

## Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden einiger tetraedrischer Moleküle und Ionen nach der Methode der charakteristischen Schwingungen

Von

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1974)

*Calculation of Mean Amplitudes of Vibration for Some Tetrahedral Molecules and Ions Using the Method of the Characteristic Vibrations*

Mean amplitudes of vibration of a series of tetrahedral  $XY_4$  molecules and ions (hydrides, halides, oxides and oxoanions) have been calculated using the "Method of the Characteristic Vibrations" of A. Müller. The results indicate that this method leads to very good values for most of the investigated species, and especially in the cases of high  $M_X/M_Y$  mass ratio.

Zur Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten verwenden wir seit einiger Zeit, und mit sehr guten Erfolg, die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von A. Müller<sup>1, 2</sup> (vgl. auch <sup>3</sup>). In einer früheren Mitteilung<sup>4</sup> haben wir die Anwendbarkeit dieser Methode auf oktaedrische Moleküle untersucht und dabei bewiesen, daß man auch bei Species mit einer so hohen Symmetrie ausgezeichnete Ergebnisse erhalten kann.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir feststellen, inwieweit diese Näherungsmethode auch im Falle von tetraedrischen Molekülen und Ionen anwendbar ist. Zu diesem Zweck haben wir mit ihr mittlere Schwingungsamplituden für eine größere Reihe von tetraedrisch gebauten Haliden, Hydriden, Oxiden und Oxoanionen berechnet, und die Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen, welche durch vollständige Berechnung erhalten wurden.

Zur Durchführung der Berechnungen, behandelt man die  $T_d$ -Species

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Hydride* (alle Werte in Å)

Molekül	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit
CH <sub>4</sub>	C—H	0,0775	0,0781	0,0775	0,0781
	H ... H	0,1245	0,127	0,1246	0,127
CD <sub>4</sub>	C—D	0,0664	0,0669	0,0664	0,0669
	D ... D	0,1050	0,106	0,1051	0,106
SiH <sub>4</sub>	Si—H	0,0888	0,0889	0,0888	0,0889
	H ... H	0,1491	0,149	0,1500	0,150
SiD <sub>4</sub>	Si—D	0,0753	0,0755	0,0754	0,075
	D ... D	0,1256	0,125	0,1284	0,128
GeH <sub>4</sub>	Ge—H	0,0895	0,0896	0,0895	0,0896
	H ... H	0,1513	0,154	0,1525	0,155
GeD <sub>4</sub>	Ge—D	0,0755	0,0754	0,0756	0,0754
	D ... D	0,1273	0,128	0,1309	0,132

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Tetrafluoride und Tetra-chloride* (alle Werte in Å)

Molekül	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit
CF <sub>4</sub>	C—F	0,0444	0,0456	0,0448	0,0459
	F ... F	0,0520	0,053	0,0551	0,056
CCl <sub>4</sub>	C—Cl	0,0509	0,0552	0,0533	0,0591
	Cl ... Cl	0,0538	0,056	0,0683	0,072
SiF <sub>4</sub>	Si—F	0,0390	0,0403	0,0394	0,0408
	F ... F	0,0610	0,0619	0,0720	0,072
SiCl <sub>4</sub>	Si—Cl	0,0432	0,0456	0,0463	0,0500
	Cl ... Cl	0,0608	0,063	0,0881	0,091
GeF <sub>4</sub>	Ge—F	0,0377	0,0381	0,0386	0,0391
	F ... F	0,0675	0,067	0,0886	0,088
GeCl <sub>4</sub>	Ge—Cl	0,0401	0,0408	0,0452	0,0464
	Cl ... Cl	0,0640	0,065	0,0990	0,100

als  $XY_2$ -, „Pseudo-Moleküle“ der Symmetrie  $C_{2v}$ , welchen man folgende Schwingungsfrequenzen zuordnet:

$$\nu_s = \nu_1 (A_1)$$

$$\nu_{as} = \nu_3 (F_2)$$

$$\delta = [3 \nu_4 (F_2) + 2 \nu_2 (E)] \cdot \frac{1}{5}$$

sowie einem Winkel  $2A = 109^\circ 28'$ . Die Schwingungen  $\nu_1 (A_1)$ ,  $\nu_2 (E)$ ,  $\nu_3 (F_2)$  und  $\nu_4 (F_2)$  beziehen sich auf die gemessenen Frequenzwerte der entsprechenden Tetraeder.

Fast alle benutzten Schwingungsfrequenzen wurden dem Buch von Siebert<sup>5</sup> entnommen, nur für einige Species stammen diese Daten aus anderer Quelle (SiD<sub>4</sub> und SnCl<sub>4</sub><sup>6</sup>; PbCl<sub>4</sub> und HfCl<sub>4</sub><sup>7</sup> und VO<sub>4</sub><sup>3-8</sup>).

Die berechneten Werte für Methan, Monosilan und Monogerman (und ihre deuterierten Formen) sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Der

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Tetrabromide und Tetraiodide* (alle Werte in Å)

Molekül	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit
CBr <sub>4</sub>	C—Br	0,0515	0,0607	0,0566	0,0737
	Br ... Br	0,0474	0,0500	0,0754	0,081
CJ <sub>4</sub>	C—J	0,0546	0,0693	0,0628	0,0974
	J ... J	0,0454	0,048	0,0850	0,094
SiBr <sub>4</sub>	Si—Br	0,0424	0,0476	0,0488	0,0595
	Br ... Br	0,0528	0,056	0,0957	0,103
SiJ <sub>4</sub>	Si—J	0,0442	0,0523	0,0546	0,0752
	J ... J	0,0508	0,054	0,1097	0,121

Tabelle 4. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Metalltetrachloride* (alle Werte in Å)

Molekül	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>9</sup>	d. Arbeit
SnCl <sub>4</sub>	Sn—Cl	0,0395	0,0400	0,0459	0,0468
	Cl ... Cl	0,0699	0,071	0,1207	0,122
PbCl <sub>4</sub>	Pb—Cl	0,0406	0,0408	0,0495	0,0500
	Cl ... Cl	0,0762	0,076	0,1466	0,147
TiCl <sub>4</sub>	Ti—Cl	0,0420	0,0433	0,0468	0,0490
	Cl ... Cl	0,0684	0,071	0,1139	0,120
VCl <sub>4</sub>	V—Cl	0,0420	0,0433	0,0471	0,0493
	Cl ... Cl	0,0690	0,069	0,1162	0,113
HfCl <sub>4</sub>	Hf—Cl	0,0392	0,0396	0,0464	0,0473
	Cl ... Cl	0,0761	0,077	0,1476	0,149

Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Literaturwerten<sup>9</sup> zeigt deutlich, daß die Näherungsmethode in diesen Fällen ganz ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Dies erfüllt auch die Erwartungen; die Schwingungen sind bei solchen Species sehr charakteristisch, da die Massen der Zentralatome dieser XY<sub>4</sub>-Moleküle sehr groß sind im Vergleich zu jenen der leichten Außenatome. Bekanntlich begünstigt ein hohes  $M_X/M_Y$ -Massenverhältnis die Anwendungsmöglichkeiten der Methode (vgl. <sup>10</sup>).

Tabelle 5. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Oxoanionen der Hauptgruppenelemente* (alle Werte in Å)

Anion	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>11</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>11</sup>	d. Arbeit
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P—O	0,040	0,040	0,041	0,041
	O ... O	0,057	0,057	0,061	0,060
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	As—O	0,040	0,040	0,041	0,041
	O ... O	0,063	0,062	0,071	0,070
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S—O	0,038	0,039	0,039	0,039
	O ... O	0,055	0,055	0,058	0,058
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Se—O	0,038	0,038	0,039	0,039
	O ... O	0,062	0,061	0,069	0,068
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl—O	0,038	0,039	0,038	0,039
	O ... O	0,055	0,055	0,058	0,057

Tabelle 6. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger Oxoanionen und Oxide der Übergangsmetalle* (alle Werte in Å)

Species	Abstand	0 °K		298 °K	
		Literat. <sup>11</sup>	d. Arbeit	Literat. <sup>11</sup>	d. Arbeit
VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	V—O	0,042	0,041	0,043	0,042
	O ... O	0,066	0,065	0,076	0,075
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cr—O	0,040	0,040	0,040	0,041
	O ... O	0,063	0,063	0,072	0,072
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mo—O	0,038	0,038	0,039	0,038
	O ... O	0,063	0,064	0,072	0,074
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	W—O	0,037	0,036	0,037	0,037
	O ... O	0,062	0,062	0,071	0,072
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn—O	0,039	0,039	0,040	0,040
	O ... O	0,062	0,061	0,070	0,067
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tc—O	0,037	0,037	0,037	0,037
	O ... O	0,063	0,063	0,072	0,073
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Re—O	0,035	0,035	0,036	0,035
	O ... O	0,061	0,061	0,070	0,070
RuO <sub>4</sub>	Ru—O	0,037	0,037	0,037	0,037
	O ... O	0,063	0,063	0,073	0,073
OsO <sub>4</sub>	Os—O	0,034	0,034	0,035	0,035
	O ... O	0,061	0,061	0,070	0,070

Der Einfluß des Massenverhältnisses auf die Güte der Ergebnisse spiegelt sich auch auf den in Tab. 2 und 3 wiedergegebenen Zahlen wieder. Die Werte für GeF<sub>4</sub> und GeCl<sub>4</sub> sind besser als die, welche für die entsprechenden Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen erhalten wurden; jedoch ist auch noch in diesen letzten Fällen die Überein-

stimmung mit den Literaturwerten als sehr gut zu bezeichnen. Dagegen zeigen die Tetrabrom- und Tetrajod-Derivate des Kohlenstoffs und Siliciums, besonders bei höherer Temperatur, schon starke Abweichungen gegenüber den Literaturdaten.

Die in Tab. 4 angeführten Metalltetrachloride zeigen, daß auch bei solchen Molekülen sehr gute Werte zu erhalten sind. Die größten Abweichungen für die Amplituden der  $M-Cl$ -Bindungen sind wiederum bei den leichtesten Metallen (Ti und V) festzustellen.

Schließlich haben wir auch noch eine größere Reihe von tetraedrischen Oxoanionen berechnet. Wie aus den Tab. 5 und 6 deutlich zu entnehmen ist, sind bei diesen Verbindungen die Ergebnisse ausgezeichnet. Auch hier spielt sicherlich das günstige Massenverhältnis, wiederum durch die vier leichten Außenatome bedingt, eine wichtige Rolle.

Abschließend kann man also sagen, daß die durchgeführten Berechnungen mit aller Deutlichkeit beweisen, daß die „Methode der charakteristischen Schwingungen“ auch im Falle von tetraedrischen Molekülen und Ionen sehr gute Ergebnisse liefert. Ganz besonders gut sind diese, wie auch schon früher in anderen Fällen gezeigt wurde<sup>2,10</sup>, wenn sehr leichte Außenatome (wie z. B. H, F oder O) vorhanden sind. Vorsichtiger sollte man die Ergebnisse behandeln, wenn Amplitudenwerte für Verbindungen mit leichten Zentralatomen oder mit schweren Außenatomen berechnet werden.

Alle Rechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Der Autor dankt dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für seine Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>2</sup> A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations* (S. J. Cyvin, Hrsg.), Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>3</sup> E. J. Baran, *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>4</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- <sup>5</sup> H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- <sup>6</sup> S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. London: McGraw-Hill. 1972.
- <sup>7</sup> G. Nagarajan, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **72**, 657 (1962).
- <sup>8</sup> A. Müller, B. Krebs, W. Rüttner und M. Stockburger, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **71**, 182 (1967).

- <sup>9</sup> *S. J. Cyvin*, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- <sup>10</sup> *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 (1970).
- <sup>11</sup> *A. Müller* und *S. J. Cyvin*, J. Mol. Spectr. **26**, 315 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. E. J. Baran*  
*Facultad de Ciencias Exactas*  
*Calle 47 esq. 115*  
*La Plata*  
*Argentinien*