

Methyl bromosilanes の Raman Spectra について

林 精 一
村 田 弘

種々の有機物に水銀燈の光をあて、そのときの分子的散乱光の中に、入射光と著しく波長の異なるものが存在することおよびその散乱光中の波数の変化が物質によって定まることが Raman によって発見された。さらに、この波数の変化は同じ有機物が赤外吸収スペクトルとして示す波数に等しいものが多いことも見出され、物質によって異なる Raman 線を研究することにより、分子の構造および分子の基準振動を研究しようという重要な応用面をもっている。

本報においては methyltribromosilane, dimethyldibromosilane および trimethylbromosilane の Raman 線を測定したので、まづそれらの波数を報告し、なお, tetrabromosilane および tetramethylsilane の Raman 線によって得られた force constant の値を利用して、E.B.Wilson¹⁾および T.Shimanouchi²⁾³⁾の方法を用いて、 $S_3B_{r,3}(CH_3)$, $S_2B_{r,2}(CH_3)_2$ および $S_1B_r(CH_3)_3$ の基準振動数を計算したので、それをのべることにする。

1. Methyl bromosilanes の Ramanlines (cm^{-1})

$S_3B_{r,3}CH_3$	98 (9s) e, k-	1249 (1s) e, k
	153 (8s) e±, k	1320 (3s) e, k
	186 (8s) e±,	1396 (4b) e, k
	314 (10s) e±, k	2898 (8s) e, k
	453 (4b) e, k	2977 (7s) e, k
	746 (5s) e, k	
$S_2B_{r,2}(CH_3)_2$	118 (8s) e±, k	797 (2s) e, k
	166 (4s) e±, k	1265 (1s) e, k
	208 (9bb) e±, k	1325 (3s) e, k
	355 (10b) e±, k	1395 (4b) e, k
	426 (2s) e, k	2902 (9b) e, k
	682 (5s) e, k	2975 (9b) e, k
$S_1B_r(CH_3)_3$	178 (8b) e±	850 (2s) e, k
	213 (4s) e±, k	1258 (1s) e, k
	242 (5s) e±, k	1325 (5s) e, k
	374 (7b) e±, k	1398 (5b) e, k
	635 (9b) e±, k	2904 (10b) e, k
	697 (3s) e, k	2973 (10b) e, k
	758 (3s) e, k	

この値の表について () の 1~10の数はスペクトル線の強さをあらわし、1は最も弱

い線を, また10は最も強い線を示すものである。なお, s は sharp な線を, b は broadな線を意味する。かつこのあとに e および K はそれぞれ得られた Raman 線の波数が 22938 ± 10 および 24705 ± 10 であることを示す。(ここで 22938 および 24705 はそれぞれ Hg の e 線および K 線の波数を示す。)

2. 分子の基準振動数の計算

分子の基準振動数の計算を行うには, 分子の運動および位置エネルギーを同一の座標で表わし分子全体の移動および廻転の運動量が0になることを条件として振動の自由度に相当する次数をもった Secular equation 永年方程式を作ることが必要である。

分子の運動エネルギーは, もちろん直交座標によってあらわすのが便利である。これに対して分子の振動の位置エネルギーは原子間隔, 原子価角の変化, すなわち分子内座標の項で表わした方がつごうがよい。それは, これらの座標を用いて表わした力の定数はその物理的意味が明らかであり, かつ類似な分子に共通して用いられるからである。しかし直交座標を分子内座標に変換することは可能であり, Wilson によれば運動エネルギー行列 G は分子の形, 原子間隔, 原子価角, かく原子の質量がわかっておれば一般的に分子内座標によって表わすことができる。これと同じ座標で表わした位置エネルギー行列 F とによって基準振動の永年方程式は

$$|GF - E\lambda| = 0$$

によってあらわされる。 E は Einheitmatrix,

$$\lambda = 4\pi^2 c \bar{\nu}^2, \quad c \text{ は光の速度,}$$

Wilson の方法によれば $S_i X_i X_{II} X_{III} X_{IV}$ のような型の分子

についての G 行列は

$$\begin{array}{l} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \\ \Delta a_{12} \\ \Delta a_{13} \\ \Delta a_{14} \\ \Delta a_{34} \\ \Delta a_{42} \\ \Delta a_{23} \end{array} \begin{array}{c} \left(\begin{array}{cccccccccccc} Gr_1 & Gr_2 r_1 & Gr_3 r_1 & Gr_4 r_1 & Ga_{12} r_1 & Ga_{13} r_1 & Ga_{14} r_1 & Ga_{34} r_1 & Ga_{42} r_1 & Ga_{23} r_1 \\ Gr_1 r_2 & Gr_2 & Gr_3 r_2 & Gr_4 r_2 & Ga_{12} r_2 & Ga_{13} r_2 & Ga_4 r_2 & Ga_{34} r_2 & Ga_{42} r_2 & Ga_{23} r_2 \\ Gr_1 r_3 & Gr_2 r_3 & Gr_3 & Gr_4 r_3 & Ga_{12} r_3 & Ga_{13} r_3 & Ga_{14} r_3 & Ga_{34} r_3 & Ga_{42} r_3 & G_{23} r_3 \\ Gr_1 r_4 & Gr_2 r_4 & Gr_3 r_4 & Gr_4 & Ga_{12} r_4 & Ga_{13} r_4 & Ga_{14} r_4 & Ga_{34} r_4 & Ga_{42} r_4 & Ga_{23} r_4 \\ Gr_1 a_{12} & Gr_2 a_{12} & Gr_3 a_{12} & Gr_4 a_{12} & Ga_{12} & Ga_{13} a_{12} & Ga_{14} a_{12} & Ga_{34} a_{12} & Ga_{42} a_{12} & Ga_{23} a_{12} \\ Gr_1 a_{13} & Gr_2 a_{13} & Gr_4 a_{13} & Gr_3 a_{13} & Ga_{12} a_{13} & Ga_{13} & Ga_{14} a_{13} & Ga_{34} a_{13} & Ga_{42} a_{13} & Ga_{23} a_{13} \\ Gr_1 a_{14} & Gr_2 a_{14} & Gr_3 a_{14} & Gr_4 a_{14} & Ga_{12} a_{14} & Ga_{13} a_{14} & Ga_{14} & Ga_{34} a_{14} & Ga_{42} a_{14} & Ga_{23} a_{14} \\ Gr_1 a_{34} & Gr_2 a_{34} & Gr_3 a_{34} & Gr_4 a_{34} & Ga_{12} a_{34} & Ga_{13} a_{34} & Ga_{14} a_{34} & Ga_{34} & Ga_{42} a_{34} & Ga_{23} a_{34} \\ Gr_1 a_{42} & Gr_2 a_{42} & Gr_3 a_{42} & Gr_4 a_{42} & Ga_{12} a_{42} & Ga_{13} a_{42} & Ga_{14} a_{42} & Ga_{34} a_{42} & Ga_{42} & Ga_{23} a_{42} \\ Gr_1 a_{23} & Gr_2 a_{23} & Gr_3 a_{23} & Gr_4 a_{23} & Ga_{12} a_{23} & Ga_{13} a_{23} & Ga_{14} a_{23} & Ga_{34} a_{23} & Ga_{42} a_{23} & G_{23} \end{array} \right) \end{array}$$

$$Gr_i = \mu_0 + \mu_i$$

$$Gr_i r_j = \cos a_{ij} \cdot \mu_0$$

$$Ga_{ij} = \tau_i^2 \mu_i + \tau_j^2 \mu_j + (\tau_i^2 + \tau_j^2 - 2 \cos a_{ij} \cdot \tau_i \tau_j) \mu_0$$

$$Gr_i a_{ij} = -\sin a_{ij} \cdot \tau_j \cdot \mu_0$$

$$Gr_i a_{jk} = -\{\tau_j (\cos a_{ik} - \cos a_{jk} \cdot \cos a_{ij}) + \tau_k (\cos a_{jk} - \cos a_{ik} \cdot \cos a_{ij})\} \times \mu_0 / \sin a_{jk}$$

$$Ga_{ij} \cdot a_{ik} = \{(\tau_i - \tau_j \cos a_{ij})(\tau_i - \tau_k \cos a_{ik})(\cos a_{jk} - \cos a_{ik} \cos a_{ij}) \mu_0$$

$$+ \tau_j \cdot \tau_k \mu_0 \cdot \sin^2 a_{ij} \cdot \sin^2 a_{ik} + (\cos a_{jk} + \cos a_{ik} \cdot \cos a_{ij}$$

$$- \cos^2 a_{ik} - \cos^2 a_{ij}) \tau_i^2 \mu_i\} / \sin a_{ij} \sin a_{ik}$$

$$G_{aj} \cdot a_{kh} = \{(\tau_j - \tau_i \cos a_{ij})(\tau_h - \tau_k \cos a_{kh}) \cos a_{ik} + (\tau_i - \tau_j \cos a_{ij}) \\ \times (\tau_h - \tau_k \cos a_{kh}) \cos a_{jk} + (\tau_j - \tau_i \cos a_{ij})(\tau_k - \tau_h \cos a_{kh}) \cos a_{ih} \\ + (\tau_i - \tau_j \cos a_{ij})(\tau_k - \tau_h \cos a_{kh}) \cos a_{jh}\} \mu_0 / \sin a_{ij} \cdot \sin a_{kh}.$$

ここで matrix の左側に記したのは、かく分子内座標であり、 μ_0 、 μ_i はそれぞれ S_i 、 X_i の質量の逆数、 τ_i は r_i の逆数、かつ r_i 、 a_{ij} は特に r_i^0 、 a_{ij}^0 としなくとも平衡位置におけるものをあらわすものとする。

なお、分子内座標の数、従って行列の次数は 10 であって分子の振動の自由度 $3N - 6 = 9$ よりも一つ多いのであるが、これは 6 個の Δa の間に一定の関係が存在するためであって、分子内座標を用うる時しばしば現われる現象である。

次に $S_i X_I X_{II} X_{III} X_{IV}$ 分子の分子内位置エネルギーは

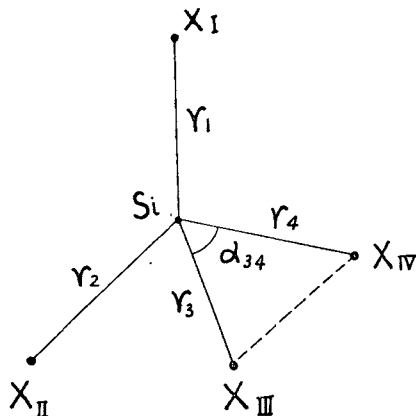
$$V = \sum_i V r_i + \sum_{i < j} V a_{ij} + \sum_{i < j} V q_{ij}$$

ここで

$$V r_i = h r_i \cdot r_i \cdot \Delta r_i + \frac{1}{2} f r_i (\Delta r_i)^2$$

$$V a_{ij} = h a_{ij} r_{ij}^2 \Delta a_{ij} + \frac{1}{2} f a_{ij} (r_{ij} \cdot \Delta a_{ij})^2$$

$$V q_{ij} = h q_{ij} q_{ij} \cdot \Delta q_{ij} + \frac{1}{2} f q_{ij} (\Delta q_{ij})^2$$



r_i : 直接結合する原子間の距離

q_i : 直接結合せざる原子間の距離

a_{ij} : 原子価角 ($i, j = 1, 2, 3, 4$)

$$r_{ij} = \sqrt{r_i r_j}$$

今 r_i 、 r_j 、 q_{ij} は三角形をなすところから

$$q_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2 r_i r_j \cdot \cos a_{ij}.$$

これから微小変化につき二次の項まで考えて、

$$\Delta q_{ij} = s_{ij} \Delta r_i + s_{ij} \Delta r_j + \sqrt{t_{ij} t_{ji}} (r_{ij} \cdot \Delta a_{ij}) \\ + \frac{1}{2} \frac{1}{q_{ij}} \{ t_{ij}^2 (\Delta r_i)^2 + t_{ji}^2 (\Delta r_j)^2 - s_{ij} s_{ji} (r_{ij} \cdot \Delta a_{ij})^2 \\ - 2 t_{ij} t_{ji} (\Delta r_i) (\Delta r_j) + 2 t_{ij} s_{ji} (\Delta r_i) (r_j \cdot \Delta a_{ij}) \\ + 2 t_{ji} s_{ij} (\Delta r_j) (r_i \cdot \Delta a_{ij}) \}$$

$$\text{ただし } \left. \begin{aligned} s_{ij} &= \frac{r_i - r_j \cos a_{ij}}{q_{ij}}, & s_{ji} &= \frac{r_j - r_i \cos a_{ij}}{q_{ij}} \\ t_{ij} &= \frac{r_j}{q_{ij}} \sin a_{ij}, & t_{ji} &= \frac{r_i}{q_{ij}} \sin a_{ij} \end{aligned} \right\}$$

以上の形により

$$V = \sum_i \{ h r_i \cdot r_i + \sum_{j \neq i} h q_{ij} \cdot s_{ij} \cdot q_{ij} \} \Delta r_i \\ + \sum_{i < j} \{ h a_{ij} \cdot r_{ij} + h q_{ij} \cdot q_{ij} \sqrt{t_{ij} t_{ji}} \} (r_{ij} \Delta a_{ij}) \\ + \frac{1}{2} \sum_i f r_i + \sum_{j \neq i} (t_{ij}^2 h q_{ij} + s_{ij}^2 f q_{ij}) (\Delta r_i)^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \{ f_{a_{ij}} - s_{ij} s_{ji} h_{q_{ij}} + t_{ij} t_{ji} f_{q_{ij}} \} (r_{ij} \Delta a_{ij})^2 \\
& + \sum_{i < j} \{ -t_{ij} t_{ji} h_{q_{ij}} + s_{ij} s_{ji} f_{q_{ij}} \} (\Delta r_i) (\Delta r_j) \\
& + \sum_{i \neq j} \{ t_{ij} s_{ji} h_{q_{ij}} + t_{ji} s_{ij} f_{q_{ij}} \} \sqrt{\frac{r_j}{r_i}} (\Delta r_i) (r_{ij} \Delta a_{ij})
\end{aligned}$$

ここで、 S_i の原子価角が正四面体をなしているときは、

$$\begin{aligned}
hr_i \cdot r_i + \sum_{j(i \neq j)} r_{ij} \cdot q_{ij} \cdot h_{q_{ij}} &= 0 \\
ha_{ij} \cdot r^2_{ij} + r_{ij} \cdot q_{ij} \sqrt{t_{ij} t_{ji}} h_{q_{ij}} + K &= 0 \\
& \text{(Kは不定常数)}
\end{aligned}$$

以上のことより配置エネルギー F -matrixは

$$\begin{array}{l}
\Delta r_1 \\
\Delta r_2 \\
\Delta r_3 \\
\Delta r_4 \\
\Delta a_{12} \\
\Delta a_{13} \\
\Delta r_{14} \\
\Delta a_{34} \\
\Delta a_{42} \\
\Delta a_{23}
\end{array}
\begin{pmatrix}
Fr_1 & Fr_2 r_1 & Fr_3 r_1 & Fr_4 r_1 & Fa_{12} r_1 & Fa_{13} r_1 & Fa_{14} r_1 & 0 & 0 & 0 \\
Fr_1 r_2 & Fr_2 & Fr_3 r_2 & Fr_4 r_2 & Fa_{12} r_2 & 0 & 0 & 0 & Fa_{42} r_2 & Fa_{23} r_2 \\
Fr_1 r_3 & Fr_2 r_3 & Fr_3 & Fr_4 r_3 & 0 & Fr_{13} r_3 & 0 & Fa_{34} r_3 & 0 & Fa_{23} r_3 \\
Fr_1 r_4 & Fr_2 r_4 & Fr_3 r_4 & Fr_4 & 0 & 0 & Fa_{14} r_4 & Fa_{34} r_4 & Fa_{42} r_4 & 0 \\
Fr_1 a_{12} & Fr_2 a_{12} & 0 & 0 & Fa_{12} & Fa_{13} a_{12} & Fa_{14} a_{12} & 0 & Fa_{42} a_{12} & Fa_{23} a_{12} \\
Fr_1 a_{13} & 0 & Fr_3 a_{13} & 0 & Fa_{12} a_{13} & Fa_{13} & Fa_{14} a_{13} & Fa_{34} a_{13} & 0 & Fa_{23} a_{13} \\
Fr_1 a_{14} & 0 & 0 & Fr_4 a_{14} & Fa_{12} a_{14} & Fa_{13} a_{14} & Fa_{14} & Fa_{34} a_{14} & Fa_{42} a_{14} & 0 \\
0 & 0 & Fr_3 a_{34} & Fr_4 a_{34} & 0 & Fa_{13} a_{34} & Fa_{14} a_{34} & Fa_{34} & Fa_{42} a_{34} & Fa_{23} a_{34} \\
0 & Fr_2 a_{42} & 0 & Fr_4 a_{42} & Fa_{12} a_{42} & 0 & Fa_{14} a_{42} & Fa_{34} a_{42} & Fa_{42} & Fa_{23} a_{42} \\
0 & Fr_2 a_{23} & Fr_3 a_{23} & 0 & Fa_{12} a_{23} & Fa_{13} a_{23} & 0 & Fa_{34} a_{23} & Fa_{42} a_{23} & Fa_{23}
\end{pmatrix}$$

$$Fr_i = fr_i + \sum_{j(i \neq j)} \{ t_{ij}^2 h_{q_{ij}} + s_{ij}^2 f_{q_{ij}} \}$$

$$Fa_{ij} = (f_{a_{ij}} - s_{ij} s_{ji} h_{q_{ij}} + t_{ij} t_{ji} f_{q_{ij}}) r_i r_j + \frac{3}{\sqrt{8}} K$$

$$Fr_i r_j = -t_{ij} t_{ji} h_{q_{ij}} + s_{ij} s_{ji} f_{q_{ij}}$$

$$Fr_i a_{ij} = (t_{ij} s_{ji} h_{q_{ij}} + t_{ji} s_{ij} f_{q_{ij}}) r_j$$

$$Fa_{ij} a_{ik} = \frac{\sqrt{2}}{2} K$$

$hr_i \cdot r_i$ は $S_i - X_i$ 間の交換引力

$-s_{ij} \cdot q_{ij} \cdot h_{q_{ij}}$ なる 3 項は X_i 原子と他の 3 個の X 原子との間の交換反撥力のその方向の成分を示す。

ところで上のような一般的に求められた G および F 行列は分子に対称性があるときは matrix の要素の中に同一なるものが規則的にあらわれてきて、さらにこれを簡約することができる。

1) $S_4 X_4$ 型分子の行列の簡約

$$\begin{array}{l}
 \Delta r_1 \\
 \Delta r_2 \\
 \Delta r_3 \\
 \Delta r_4 \\
 \Delta a_{12} \\
 \Delta a_{13} \\
 \Delta a_{14} \\
 \Delta a_{34} \\
 \Delta a_{42} \\
 \Delta a_{23}
 \end{array}
 \left(
 \begin{array}{ccccccccc}
 A & C & C & C & K & K & K & L & L & L \\
 C & A & C & C & K & L & L & L & K & K \\
 C & C & A & C & L & K & L & K & L & K \\
 C & C & C & A & L & L & K & K & K & L \\
 K & K & L & L & B & E & E & D & E & E \\
 K & L & K & L & E & B & E & E & D & E \\
 K & L & L & K & E & E & B & E & E & D \\
 L & L & K & K & D & E & E & B & E & E \\
 L & K & L & K & E & D & E & E & B & E \\
 L & K & K & L & E & E & D & E & E & B
 \end{array}
 \right)$$

$$(A_1) \left\{ \begin{array}{l} \Delta(r_1+r_2+r_3+r_4)/2 \\ \Delta(a_{12}+a_{13}+a_{14}+a_{34}+a_{42}+a_{23})/\sqrt{6} \end{array} \right. \left[\begin{array}{cc} A+3C & \sqrt{6}(K+L) \\ \sqrt{6}(K+L) & B+D+4E \end{array} \right]$$

$$(E_1) \quad \Delta(a_{13}-a_{14}+a_{42}-a_{23})/2 \quad [B+D-2E]$$

$$(E_1) \quad \Delta(a_{12}-a_{13}-a_{14}+2a_{34}-a_{42}-a_{23})/\sqrt{2} \quad [B+D-2E]$$

$$(F_2) \left\{ \begin{array}{l} \Delta(3r_1-r_2-r_3-r_4)/\sqrt{12} \\ \Delta(a_{12}+a_{13}+a_{14}-a_{34}-a_{42}-a_{23})/\sqrt{6} \end{array} \right. \left[\begin{array}{cc} A-C & \sqrt{2}(K-L) \\ \sqrt{2}(K-L) & B-D \end{array} \right]$$

$$F_2 \left\{ \begin{array}{l} \Delta(r_3-r_4)/\sqrt{2} \\ \Delta(a_{13}-a_{14}-a_{42}+a_{23})/2 \end{array} \right. \left[\begin{array}{cc} A-C & \sqrt{2}(K-L) \\ \sqrt{2}(K-L) & B-D \end{array} \right]$$

2) $S_3 X_3 Y$ 型分子の行列の簡約

$$\begin{array}{l}
 \Delta r_1 \\
 \Delta r_2 \\
 \Delta r_3 \\
 \Delta r_4 \\
 \Delta a_{12} \\
 \Delta a_{13} \\
 \Delta a_{14} \\
 \Delta a_{34} \\
 \Delta a_{42} \\
 \Delta a_{23}
 \end{array}
 \left(
 \begin{array}{ccccccccc}
 A_1 & C_1 & C_1 & C_1 & K_1 & K_1 & K_1 & L_1 & L_1 & L_1 \\
 C_1 & A_2 & C_2 & C_2 & K_2 & L_2 & L_2 & L_3 & K_3 & K_3 \\
 C_1 & C_2 & A_2 & C_2 & L_2 & K_2 & L_2 & K_3 & L_3 & K_3 \\
 C_1 & C_2 & C_2 & A_2 & L_2 & L_2 & K_2 & K_3 & K_3 & L_3 \\
 K_1 & K_2 & L_2 & L_2 & B_1 & E_1 & E_1 & D & E_3 & E_3 \\
 K_1 & L_2 & K_2 & L_2 & E_1 & B_1 & E_1 & E_3 & D & E_3 \\
 K_1 & L_2 & L_2 & K_2 & E_1 & E_1 & B_1 & E_3 & E_3 & D \\
 L_1 & L_3 & K_3 & K_3 & D & E_3 & E_3 & B_2 & E_2 & E_2 \\
 L_1 & K_3 & L_3 & K_3 & E_3 & D & E_3 & E_2 & B_2 & E_2 \\
 L_1 & K_3 & K_3 & L_3 & E_3 & E_3 & D & E_2 & E_2 & B_2
 \end{array}
 \right)$$

$$(A_1) \left\{ \begin{array}{l} \Delta r_1 \\ \Delta(r_1+r_3+r_4)/\sqrt{3} \\ \Delta(a_{12}+a_{13}+a_{14}-a_{34}-a_{42}-a_{23})/\sqrt{6} \\ \Delta(a_{12}+a_{13}+a_{14}+a_{34}+a_{42}+a_{23})/\sqrt{6} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} A_1 & \sqrt{3} C_1 \\ \sqrt{3} C_1 & A_2+2C_2 \\ \sqrt{\frac{3}{2}}(K_1-L_1) & \sqrt{\frac{1}{2}}(K_2+2L_2-L_3-2K_3) \\ \sqrt{\frac{3}{2}}(K_1+L_1) & \sqrt{\frac{1}{2}}(K_2+2L_2+L_3+2K_3) \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{ll} \sqrt{\frac{3}{2}}(K_1-L_1) & \sqrt{\frac{3}{2}}(K_1+L_1) \\ \sqrt{\frac{1}{2}}(K_2+2L_2-L_3-2K_3) & \sqrt{\frac{1}{2}}(K_2+2L_2+L_3+2K_3) \\ \frac{1}{2}(B_1+B_2-2D+2E_1+2E_2-4E_3) & \frac{1}{2}(B_1-B_2+2E_1-2E_2) \\ \frac{1}{2}(B_1-B_2+2E_1-2E_2) & \frac{1}{2}(B_1+B_2+2D+2E_1+2E_2+4E_3) \end{array} \right\}$$

$$(E) \left\{ \begin{array}{l} \Delta(2r_2-r_3-r_4)/\sqrt{6} \\ \Delta(2a_{12}-a_{13}-a_{14})/\sqrt{6} \\ \Delta(2a_{34}-a_{42}-a_{23})/\sqrt{6} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{lll} A_2-C_2 & K_2-L_2 & L_3-K_3 \\ K_2-L_2 & B_1-E_1 & D-E_3 \\ L_3-K_3 & D-E_3 & B_2-E_2 \end{array} \right\}$$

$$(E) \left\{ \begin{array}{l} \Delta(r_3-r_4)/\sqrt{2} \\ \Delta(a_{13}-a_{41})/\sqrt{2} \\ \Delta(a_{42}-a_{23})/\sqrt{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{lll} A_2-C_2 & K_2-L_2 & L_3-K_3 \\ K_2-L_2 & B_1-E_1 & D-E_3 \\ L_3-K_3 & D-E_3 & B_2-E_2 \end{array} \right\}$$

3) $S_i X_2 Y_2$ 型分子の行列の簡約

$$\left. \begin{array}{l} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \\ \Delta a_{12} \\ \Delta a_{13} \\ \Delta a_{14} \\ \Delta a_{34} \\ \Delta a_{42} \\ \Delta a_{23} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{llllllllll} A_1 & C_1 & C_3 & C_3 & K_1 & K_3 & K_3 & L_1 & L_3 & L_3 \\ C_1 & A_1 & C_3 & C_3 & K_1 & L_3 & L_3 & L_1 & K_3 & K_3 \\ C_3 & C_3 & A_2 & C_2 & L_2 & K_4 & L_2 & K_4 & L_4 & K_4 \\ C_3 & C_3 & C_2 & A_2 & L_2 & L_4 & K_4 & K_2 & K_4 & L_4 \\ K_1 & K_1 & L_2 & L_2 & B_1 & E_1 & E_1 & D_1 & E_1 & E_1 \\ K_3 & L_3 & K_4 & L_4 & E_1 & B_3 & E_3 & E_2 & D_2 & E_4 \\ K_3 & L_3 & L_4 & K_4 & E_1 & E_3 & B_3 & E_2 & E_4 & D_2 \\ L_1 & L_1 & K_2 & K_2 & D_1 & E_2 & E_2 & B_2 & E_2 & E_2 \\ L_3 & K_3 & L_4 & K_4 & E_1 & D_2 & E_4 & E_2 & B_3 & E_3 \\ L_3 & K_3 & L_4 & L_4 & E_1 & E_4 & D_2 & E_2 & E_3 & B_3 \end{array} \right\}$$

$$(A_1) \left\{ \begin{array}{l} \Delta(r_1+r_2)/\sqrt{2} \\ \Delta(r_3+r_4)/\sqrt{2} \\ \Delta(a_{13}+a_{23}+a_{14}+a_{24}-2a_{12}-2a_{34})/\sqrt{12} \\ \Delta(a_{12}-a_{34})/\sqrt{2} \\ \Delta(a_{13}+a_{23}+a_{14}+a_{24}+a_{12}+a_{34})/\sqrt{6} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} A_1+C_1 & 2C_3 \\ 2C_3 & A_2+C_2 \\ \sqrt{\frac{2}{3}}(K_3+L_3-K_1-L_1) & \sqrt{\frac{2}{3}}(K_4+L_4-K_2-L_2) \\ K_1-L_1 & L_2-K_2 \\ \sqrt{\frac{1}{3}}(K_1+2K_3+L_1+2L_3) & \sqrt{\frac{1}{3}}(K_2+2K_4+L_2+2L_4) \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{ll}
\sqrt{\frac{2}{3}}(K_3 + L_3 - K_1 - L_1) & K_1 - L_1 \\
\sqrt{\frac{2}{3}}(K_4 + L_4 - K_2 - L_2) & L_2 - K_2 \\
-\frac{1}{3}(B_1 + B_2 + B_3 + 2D_1 + D_2 - 4E_1 - E_3 + E_4) & \sqrt{\frac{1}{6}}(2E_1 - 2E_2 - B_1 + B_2) \\
\sqrt{\frac{1}{6}}(2E_1 - 2E_2 - B_1 + B_2) & \frac{1}{2}(B_1 + B_2 - 2D_1) \\
\sqrt{\frac{1}{18}}(-B_1 - B_2 + 2B_3 - 2D_1 + 2D_2 - 2E_1 - 2E_2 + 2E_3 + 2E_4) & \sqrt{\frac{1}{12}}(B_1 - B_2 + 4E_1 - 4E_2) \\
\sqrt{\frac{1}{3}}(K_1 + 2K_3 + L_1 + 2L_3) & \\
\sqrt{\frac{1}{3}}(K_2 + 2K_4 + L_2 + 2L_4) & \\
\sqrt{\frac{1}{18}}(-B_1 - B_2 + 2B_3 - 2D_1 + 2D_2 - 2E_1 - 2E_2 + 2E_3 + 2E_4) & \\
\sqrt{\frac{1}{12}}(B_1 - B_2 + 4E_1 - 4E_2) & \\
\frac{1}{6}(B_1 + B_2 + 4B_3 + 2D_1 + 4D_2 + 8E_1 + 8E_2 + 4E_3 + 4E_4) &
\end{array}$$

3. 基準振動数の具体的数値計算

1) 必要な基礎的数値

$$\left\{ \begin{array}{l}
\mu_{Si} = \frac{1}{28.06} = 3,563 \times 10^{-2} \\
\mu_{Br} = \frac{1}{79.92} = 1,251 \times 10^{-2} \\
\mu_{CH_3} = \frac{1}{15.03} = 6,653 \times 10^{-2} \\
r_{Br} = 2.15 \times 10^{-8} \\
r_{CH_3} = 1.93 \times 10^{-8}
\end{array} \right.
\left\{ \begin{array}{l}
fr_{Br} = 2.00 \times 10^5 \text{ (dyn/cm)} \\
fr_{CH_3} = 3.03 \times 10^5 \\
hq_{BrBr} = -0.043 \times 10^5 \\
hq_{CH_3CH_3} = -0.016 \times 10^5 \\
hq_{CH_3Br} = -0.030 \times 10^5 \\
fq_{BrBr} = 0.230 \times 10^5 \\
fq_{CH_3CH_3} = 0.034 \times 10^5 \\
fq_{CH_3Br} = 0.132 \times 10^5 \\
fa_{BrBr} = 0.036 \times 10^5 \\
fa_{CH_3CH_3} = 0.104 \times 10^5 \\
fa_{CH_3Br} = 0.070 \times 10^5
\end{array} \right.$$

2) かく分子の永年方程式

① $S_i B_{r,3}(CH_3)$

$$(A_1) \left| \begin{array}{cccc}
32.391 \times 10^3 - \lambda & -3.348 \times 10^3 & -1.434 \times 10^{-5} & \text{---} \\
-6.016 \times 10^3 & 5.964 \times 10^3 - \lambda & 1.100 \times 10^{-5} & \text{---} \\
-11.526 \times 10^{11} & 4.748 \times 10^{11} & 2.723 \times 10^3 - \lambda & \text{---} \\
0 & 0 & 0 & \text{---}
\end{array} \right| = 0$$

$$\therefore \lambda = 1.443 \times 10^3, \quad 5.879 \times 10^3, \quad 33.109 \times 10^3$$

従ってそれぞれ $\bar{\nu} = 156, \quad 316, \quad 750$

$$(E) \begin{vmatrix} 12.222 \times 10^3 - \lambda & -1.670 \times 10^{-5} & 1.333 \times 10^{-5} \\ -6.480 \times 10^{11} & 3.039 \times 10^3 - \lambda & -2.560 \times 10^3 \\ 6.120 \times 10^{11} & -1.162 \times 10^3 & 1.488 \times 10^3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda = 2.137 \times 10^3, \quad 0.534 \times 10^3, \quad 14.137 \times 10^3$$

従って、それぞれ $\bar{\nu} = 190, \quad 95, \quad 490$

② $S_i(CH_3)_3B_r$

$$(A_1) \begin{vmatrix} 9.937 \times 10^3 - \lambda & -5.921 \times 10^3 & -2.199 \times 10^{-5} & \text{---} \\ -2.978 \times 10^3 & 24.788 \times 10^3 - \lambda & 1.636 \times 10^{-5} & \text{---} \\ -8.055 \times 10^{11} & 7.489 \times 10^{11} & 5.117 \times 10^3 - \lambda & \text{---} \\ 0 & 0 & 0 & \text{---} \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda = 2.651 \times 10^3, \quad 10.396 \times 10^3, \quad 26.826 \times 10^3$$

従って、それぞれ $\bar{\nu} = 212, \quad 420, \quad 675$

$$(E) \begin{vmatrix} 35.029 \times 10^3 - \lambda & -1.149 \times 10^{-5} & 1.875 \times 10^{-5} \\ -9.570 \times 10^{11} & 2.450 \times 10^3 - \lambda & -1.072 \times 10^3 \\ 10.569 \times 10^{11} & -1.166 \times 10^3 & 3.690 \times 10^3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda = 1.796 \times 10^3, \quad 3.381 \times 10^3, \quad 36.000 \times 10^3$$

従ってそれぞれ $\bar{\nu} = 175, \quad 240, \quad 782$

③ $S_iB_r2(CH_3)_2$

$$(A_1) \begin{vmatrix} 28.565 \times 10^3 - \lambda & -3.499 \times 10^3 & 0.570 \times 10^{-5} & -1.685 \times 10^{-5} & \text{---} \\ -6.897 \times 10^3 & 7.900 \times 10^3 - \lambda & -0.258 \times 10^{-5} & 1.539 \times 10^{-5} & \text{---} \\ 0.811 \times 10^{11} & -0.309 \times 10^{11} & 1.470 \times 10^3 - \lambda & -1.192 \times 10^3 & \text{---} \\ -10.010 \times 10^{11} & 6.419 \times 10^{11} & -1.026 \times 10^3 & 3.748 \times 10^3 - \lambda & \text{---} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \text{---} \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda = 0.882 \times 10^3, \quad 2.393 \times 10^3, \quad 7.596 \times 10^3, \quad 30.508 \times 10^3$$

従ってそれぞれ $\bar{\nu} = 122, \quad 202, \quad 359, \quad 720$

$$(B_1) \begin{vmatrix} 35.423 \times 10^3 - \lambda & -1.668 \times 10^{-5} \\ -13.663 \times 10^{11} & 3.288 \times 10^3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\therefore \lambda = 2.594 \times 10^3, \quad 36.118 \times 10^3$$

従って、それぞれ $\bar{\nu} = 210, \quad 783$

$$(B_2) \begin{vmatrix} 12.128 \times 10^3 - \lambda & -2.397 \times 10^{-5} \\ -9.129 \times 10^{11} & 4.514 \times 10^3 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = 2.290 \times 10^3, \quad 14.352 \times 10^3$$

従って、それぞれ $\bar{\nu} = 197, \quad 494$

$$(A_2) \quad |1.582 \times 10^3 - \lambda| = 0 \quad \lambda = 1.582 \times 10^3$$

$$\therefore \bar{\nu} = 164$$

以上を表にまとめると

TABLE I. The vibrational frequencies of methylbromosilanes (cm^{-1})

	SiBr ₄		SiBr ₃ (CH ₃)			SiBr ₂ (CH ₃) ₂		SiBr(CH ₃) ₃		Si(CH ₃) ₄			
	Obs.		Obs.	Calc.		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.			
$\delta(\text{Br-Si-Br})$	E	90	E	98	95	A ₁	118	122		
$\delta(\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3)$	A ₂	166	164	E	178	175	E	202
$\delta(\text{Br-Si-Br})$	F ₂	137	A ₁	153	156	B ₂	208	197	A ₁	213	212	F ₂	239
$\delta(\text{Br-Si-CH}_3)$...	E	186	190	A ₁	208	202	E	242	240
$\delta(\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3)$		B ₁	208	210
$r(\text{Si-Br})$	A ₁	249	A ₁	314	316	A ₁	355	354	A ₁	374	420	A ₁	598
$r(\text{Si-Br})$	F ₂	487	E	453	490	B ₂	426	494
$r(\text{Si-CH}_3)$...	A ₁	746	750	A ₁	682	720	A ₁	635	675	696
$r(\text{Si-CH}_3)$	B ₁	797	783	E	758	782	F ₂	...	863

ここで $\left\{ \begin{array}{l} A \text{は 全対称振動} \\ B \text{は 反対称振動} \\ E \text{は 二重に縮退した振動} \\ F \text{は 三重に縮退した振動} \end{array} \right\}$ を表わす。

計算値と測定値は比較的よい一致をみた。なお、 $\text{SiBr}(\text{CH}_3)_3$ の stretching frequency の Ramanlines の 697 と 850cm^{-1} は、 $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_3$ の場合と同様に A および E 振動のそれぞれが Fermi-resonance によって二本の線に分離したものであろう。

参考文献

- 1) E. B. Wilson., J. Chem. Phys., 7, 1047(1939)
- 2) T. Shimanouchi, J. Chem. Phys., 17, 245, 848(1949)
- 3) " 理研研報 21, 825(昭17)
- 4) J. Duchesne, J. Chem. Phys. 16, 1006(1948);
Shimanouchi, Tsuchiya and Mikawa, J. Chem. Phys. 18, 1306(1950)