

Gitterschwingungsspektren. VII. ¹Spinelldefektstruktur. FIR-Spektren
und Normalkoordinatenanalyse von β - In_2S_3 H. D. LUTZ und H. HAEUSELER ²

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. 26 a, 323—325 [1971]; eingeg. am 19. Dezember 1970)

Über die IR-Absorptionsspektren der Chrom- und Indiumthiospinelle haben wir in zwei vorhergehenden Arbeiten berichtet ^{3,4}. Von den 16 Normalschwingungen des Spinellgitters sind jedoch nur 4 IR-aktiv. Eine größere Zahl von Gitterschwingungen sollte in einer Spinelldefektstruktur mit niedrigerer Symmetrie zu beobachten sein, ohne daß sich die Schwingungsformen von denen des eigentlichen Spinellgitters wesentlich unterscheiden.

Als eine der wenigen Verbindungen mit Spinelldefektstruktur besitzt das β - In_2S_3 ein tetragonal verzerrtes Spinellgitter ⁵⁻⁸. In der Annahme, daß die Bindungsverhältnisse und die Gitterkräfte von Indiumsulfid und den Indiumthiospinellen nur wenig verschieden sind, haben wir eine Normalkoordinatenanalyse der Gitterschwingungen des β - In_2S_3 vorgenommen.

β - In_2S_3 kristallisiert in der Raumgruppe $I4/amd$ (D_{4h}^{19}) mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle ($a = 7,61$ und $c = 32,24$ Å) ⁸. Vom Spinellgitter leitet sich die tetragonale Überzelle des Indiumsulfids dadurch ab, daß $1/3$ der tetraedrisch koordinierten Punktlagen des Spinells nicht besetzt sind und eine geordnete Verteilung der Leerstellen vorliegt (vgl. Abb. 1). Die Anordnung der Leerstellen bedingt, daß im Gitter des β - In_2S_3 drei kristallographisch verschiedene Gruppen von Schwefelatomen (S_1 , S_2 , S_3) und neben den tetraedrisch koordinierten Indiumatomen (In_t) zwei kristallographisch verschiedene Gruppen von oktaedrisch koordinierten Indiumatomen (In_{o1} , In_{o2}) vorhanden sind.

Als Einheitszelle (primitive unit cell) — die Basis des Indiumsulfids besteht aus 8 Formeleinheiten — für die Abzählung der Gitterschwingungen und die Aufstellung der Symmetriekoordinaten haben wir die in der c -Achse halbierte Elementarzelle gewählt (vgl. Abb. 1). Die zur Raumgruppe des β -Indiumsulfids isomorphe Punktgruppe ist D_{4h} .

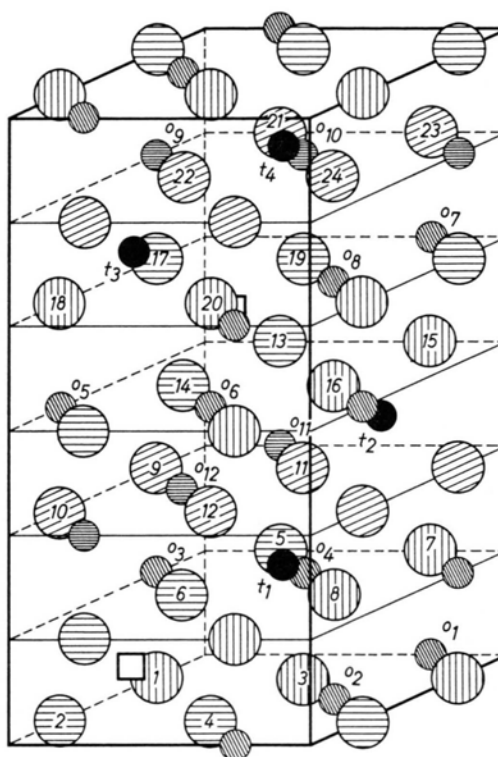
Tabelle 1 zeigt die aus der Faktorgruppe (Wellenvektor $k=0$) folgende Verteilung der Gitterschwingungen auf die verschiedenen Schwingungstypen. IR-aktiv sind die Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u , Raman-aktiv die Schwingungen vom Typ A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und E_g .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. LUTZ, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln, Zulpicher Straße 47.

¹ VI. Mitteilung: H. D. LUTZ, H.-J. KLÜPPEL u. G. KHO, Angew. Chem. (im Druck).

² H. HAEUSELER, Teil der geplanten Dissertation, Köln 1972.

³ H. D. LUTZ, Z. Naturforsch. 24 a, 1417 [1969].

Abb. 1. Basiszelle (primitive unit cell) des β -Indiumsulfids.

● = S_1 , ● = S_2 , ● = S_3 , ● = In_{o1} , ● = In_{o2} ,

● = In_t und □ = Leerstelle (vgl. Tab. 1 und 2).

Tab. 1. Die Gitterschwingungen des β -Indiumsulfids.

D_{4h}	n_i	n_{S_1}	n_{S_2}	n_{S_3}	n_{In_t}	$n_{\text{In}_{o1}}$	$n_{\text{In}_{o2}}$	T	
A_{1g}	9	2	2	2	1	2	0	0	Ra
A_{1u}	5	1	1	1	0	1	1	0	
A_{2g}	4	1	1	1	0	1	0	0	
A_{2u}	11	2	2	2	1	2	2	1	IR
B_{1g}	9	2	2	2	1	2	0	0	Ra
B_{1u}	5	1	1	1	0	1	1	0	
B_{2g}	4	1	1	1	0	1	0	0	Ra
B_{2u}	11	2	2	2	1	2	2	0	
E_g	14	3	3	3	2	3	0	0	Ra
E_u	17	3	3	3	2	3	3	1	IR

n_i = Gesamtzahl der Gitterschwingungen; n_{S_1} , n_{S_2} , n_{S_3} , $n_{\text{In}_{o1}}$, $n_{\text{In}_{o2}}$ = Zahl der unabhängigen Symmetriekoordinaten (vgl. Tab. 2) der kristallographisch verschiedenen Schwefelatome S_1 , S_2 , S_3 und Indiumatome In_t , In_{o1} , In_{o2} ; T = Translation.

⁴ H. D. LUTZ u. M. FEHÉR, Spectrochim. Acta London (im Druck).

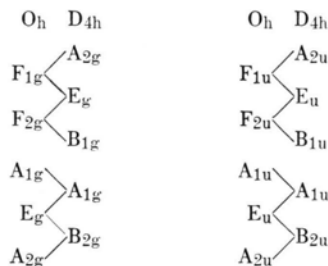
⁵ H. HAHN und W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chem. 260, 97 [1949].

⁶ C. J. M. ROOYMANS, J. Inorg. Nuclear Chem. 11, 78 [1959].

⁷ G. A. STEIGMANN, H. H. SUTHERLAND u. J. GOODYEAR, Acta Cryst. 19, 967 [1965].

⁸ G. S. D. KING, Acta Cryst. 15, 512 [1962].

Zwischen den Schwingungen der Punktgruppen O_h (Spinell) und D_{4h} (β - In_2S_3) bestehen folgende Korrelationen⁹.



So spalten z. B. die dreifach entarteten Schwingungen des Typs F_{1u} und F_{2u} des idealisierten Spinellgitters bei der Spinelldefektstruktur des β -Indiumsulfids in Schwingungen der Rassen A_{2u} , B_{1u} und E_u auf, wobei jeweils eine Komponente der dreifach entarteten Schwingungen in eine nicht entartete Spezies übergeht und die beiden anderen als zweifach entartete Schwingungen in der Rasse E_u erscheinen.

Die Symmetriekoordinaten der IR-aktiven Gitterschwingungen des β - In_2S_3 sind in der Tab. 2 zusammengestellt. (Für die Koordinaten der IR-inaktiven Schwingungen sei auf die Dissertation² verwiesen.) Zur Ableitung der Symmetriekoordinaten der entarteten Schwingungen wurden folgende Transformationsmatrizen verwendet:

$$\begin{array}{c}
 \sigma_v(b\ c) \quad S_4 \quad i \quad C_2(c) \\
 E_g \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 E_u \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Die Schwingungsformen der Gitterschwingungen des β -Indiumsulfids können aus den Symmetriekoordinaten durch Vergleich mit den Schwingungsformen des Spinellgitters³ abgeleitet werden². Bei den hinzukommen-

Tab. 2. Symmetriekoordinaten der IR-aktiven Gitterschwingungen des β -Indiumsulfids (die Indizes entsprechen der Numerierung der Atome in der Basiszelle (vgl. Abb. 1).

$$\begin{array}{l}
 A_{2u}: z_{t1}=z_{t2}=z_{t3}=z_{t4} \\
 y_{01}=-y_{02}=-x_{c3}=x_{04}=x_{05}=-x_{c6}=y_{c7}=-y_{c8} \\
 z_{01}=z_{c2}=z_{c3}=z_{c4}=z_{c5}=z_{c6}=z_{c7}=z_{c8} \\
 x_{c9}=-x_{c10}=y_{c11}=-y_{c12} \\
 z_{09}=z_{010}=z_{c11}=z_{c12} \\
 x_1=-x_3=-y_7=y_8=-y_{15}=y_{16}=-x_{18}=x_{20} \\
 z_1=z_3=z_7=z_8=z_{15}=z_{16}=z_{18}=z_{20} \\
 x_2=-x_4=-y_5=y_6=-y_{13}=y_{14}=-x_{17}=x_{19} \\
 z_2=z_4=z_5=z_6=z_{13}=z_{14}=z_{17}=z_{19} \\
 x_9=-x_{10}=-x_{11}=x_{12}=y_{21}=-y_{22}=-y_{23}=y_{24} \\
 z_9=z_{10}=z_{11}=z_{12}=z_{21}=z_{22}=z_{23}=z_{24} \\
 \\
 E_u: x_{t1}=x_{t2}=-y_{t3}=-y_{t4} \\
 y_{t1}=y_{t2}=-x_{c3}=-x_{c4} \\
 x_{01}=x_{c2}=-y_{c3}=-y_{c4}=-y_{c5}=-y_{c6}=x_{c7}=x_{c8} \\
 y_{c1}=y_{c2}=-x_{c3}=-x_{c4}=-x_{c5}=-x_{c6}=y_{c7}=y_{c8} \\
 z_{01}=-z_{c2}=z_{c3}=-z_{c4}=-z_{c5}=z_{c6}=z_{c7}=-z_{c8} \\
 x_{c9}=x_{c10}=-y_{c11}=-y_{c12} \\
 y_{c9}=y_{c10}=-x_{c11}=-x_{c12} \\
 z_{c9}=-z_{c10}=-z_{c11}=z_{c12} \\
 x_1=x_3=-y_7=-y_8=-y_{15}=-y_{16}=x_{18}=x_{20} \\
 y_1=y_3=-x_7=-x_8=-x_{15}=-x_{16}=y_{18}=y_{20} \\
 z_1=-z_3=z_7=-z_8=z_{15}=z_{16}=-z_{18}=z_{20} \\
 x_2=x_4=-y_5=-y_6=-y_{13}=-y_{14}=x_{17}=x_{19} \\
 y_2=y_4=-x_5=-x_6=-x_{13}=-x_{14}=y_{17}=y_{19} \\
 z_2=-z_4=z_5=-z_6=z_{13}=-z_{14}=-z_{17}=z_{19} \\
 x_9=x_{10}=x_{11}=x_{12}=-y_{21}=-y_{22}=-y_{23}=-y_{24} \\
 y_9=y_{10}=y_{11}=y_{12}=-x_{21}=-x_{22}=-x_{23}=-x_{24} \\
 z_9=-z_{10}=-z_{11}=z_{12}=-z_{21}=z_{22}=z_{23}=-z_{24}
 \end{array}$$

den Spezies handelt es sich im wesentlichen um Schwingungen der Grenzwellenlänge λ_g des Spinellgitters, also eine Art „impurity (= Leerstelle) induced lattice absorption“¹⁰ der Spinelle. Über Einzelheiten vergleiche die Dissertation².

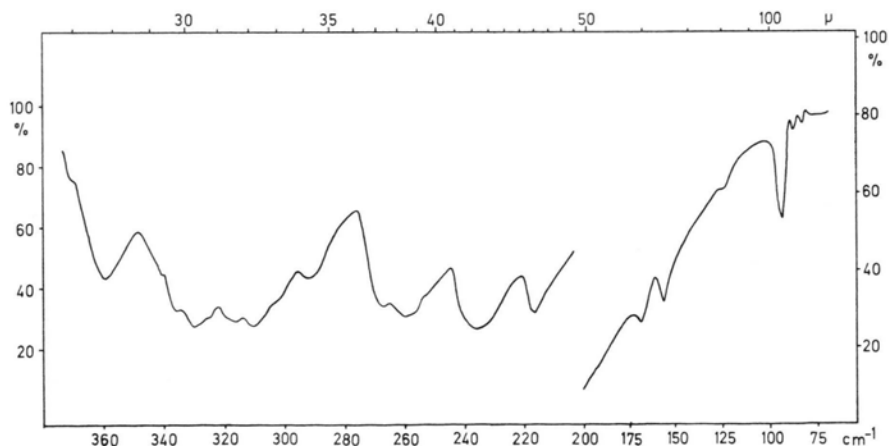


Abb. 2. IR-Absorptionsspektrum von β -Indiumsulfid (Nujol, Perkin-Elmer 225: 200–380 cm^{-1} , Beckman IR 11: 75 bis 200 cm^{-1}).

⁹ E. B. WILSON, J. C. DECIUS, Molecular Vibrations, McGraw Hill Book Company, New York 1955, S. 340.

¹⁰ L. GENZEL, in S. NUDELMANN u. S. S. MITRA, Optical Properties of Solids, Plenum Press, New York 1969, S. 453.

Tab. 3. IR-Absorptionsmaxima des β -In₂S₃ und des CdIn₂S₄ (cm⁻¹).

β -In ₂ S ₃			CdIn ₂ S ₄ ⁴		
359	m-s				
336	s	sh			
325	vs	b			
311	vs		311	vs-s	
291	m				
267	s	sh			
260	s				
234	vs	b	231	vs	b
216	s				
194	m	sh			
168	m		170	s	sh b
156	w	sp			
94	w	sp			
54	vw		68	m	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter, sp = scharf.

Entsprechend der großen Zahl von IR-aktiven Spezies zeigt das Absorptionsspektrum des β -Indiumsulfids im langwelligen Infrarot (35–500 cm⁻¹) einen ver-

hältnismäßig komplizierten Aufbau (vgl. Abb. 2). Eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen Maxima (vgl. Tabelle 3) zu den entsprechenden Schwingungsformen war nicht möglich. Wir beabsichtigen daher, Einkristalluntersuchungen zur experimentellen Unterscheidung der Schwingungen der Typen A_{2u} und E_u durchzuführen.

Experimentelles: Die Darstellung des β -Indiumsulfids erfolgte nach KLEMM und VOGEL¹¹ durch mehrstündiges Überleiten von H₂S über In₂O₃ bei 500 bis 700 °C, beziehungsweise durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 600 °C⁵. Die IR-Spektren wurden in Nujol mit den Gitterspektrographen Beckman IR 11 und Perkin Elmer 225 aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR sind wir für die Förderung dieser Arbeit sowie für die Überlassung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Frau Prof. Dr. M. BAUDLER danken wir für die Aufnahmen mit dem Spektrographen Perkin Elmer 225. Ferner danken wir der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.

¹¹ W. KLEMM u. H. U. V. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 45 [1934].

A Semiempirical-Wolfsberg-Helmholtz-Crystal Field Approach to the Crystalline State (CaS, SrS)

M. DROFENIK, J. KOLLER and A. AŽMAN

Institute "Jožef Stefan" and Department of Chemistry, University of Ljubljana, Yugoslavia

(Z. Naturforsch. **26 a**, 325 [1971]; received 12 December 1970)

The aim of this work is to introduce a semiempirical method that can be used to describe the crystalline state. For this purpose we used two methods (Wolfsberg-Helmholtz and Crystal field) combined together and applied these to evaluate (among other quantities) the charges in CaS and SrS.

Method of calculation

CaS and SrS have a NaCl structure. The calculation was based on the following assumptions: the crystals can be divided into clusters in which each calcium (strontium) atom is surrounded by six neighbour sulphur atoms. This can be justified by the fact that the distance between the calcium (strontium) atom and the sulphur atom in the isolated cluster is smaller than the distance between the respective atoms belonging to different clusters.

The Hamiltonian which is appropriate to the problem is

$$H = H_0 + V_c,$$

where H_0 is the Hamiltonian describing one isolated cluster and V_c is the perturbing potential of all other

clusters on the first one. H_0 was taken in the approximation of Wolfsberg-Helmholtz and V_c is given by:

$$V_c = \sum_{i,j} \frac{Z_{eff}}{r_{ij}}$$

where Z_{eff} are effective charges on atoms from neighbour clusters and r_{ij} are distances between these atoms and the i -th electron from the isolated cluster. The parametrization of the Wolfsberg-Helmholtz Hamiltonian was taken in a form proposed by BASCH et al.¹ with values from Ref.¹ for calcium and sulphur, and from Ref.² for strontium. In the last case some rough interpolation from Moor's table³ was necessary. The calculation was carried out to self consistency for all charges Z_{eff} on atoms from all clusters. The population analysis was calculated in a standard manner⁴. The quantities that are interesting from the chemist's point of view are the charges on calcium, strontium and sulphur.

The calculated values are 0.43 for calcium and 0.37 for strontium in the respective sulphides. On the basis of Pauling's electronegativities the bonds of the studied crystals should have a predominantly ionic character, with a large static ionic charge. Our results give a lower ionic charge than that predicted by electronegativity. A lower ionic charge is suggested also by the FIR spectra of CaS and SrS⁵.

Acknowledgements

The authors are indebted to Prof. D. HADŽI and Prof. D. KOLAR for generous support. Financial support from the Boris Kidrič Fond is gratefully acknowledged.

¹ H. BASCH, A. VISTE, and H. B. GRAY, Theor. Chim. Acta, **3**, 458 [1965].

² J. HINZE and H. H. JAFFE, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 540 [1961].

³ C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards 467 [1952].

⁴ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].

⁵ M. DROFENIK, and A. AŽMAN, J. Phys. Chem. Solids, to be published.