —      | 0,094    | —        |                                 |       | b 0,0382 | —      | 0,067    | —        |
|                     |       | c 0,0406 | 0,0410 | —        | 0,076    |                                 |       | c 0,0380 | 0,0414 | —        | 0,075    |
|                     | 0     | a 0,0395 | 0,0407 | 0,062    | 0,062    |                                 | 0     | a 0,0376 | 0,0400 | 0,061    | 0,064    |
|                     |       | b 0,0422 | —      | 0,064    | —        |                                 |       | b 0,0377 | —      | 0,060    | —        |
|                     |       | c 0,0392 | 0,0405 | —        | 0,061    |                                 |       | c 0,0375 | 0,0403 | —        | 0,064    |
| BrSiCl <sub>3</sub> | 298,2 | a 0,0460 | 0,0502 | 0,106    | 0,077    | FCrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 298,2 | a 0,0389 | 0,0454 | 0,071    | 0,086    |
|                     |       | b 0,0457 | —      | 0,087    | —        |                                 |       | b 0,0389 | —      | 0,071    | —        |
|                     |       | c 0,0453 | 0,0551 | —        | 0,109    |                                 |       | c 0,0387 | 0,0457 | —        | 0,088    |
|                     | 0     | a 0,0429 | 0,0433 | 0,066    | 0,053    |                                 | 0     | a 0,0384 | 0,0433 | 0,063    | 0,069    |
|                     |       | b 0,0430 | —      | 0,061    | —        |                                 |       | b 0,0384 | —      | 0,062    | —        |
|                     |       | c 0,0427 | 0,0465 | —        | 0,063    |                                 |       | c 0,0383 | 0,0436 | —        | 0,069    |
| ClSiBr <sub>3</sub> | 298,2 | a 0,0477 | 0,0471 | 0,100    | 0,084    | ClCrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 298,2 | a 0,0388 | 0,0485 | 0,072    | 0,093    |
|                     |       | b 0,0513 | —      | 0,080    | —        |                                 |       | b 0,0389 | —      | 0,072    | —        |
|                     |       | c 0,0671 | 0,0477 | —        | 0,087    |                                 |       | c 0,0387 | 0,0481 | —        | 0,099    |
|                     | 0     | a 0,0419 | 0,0437 | 0,054    | 0,056    |                                 | 0     | a 0,0384 | 0,0426 | 0,063    | 0,069    |
|                     |       | b 0,0441 | —      | 0,049    | —        |                                 |       | b 0,0385 | —      | 0,063    | —        |
|                     |       | c 0,0525 | 0,0440 | —        | 0,057    |                                 |       | c 0,0383 | 0,0426 | —        | 0,071    |
| ISiCl <sub>3</sub>  | 298,2 | a 0,0467 | 0,0510 | 0,115    | 0,078    | NOsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 298,2 | a 0,0366 | 0,0359 | 0,069    | 0,076    |
|                     |       | b 0,0467 | —      | 0,109    | —        |                                 |       | b 0,0365 | —      | 0,069    | —        |
|                     |       | c 0,0461 | 0,0567 | —        | 0,115    |                                 |       | c 0,0366 | 0,0358 | —        | 0,076    |
|                     | 0     | a 0,0435 | 0,0429 | 0,069    | 0,052    |                                 | 0     | a 0,0360 | 0,0356 | 0,061    | 0,065    |
|                     |       | b 0,0437 | —      | 0,068    | —        |                                 |       | b 0,0360 | —      | 0,061    | —        |
|                     |       | c 0,0433 | 0,0464 | —        | 0,063    |                                 |       | c 0,0360 | 0,0356 | —        | 0,065    |

Tab. 1. Mittlere Schwingungsamplituden für ZXY<sub>3</sub>(C<sub>3v</sub>)-Moleküle. Werte in Å, erhalten von: a) vollständige Rechnung<sup>3</sup>; b) XY<sub>2</sub>-Bruchstück; c) ZXY-Bruchstück.

entsprechenden Werte für Moleküle des Typs ZXY<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>). Die Rechnungen wurden für zwei Temperaturen (298,2 und 0 °K) durchgeführt und die erhaltenen Werte jeweils mit den Werten verglichen, die mit vollständiger Rechnung erhalten wurden. Die Schwingungsfrequenzen sind die gleichen wie bei<sup>3</sup>. Zur Mittelung bei entarteten Schwingungen vgl.<sup>6</sup>.

Wie leicht zu ersehen ist, liefern die Näherungsrechnungen brauchbare Werte, vor allem wenn das Zentralatom relativ schwerer ist; aber auch in allen Fällen und auch bei den Amplituden für nicht gebundene Atome [ $u(Y...Y)$  und  $u(Y...Z)$ ] ist die Übereinstimmung relativ gut. Die Unterschiede zu den Literaturwerten sind lediglich in wenigen

| ZXY <sub>2</sub>              | T(°K) | u(XY)    | u(XZ)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) | ZXY <sub>2</sub>  | T(°K) | u(XY)    | u(XZ)  | u(Y...Y) | u(Y...Z) |
|-------------------------------|-------|----------|--------|----------|----------|-------------------|-------|----------|--------|----------|----------|
| OCH <sub>2</sub>              | 298,2 | a 0,0805 | 0,0377 | 0,121    | 0,096    | SCCl <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0509 | 0,0420 | 0,083    | 0,065    |
|                               |       | b 0,0804 | —      | 0,120    | —        |                   |       | b 0,0555 | —      | 0,091    | —        |
|                               |       | c 0,0804 | 0,0374 | —        | 0,094    |                   |       | c 0,0556 | 0,0380 | —        | 0,051    |
|                               | 0     | a 0,0805 | 0,0377 | 0,121    | 0,096    |                   | 0     | a 0,0491 | 0,0416 | 0,059    | 0,052    |
|                               |       | b 0,0804 | —      | 0,120    | —        |                   |       | b 0,0527 | —      | 0,063    | —        |
|                               |       | c 0,0804 | 0,0374 | —        | 0,094    |                   |       | c 0,0533 | 0,0375 | —        | 0,040    |
| OCD <sub>2</sub>              | 298,2 | a 0,0686 | 0,0375 | 0,100    | 0,083    | FCIF <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0493 | 0,0450 | 0,085    | 0,064    |
|                               |       | b 0,0682 | —      | 0,100    | —        |                   |       | b 0,0505 | —      | 0,077    | —        |
|                               |       | c 0,0683 | 0,0379 | —        | 0,079    |                   |       | c 0,0495 | 0,0473 | —        | 0,067    |
|                               | 0     | a 0,0686 | 0,0375 | 0,100    | 0,082    |                   | 0     | a 0,0466 | 0,0435 | 0,070    | 0,059    |
|                               |       | b 0,0682 | —      | 0,100    | —        |                   |       | b 0,0476 | —      | 0,066    | —        |
|                               |       | c 0,0683 | 0,0379 | —        | 0,079    |                   |       | c 0,0471 | 0,0425 | —        | 0,060    |
| HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 298,2 | a 0,0409 | 0,0802 | 0,049    | 0,096    | FBrF <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0468 | 0,0432 | 0,088    | 0,066    |
|                               |       | b 0,0404 | —      | 0,046    | —        |                   |       | b 0,0473 | —      | 0,086    | —        |
|                               |       | c 0,0409 | 0,0807 | —        | 0,091    |                   |       | c 0,0471 | 0,0424 | —        | 0,072    |
|                               | 0     | a 0,0408 | 0,0802 | 0,048    | 0,096    |                   | 0     | a 0,0438 | 0,0412 | 0,071    | 0,059    |
|                               |       | b 0,0404 | —      | 0,046    | —        |                   |       | b 0,0442 | —      | 0,070    | —        |
|                               |       | c 0,0408 | 0,0806 | —        | 0,091    |                   |       | c 0,0441 | 0,0407 | —        | 0,063    |
| DCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 298,2 | a 0,0408 | 0,0683 | 0,049    | 0,083    | HONO <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0390 | 0,0469 | 0,049    | 0,054    |
|                               |       | b 0,0407 | —      | 0,047    | —        |                   |       | b 0,0385 | —      | 0,050    | —        |
|                               |       | c 0,0412 | 0,0684 | —        | 0,078    |                   |       | c 0,0390 | 0,0485 | —        | 0,051    |
|                               | 0     | a 0,0407 | 0,0683 | 0,048    | 0,083    |                   | 0     | a 0,0389 | 0,0463 | 0,048    | 0,052    |
|                               |       | b 0,0407 | —      | 0,046    | —        |                   |       | b 0,0385 | —      | 0,049    | —        |
|                               |       | c 0,0411 | 0,0684 | —        | 0,078    |                   |       | c 0,0390 | 0,0479 | —        | 0,049    |
| OCF <sub>2</sub>              | 298,2 | a 0,0436 | 0,0362 | 0,053    | 0,050    | DONO <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0391 | 0,0463 | 0,048    | 0,055    |
|                               |       | b 0,0454 | —      | 0,054    | —        |                   |       | b 0,0387 | —      | 0,047    | —        |
|                               |       | c 0,0457 | 0,0364 | —        | 0,052    |                   |       | c 0,0392 | 0,0477 | —        | 0,053    |
|                               | 0     | a 0,0434 | 0,0362 | 0,051    | 0,048    |                   | 0     | a 0,0391 | 0,0458 | 0,047    | 0,053    |
|                               |       | b 0,0452 | —      | 0,051    | —        |                   |       | b 0,0386 | —      | 0,047    | —        |
|                               |       | c 0,0466 | 0,0363 | —        | 0,050    |                   |       | c 0,0392 | 0,0472 | —        | 0,051    |
| OCCl <sub>2</sub>             | 298,2 | a 0,0498 | 0,0369 | 0,068    | 0,058    | FNO <sub>2</sub>  | 298,2 | a 0,0380 | 0,0481 | 0,055    | 0,059    |
|                               |       | b 0,0531 | —      | 0,069    | —        |                   |       | b 0,0376 | —      | 0,058    | —        |
|                               |       | c 0,0532 | 0,0384 | —        | 0,062    |                   |       | c 0,0381 | 0,0498 | —        | 0,053    |
|                               | 0     | a 0,0480 | 0,0368 | 0,054    | 0,052    |                   | 0     | a 0,0379 | 0,0472 | 0,052    | 0,055    |
|                               |       | b 0,0511 | —      | 0,054    | —        |                   |       | b 0,0376 | —      | 0,053    | —        |
|                               |       | c 0,0515 | 0,0383 | —        | 0,056    |                   |       | c 0,0381 | 0,0489 | —        | 0,051    |
| OCBr <sub>2</sub>             | 298,2 | a 0,0506 | 0,0368 | 0,071    | 0,062    | ClNO <sub>2</sub> | 298,2 | a 0,0388 | 0,0434 | 0,056    | 0,063    |
|                               |       | b 0,0564 | —      | 0,072    | —        |                   |       | b 0,0384 | —      | 0,062    | —        |
|                               |       | c 0,0554 | 0,0392 | —        | 0,072    |                   |       | c 0,0390 | 0,0452 | —        | 0,062    |
|                               | 0     | a 0,0474 | 0,0367 | 0,046    | 0,052    |                   | 0     | a 0,0387 | 0,0425 | 0,053    | 0,055    |
|                               |       | b 0,0521 | —      | 0,046    | —        |                   |       | b 0,0384 | —      | 0,056    | —        |
|                               |       | c 0,0523 | 0,0388 | —        | 0,060    |                   |       | c 0,0389 | 0,0443 | —        | 0,054    |
| SCF <sub>2</sub>              | 298,2 | a 0,0457 | 0,0385 | 0,056    | 0,053    |                   |       |          |        |          |          |
|                               |       | b 0,0486 | —      | 0,058    | —        |                   |       |          |        |          |          |
|                               |       | c 0,0486 | 0,0381 | —        | 0,059    |                   |       |          |        |          |          |
|                               | 0     | a 0,0453 | 0,0383 | 0,053    | 0,049    |                   |       |          |        |          |          |
|                               |       | b 0,0480 | —      | 0,055    | —        |                   |       |          |        |          |          |
|                               |       | c 0,0482 | 0,0380 | —        | 0,052    |                   |       |          |        |          |          |

Tab. 2. Mittlere Schwingungsamplitude für ZXY<sub>2</sub>(C<sub>2v</sub>)-Moleküle. Werte in Å, erhalten von: a) vollständige Rechnung<sup>3</sup>; b) XY<sub>2</sub>-Bruchstück; c) ZXY-Bruchstück.

Fällen größer als 5%, und zwar dann, wenn die Masse der Außenatome im Verhältnis zur Masse des Zentralatoms groß ist und vor allen Dingen, wenn mehrere schwere Außenatome vorhanden sind (vgl. z. B. ISiBr<sub>3</sub>, OPBr<sub>3</sub>, HSiBr<sub>3</sub> etc.).

Man kann also zusammenfassend und an Hand unserer Rechnungen sagen, daß diese Methode mit geringem Rechenaufwand zu guten Ergebnissen führt und vor allen Dingen für Überschlagsrechnungen

außerordentlich brauchbar ist. Die Methode kann man allgemein für ein beliebiges Molekül anwenden, vorausgesetzt, daß die Zuordnung ihrer Schwingungsfrequenzen bekannt ist und charakteristische Schwingungen vorliegen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und einem Kontrakt der UNLP durchgeführt.