

Gitterschwingungsspektren *

XVII. Kraftkonstanten- und Normalkoordinatenrechnungen an Übergangsmetall-Dichalkogeniden und -Diphosphiden mit Pyritstruktur

H. D. Lutz, P. Willich und H. Haeuseler

Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Siegen, Deutschland

(Z. Naturforsch. **31 a**, 847–852 [1976]; eingegangen am 5. Mai 1976)

Lattice Vibration Spectra. XVII. Force Constant and Normal Coordinate Calculations of Pyrite Type Transition Metal Dichalcogenides and Diphosphides

Force constants and normal coordinates of MnS_2 , FeS_2 , RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 , OsS_2 and PtP_2 are calculated based on the five ir active vibrations of the pyrite lattice. By setting up a valence force field consisting of short and long range $\text{M}-\text{X}$, X_2-X_2 and $\text{M}-\text{M}$ stretching constants it has proved possible to obtain good agreement between experimental and calculated frequencies with exception of FeS_2 and RuS_2 . The force constants corresponding to the shortest metal chalcogen distances (MnS_2 : 0.30, RuSe_2 : 0.88, RuTe_2 : 0.62, OsS_2 : 1.32, PtP_2 : 1.22 mdyne/Å) are mainly responsible for the ir frequencies. For RuSe_2 and RuTe_2 the forces between adjacent X_2 groups are not negligible. Whereas the force constants of OsS_2 and PtP_2 are of comparable strength, the forces in MnS_2 are significantly weaker than those in the other compounds. The normal coordinates of MnS_2 , OsS_2 and PtP_2 , and RuSe_2 and RuTe_2 show significant differences according to both the contribution of the 6 symmetry coordinates to the 5 ir active vibrations and the assignment of the spectra.

Die Gitterkräfte sowie die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetall-dichalkogenide und -diphosphide des Pyrittyps werden sehr stark von der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls (Zahl der d-Elektronen, highspin/lowspin) beeinflusst^{1, 2}. Da ein entsprechendes Verhalten bei den IR- und Raman-Spektren, z. B. beim Vergleich von MnS_2 und FeS_2 , beobachtet wurde^{3, 4}, beabsichtigten wir durch eine Kraftkonstantenrechnung zum Verständnis der Bindungseigenschaften von Pyriten beizutragen. Ferner sollten mit Hilfe einer numerischen Normalkoordinatenrechnung die von uns aufgrund geometrischer Überlegungen vorgeschlagenen Schwingungsformen des Pyritgitters³ überprüft werden.

Alle fünf optischen Phononen ($k=0$) der Rasse F_u des Pyritgitters (Faktorgruppenanalyse^{3–6}) konnten bisher in den FIR-Spektren folgender Pyrite registriert werden^{3, 7}: MnS_2 , FeS_2 , RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 , OsS_2 und PtP_2 . Die fünf erlaubten Raman-aktiven Schwingungen wurden bisher noch bei keiner Verbindung vollständig beobachtet^{4, 8, 9}. Bei den zuletzt von Verble et al.⁹ mitgeteilten Raman-Frequenzen des MnS_2 handelt es sich z. Tl.

um Zweiphononenprozesse. Wir haben unsere Rechnungen deshalb zunächst auf der Basis der 5 IR-aktiven Schwingungen der obengenannten Pyrite vorgenommen.

Aus Raman-Daten wurden von Eysel et al.⁴ Valenzkraftkonstanten der S_2 -Gruppen des MnS_2 und FeS_2 ermittelt. Erste Kraftkonstantenrechnungen unter Mitberücksichtigung der Metallatome wurden am FeS_2 von Gillieson¹⁰ und insbesondere kürzlich von Lauwers et al.⁶ durchgeführt.

1. Potentialmodell des Pyritgitters

Bei der Auswahl eines geeigneten Kraftmodells sollten alternativ zu den bisherigen Überlegungen⁶ folgende Gesichtspunkte im Vordergrund stehen:

- Verzicht auf eine Zerlegung der Basiszelle in molekülartige Baueinheiten oder Koordinationspolyeder,
- Beachtung von Wechselwirkungen zwischen nicht unmittelbar benachbarten Atomen.

Dies führt bei Vernachlässigung von Winkeldeformations- und Wechselwirkungskonstanten zu einem Valenzkraftmodell mit zunächst 7 Kraftkonstanten: eine Kraftkonstante f_1 zwischen benachbarten Metallatomen, eine Kraftkonstante f_2 für die Bindung innerhalb der X_2 -Hanteln, zwei Kraftkonstanten f_3 und f_4 für die Wechselwirkung benachbarter X_2 -

* XVI. Mitteilung: H. D. Lutz u. P. Willich, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. D. Lutz, Gesamthochschule Siegen, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Paul-Bonatz-Straße 9–11, D-5900 Siegen 21.



Gruppen, drei Kraftkonstanten f_5 , f_6 und f_7 für die drei kürzesten Metall-Chalkogen-Abstände (f_5 und f_6 : oktaedrische Koordination des Metalls, f_7 : lineare $M \dots X-X$ Baueinheiten) (vgl. Abbildung 1). In Tab. 1 sind die Zahl der inneren Koordinaten der Basiszelle sowie die zugehörigen zwischenatomaren Abstände zusammengestellt.

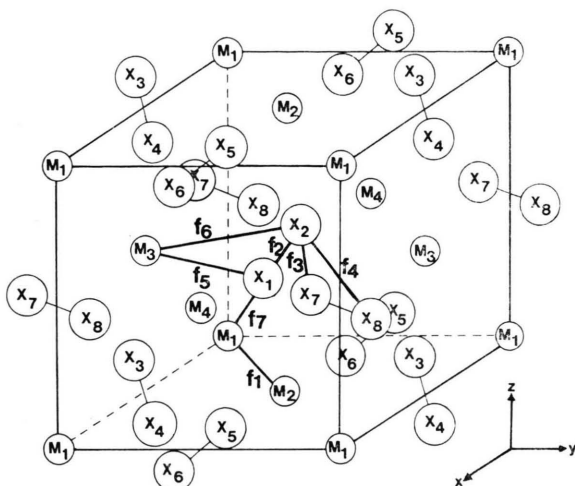


Abb. 1. Pyritgitter, M_1-M_4 = Metallatome, X_1-X_8 = Chalkogenatome, f_1-f_7 = Kraftkonstanten (es ist jeweils eine der inneren Koordinaten eingezeichnet, vgl. Tabelle 1).

Tab. 1. Kraftkonstanten und innere Koordinaten des Pyritgitters.

Kraftkonstante	innere Koordinaten	Anzahl der inneren Koordinaten	Bindungslängen
f_1	$M \dots M$	24	$(1/\sqrt{2}) a_0$
f_2	$X-X$	4	$(1-2u) \sqrt{3} a_0$
f_3	$X_2 \dots X_2$	24	$(4u^2-2u+1/2)^{1/2} a_0$
f_4	$X_2 \dots X_2$	24	$(8u^2-6u+3/2)^{1/2} a_0$
f_5	$M-X_{\text{okt}}$	24	$(3u^2-2u+1/2)^{1/2} a_0$
f_6	$M \dots X_{\text{okt}}$	24	$(3u^2-4u+3/2)^{1/2} a_0$
f_7	$M \dots X_2^{\text{Lin}}$	8	$u \sqrt{3} a_0$

a_0 = Gitterkonstante, u = Positionsparameter, vgl. Abbildung 1.

2. Durchführung der Rechnungen

Die Rechnungen wurden nach der Wilsonschen GF-Matrix-Methode unter Verwendung kartesischer Symmetriekoordinaten (vgl. Tab. 2) als Basiskoordinaten vorgenommen¹¹⁻¹³. Die Elemente der verschiedenen F_{XSM} -Matrizen (Schwingungstypen A_g ,

E_g , F_g , A_u , E_u , F_u), die wegen $G_{\text{XSM}} = E$ den GF-Matrizen entsprechen, sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Valenzkraftkonstante der X_2 -Hantel f_2 tritt in der F_{XSM} -Matrix der IR-aktiven Schwingungen (Rasse F_u) nicht auf. Sie kann daher aus den IR-Frequenzen nicht berechnet werden. Die F_{XSM} -Matrix

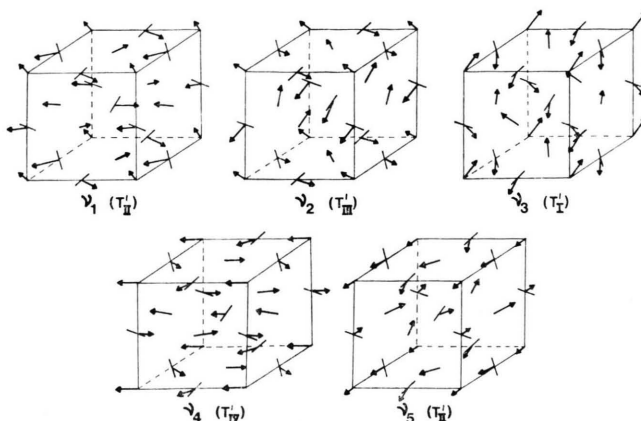


Abb. 2. Die aus der Normalkoordinatenrechnung (vgl. Tabelle 6) resultierenden Schwingungsformen der IR-aktiven Gitterschwingungen des Pyrits MnS_2 (OsS_2 und PtP_2 ähnliche Schwingungsformen), Translationsvektor in Richtung z -Achse (vgl. Abb. 1), Schwingungsformen mit Translationsvektor in Richtung x - und y -Achse analog.

Tab. 2. Symmetriekoordinaten q der IR-aktiven Schwingungen der Rasse F_u des Pyritgitters.

$$\begin{aligned}
 q_1 &= 1/2 (z_{M_1} + z_{M_2} + z_{M_3} + z_{M_4}) \\
 q_2 &= 1/2 (x_{M_1} + x_{M_2} - x_{M_3} - x_{M_4}) \\
 q_3 &= 1/2 (y_{M_1} - y_{M_2} + y_{M_3} - y_{M_4}) \\
 q_4 &= 1/\sqrt{8} (z_{X_1} + z_{X_2} + z_{X_3} + z_{X_4} + z_{X_5} + z_{X_6} + z_{X_7} + z_{X_8}) \\
 q_5 &= 1/\sqrt{8} (x_{X_1} + x_{X_2} - x_{X_3} - x_{X_4} - x_{X_5} - x_{X_6} + x_{X_7} + x_{X_8}) \\
 q_6 &= 1/\sqrt{8} (y_{X_1} + y_{X_2} - y_{X_3} - y_{X_4} + y_{X_5} + y_{X_6} - y_{X_7} - y_{X_8})
 \end{aligned}$$

Die Indices entsprechen der Numerierung der Atome in der Basiszelle (vgl. Abbildung 1). Angegeben sind die Koordinaten jeweils einer der drei entarteten Schwingungen. Die übrigen Koordinaten sowie die Symmetriekoordinaten der nicht-IR-aktiven Schwingungen siehe Lit. 3.

der Raman-aktiven Schwingung der Rasse A_g zeigt, daß die Berechnung der $X-X$ -Valenzkraftkonstante nach einem Zweimassenmodell eine relativ große Vereinfachung darstellt, da neben der Konstanten f_2 auch die Kraftkonstanten f_3-f_7 an der $X-X$ -Streckschwingung beteiligt sind.

Tab. 3. Elemente der F_{XSM} -Matrizen der Pyritstruktur.

$$\begin{aligned}
A_g:F &= \mu_X^2 [2 f_2 + 4 d^2 f_3 + 4 (e-f)^2 f_4 + (2 h-i)^2 f_5 \\
&\quad + (2 j+k)^2 f_6 + f_7] \\
E_g:F &= \mu_X^2 [4 d^2 f_3 + 2 f_4 + (h+i)^2 f_5 + (j-k)^2 f_6] \\
F_g:F_{11} &= \mu_X^2 (3/2 f_2 + 4 f_3 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{12} &= \mu_X^2 [2/3 f_2 + (h^2 - 2 h i) f_5 + (j^2 + 2 j k) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{13} &= \mu_X^2 [2/3 f_2 + (h^2 - 2 h i) f_5 + (j^2 + 2 j k) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{22} &= \mu_X^2 [2/3 f_2 + 4 c^2 f_3 + 4 (e^2 + g^2) f_4 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{23} &= \mu_X^2 [2/3 f_2 - 4 e f f_4 + (h^2 - 2 h i) f_5 \\
&\quad + (j^2 + 2 j k) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{33} &= \mu_X^2 [2/3 f_2 + 4 (f^2 + g^2) f_4 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7] \\
A_u:F_{11} &= 2 \mu_M^2 (2 f_1 + i^2 f_5 + k^2 f_6 + f_7) \\
F_{12} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [-(2 h i - i^2) f_5 + (2 j k + k^2) f_6 - f_7] \\
F_{22} &= \mu_X^2 [4 c^2 f_3 + 4 (e-f)^2 f_4 + (2 h-i)^2 f_5 \\
&\quad + (2 j+k)^2 f_6 + f_7] \\
E_u:F_{11} &= 2 \mu_M^2 (2 f_1 + f_5 + f_6) \\
F_{12} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [(h i + i^2) f_5 + (k^2 - k j) f_6] \\
F_{22} &= \mu_X^2 [4 c^2 f_3 + 2 f_4 + (h+i)^2 f_5 + (j-k)^2 f_6] \\
F_u:F_{11} &= 2 \mu_M^2 (f_5 + f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{12} &= 2 \mu_M^2 (-h^2 f_5 - j^2 f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{13} &= 2 \mu_M^2 (-h^2 f_5 - j^2 f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{14} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [-(i^2 + 2 h^2) f_5 - (2 j^2 + k^2) f_6 - 1/3 f_7] \\
F_{15} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [(-h^2 + 2 h i) f_5 - (2 k j + j^2) f_6 - 1/3 f_7] \\
F_{16} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [(-h^2 + 2 h i) f_5 - (2 k j + j^2) f_6 - 1/3 f_7] \\
F_{22} &= 2 \mu_M^2 (2 f_1 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{23} &= 2 \mu_M^2 (-h^2 f_5 - j^2 f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{24} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X (h^2 f_5 + j^2 f_6 - 1/3 f_7) \\
F_{25} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X (i^2 f_5 + k^2 f_6 - 1/3 f_7) \\
F_{26} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [-(h^2 + 2 h i) f_5 + (2 k j - j^2) f_6 - 1/3 f_7] \\
F_{33} &= 2 \mu_M^2 (4 f_1 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{34} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X (h^2 f_5 + j^2 f_6 - 1/3 f_7) \\
F_{35} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X (h^2 f_5 + j^2 f_6 - 1/3 f_7) \\
F_{36} &= \sqrt{2} \mu_M \mu_X [(2 h^2 - i^2) f_5 + (-k^2 + 2 j^2) f_6 - 1/3 f_7] \\
F_{44} &= \mu_X^2 (f_5 + f_6 + 1/3 f_7) \\
F_{45} &= \mu_X^2 [(h^2 - 2 h i) f_5 + (2 k j + j^2) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{46} &= \mu_X^2 [(h^2 - 2 h i) f_5 + (2 k j + j^2) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{55} &= \mu_X^2 [4 d^2 f_3 + 4 (e^2 + g^2) f_4 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{56} &= \mu_X^2 [(h^2 - 2 h i) f_5 + (2 k j + j^2) f_6 + 1/3 f_7] \\
F_{66} &= \mu_X^2 [4 f_3 + 4 (f^2 + g^2) f_4 + f_5 + f_6 + 1/3 f_7]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mu_M &= M_M^{-1/2}, \quad \mu_X = M_X^{-1/2}, \\
c &= 1/2 (4 u^2 - 2 u + 1/2)^{-1/2}, \\
d &= (2 u - 1/2) (4 u^2 - 2 u + 1/2)^{-1/2}, \\
e &= (1 - 2 u) (8 u^2 - 6 u + 3/2)^{-1/2}, \\
f &= (2 u - 1/2) (8 u^2 - 6 u + 3/2)^{-1/2}, \\
g &= 1/2 (8 u^2 - 6 u + 3/2)^{-1/2}, \\
h &= (1/2 - u) (3 u^2 - 2 u + 1/2)^{-1/2}, \\
i &= u (3 u^2 - 2 u + 1/2)^{-1/2}, \\
j &= (1/2 - u) (3 u^2 - 4 u + 3/2)^{-1/2}, \\
k &= (1 - u) (3 u^2 - 4 u + 3/2)^{-1/2}, \\
u &= \text{Positionsparameter (vgl. Tabelle 1)}.
\end{aligned}$$

Transformationsmatrix B_R ($R = B_R X$) sowie Transformationsmatrix B_{SM} ($= B_R M^{-1/2} U_X$) vgl. die Dissertation ¹³.

Den Einfluß der Positionsparameter u auf die Beteiligung der verschiedenen Kraftkonstanten an den Schwingungen zeigen am Beispiel der S-S-Streckschwingung des Typs A_g die folgenden Gleichungen:

$$\text{FeS}_2: u = 0,384$$

$$\mu_X^2 [2 f_2 + 0,851 f_3 + 0,004 f_4 + 0,113 f_5 + 1,789 f_6 + f_7] = 4 \pi^2 \nu^2,$$

$$\text{MnS}_2: u = 0,401$$

$$\mu_X^2 [2 f_2 + 1,059 f_3 + 0,105 f_4 + 0,222 f_5 + 1,684 f_6 + f_7] = 4 \pi^2 \nu^2.$$

Die Diagonalisierung der F_{XSM} -Matrix zur Lösung des Eigenwertproblems entsprechend der Gleichung

$$\tilde{L}_{\text{XSM}} F_{\text{XSM}} L_{\text{XSM}} = A$$

haben wir nach einem „trial-and-error“-Verfahren mit Hilfe des Rechenprogramms LSMX ¹⁴ vorgenommen.

Da aus 5 Normalschwingungsfrequenzen nur 5 unabhängige Kraftkonstanten eindeutig bestimmt werden können, wurden von den 6 in der Matrix enthaltenen Kraftkonstanten ($f_1, f_3 - f_7$) die Kraftkonstante f_6 gleich $0,295 f_5$ ($0,295 \approx (r_5/r_6)^3$) gesetzt. Auf diese Weise konnte abgesehen vom FeS_2 und RuS_2 eine sehr gute Annäherung zwischen den berechneten und den gemessenen Frequenzen erreicht werden (vgl. Tabelle 4). Alternativ versuchten wir die Kraftkonstante $f_6 = 0$ zu setzen. Dies ergab jedoch für die meisten Substanzen eine schlechtere Annäherung.

3. Kraftkonstanten

Die erhaltenen Kraftkonstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das verwendete Kraftfeld stellt einen Kompromiß zwischen den tatsächlichen Kräfteverhältnissen im Kristall und den Möglichkeiten der Berechnung aus einer beschränkten Zahl gemessener Schwingungsfrequenzen dar. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich aus den Kraftkonstanten folgende allgemeine Tendenzen erkennen.

1. Die Kraftkonstante f_5 , die der kürzesten Metall-Chalkogen-Bindung zukommt ($M - X_{\text{okt}}$), hat erwartungsgemäß bei allen Pyriten den größten Anteil an der potentiellen Energie des Systems. Die ungewöhnlich kleine Valenzkraftkonstante des MnS_2 ($0,30 \text{ m dyn/\AA}$), der ein relativ großer Mn-S-Bindungsabstand ($2,59 \text{ \AA}$, OsS_2 : $2,35 \text{ \AA}$) entspricht,

Tab. 4. Kraftkonstanten der Pyrite (mdyn/Å).

	f_1 M ... M	f_3 X ₂ ... X ₂	f_4 X ₂ ... X ₂	f_5 M—X _{okt}	f_6 M ... X _{okt}	f_7 M ... X ₂ Lin	$\sqrt{\sum_1^6 (\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{cal}})^2}$
MnS ₂	0,009	0,11	0,05	0,30	0,09	0,005	<1
FeS ₂	—	—	—	—	—	—	55
RuS ₂	—	—	—	—	—	—	46
RuSe ₂	0,29	0,26	0,24	0,88	0,26	—0,08	13
RuTe ₂	0,22	0,39	0,31	0,62	0,18	0,09	7
OsS ₂	0,38	0,01	0,08	1,32	0,39	0,64	2
PtP ₂	0,31	0,08	0,05	1,22	0,39	0,29	12

Tab. 5. Kristalldaten und zwischenatomare Abstände in Pyriten (Å).

	MnS ₂	FeS ₂	RuS ₂	RuSe ₂	RuTe ₂	OsS ₂	PtP ₂
a_0	6,102 ¹	5,418 ¹	5,610 ¹⁶	5,934 ¹	6,391 ¹⁶	5,620 ¹⁶	5,696 ¹⁸
u	0,401 ¹⁵	0,384 ¹⁵	0,388 ¹⁶	0,381 ¹⁷	0,374 ¹⁶	0,386 ¹⁶	0,390 ¹⁸
M ... M (f_1)	4,32	3,83	3,97	4,20	4,52	3,97	4,03
X—X (f_2)	2,09 (2,25)	2,18 (2,25)	2,18 (2,25)	2,41 (2,45)	2,79 (2,81)	2,21 (2,25)	2,17 (2,26)
X ₂ ... X ₂ (f_3)	3,56 (3,60)	3,07 (3,60)	3,20 (3,60)	3,35 (3,80)	3,57 (4,12)	3,20 (3,60)	3,26 (3,60)
X ₂ ... X ₂ (f_4)	3,76	3,32	3,44	3,64	3,91	3,45	3,50
M—X _{okt} (f_5)	2,59 (2,57)	2,26 (2,35)	2,35	2,47	2,65	2,35	2,39
M ... X _{okt} (f_6)	3,75	3,45	3,55	3,81	4,16	3,57	3,59
M ... X ₂ Lin (f_7)	4,24	3,60	3,77	3,92	4,14	3,76	3,84

Werte in Klammern Summe der kovalenten Bindungsradien¹⁹ (X—X), van der Waalsche Radien²⁰ (X₂ ... X₂) und Kristallradien²¹ (M—X).

wird von dem wesentlich geringeren kovalenten Bindungsanteil sowie der von den Elementen der 8. Nebengruppe (Fe, Ru, Os) abweichenden Elektronenstruktur des Mangans (d⁵ highspin anstelle von d⁶ lowspin) verursacht (vgl. auch Kjekshus et al.¹).

2. Die Bindungskräfte zwischen benachbarten X₂-Gruppen, Kraftkonstanten f_3 und f_4 (X₂ ... X₂), sind beim MnS₂, OsS₂ und PtP₂ nur klein (< 0,1 mdyn/Å). Sie nehmen jedoch relativ stark zu, bis 0,39 mdyn/Å, wenn Schwefel (bzw. Phosphor) durch Selen oder Tellur ersetzt werden. Die Bindungsabstände sind z. Tl. erheblich kleiner, als der Summe der van der Waalschen Radien entspricht (vgl. Tabelle 5).

3. Die Kraftkonstante f_1 (M ... M) ist abgesehen von MnS₂ relativ groß (\approx 0,3 mdyn/Å), obwohl die entsprechenden Metall-Metall-Abstände größer sind als die Summe der Kristallradien. Wir nehmen an, daß hier die bei dem verwendeten Potentialmodell vernachlässigten Winkeldeformations- und Wechselwirkungskraftkonstanten eine Rolle spielen.

4. Die Kraftkonstanten des PtP₂ und OsS₂ sind sehr ähnlich. Dies läßt trotz der zumindest formal sehr unterschiedlichen Elektronenstruktur (Pt⁴⁺P₂⁴⁻ statt Os²⁺S₂²⁻) auf einen weitgehend gleichartigen Bindungscharakter schließen.

Da die Raman-Daten des MnS₂ bekannt sind: $\nu_{\text{SS}} = 490^4(486)^9 \text{ cm}^{-1}$, kann die Valenzkraftkonstante der S—S-Bindung f_2 bestimmt werden. Man erhält 2,10 (2,06) mdyn/Å. Die Werte liegen um 10% niedriger, als sich nach dem Zweimassenmodell⁴ ergibt. Bei den Pyriten mit größeren „Gitterkraftkonstanten“ ($f_3 - f_7$), z. B. OsS₂ (auch FeS₂), ist der Fehler der nach dem Zweimassenmodell erhaltenen S—S-Valenzkraftkonstanten größer.

4. Normalkoordinaten und Schwingungsformen des Pyritgitters

Die Elemente der Eigenvektormatrix L_{NSM} , die nach Gleichung

$$X_{\text{SM}} = L_{\text{NSM}} \cdot Q$$

Tab. 6. Elemente der Eigenvektormatrix L_{XSM} der IR-aktiven Gitterschwingungen von Pyriten (vgl. Abbildung 2).

		$q_1(M_z)$	$q_2(M_x)$	$q_3(M_y)$	$q_4(X_z)$	$q_5(X_x)$	$q_6(X_y)$	ν_{cal}	$\nu_{exp}^{3,7}$ (cm^{-1})	Schwin- gungs- form
MnS ₂	ν_1	0,16	-0,25	-0,37	-0,14	-0,24	0,84	258	258	T'_{II}
	ν_2	0,43	0,43	-0,11	-0,40	0,67	0,12	228	228	T'_{III}
	ν_3	0,56	-0,40	0,30	-0,52	-0,32	-0,27	198	198	T'_I
	ν_4	0,09	0,11	-0,85	-0,09	-0,24	-0,44	131	131	T'_{IV}
	ν_5	0,09	0,76	0,22	-0,08	-0,58	0,13	90	90	T'_{II}
RuSe ₂	ν_1	0,19	-0,28	-0,64	-0,15	-0,22	0,63	312	305	T'_{II}
	ν_2	0,19	0,67	-0,40	-0,16	0,57	-0,01	283	289	T'_{IV}
	ν_3	0,64	-0,20	0,46	-0,51	0,21	0,14	253	254	T'_{III}
	ν_4	0,27	-0,26	-0,44	-0,22	-0,17	-0,76	204	207	T'_I
	ν_5	0,21	0,60	0,11	-0,16	-0,74	0,03	141	140	T'_{IV}
RuTe ₂	ν_1	0,11	-0,18	-0,86	-0,07	-0,08	0,45	252	254	T'_{IV}
	ν_2	0,01	-0,84	0,33	-0,01	-0,37	0,22	226	223	T'_{II}
	ν_3	0,79	0,04	0,21	-0,50	0,21	0,18	201	202	T'_{III}
	ν_4	0,23	-0,29	-0,33	-0,14	-0,13	-0,84	161	161	T'_I
	ν_5	0,14	0,41	0,04	-0,08	-0,89	0,03	108	107	T'_{IV}
OsS ₂	ν_1	0,03	-0,34	-0,34	-0,05	-0,46	0,75	399	398	T'_{II}
	ν_2	0,42	0,15	-0,10	-0,73	0,45	0,23	383	384	T'_{III}
	ν_3	0,26	-0,21	0,38	-0,45	-0,65	-0,35	337	337	T'_I
	ν_4	0,05	0,44	-0,76	-0,08	-0,32	-0,35	194	193	T'_{IV}
	ν_5	0,02	-0,79	-0,39	-0,04	0,27	-0,38	149	151	T'_{II}
PtP ₂	ν_1	0,11	-0,28	-0,31	-0,19	-0,39	0,80	392	393	T'_{II}
	ν_2	0,37	0,21	-0,06	-0,67	0,59	0,13	371	372	T'_{III}
	ν_3	0,29	-0,26	0,36	-0,52	-0,55	-0,38	305	303	T'_I
	ν_4	0,06	0,24	-0,84	-0,11	-0,25	-0,40	178	177	T'_{IV}
	ν_5	0,01	0,87	0,26	-0,02	-0,37	0,22	135	137	T'_{II}

q_1 – q_6 = Symmetriekoordinaten (vgl. Tabelle 2), T'_I ($\approx T'_5$): Bewegung der X₂-Hanteln annähernd in Richtung der Bindungsachse, T'_{II} ($\approx T'_8$, T'_9) und T'_{III} ($\approx T'_6$, T'_7): Bewegung der X₂-Gruppen annähernd senkrecht zur Bindungsachse, T'_{IV} : Bewegung diagonal zur Bindungsachse (T'_5 – T'_9 vgl. Lit. 3).

den Anteil der massengewichteten kartesischen Symmetriekoordinaten X_{SM} an den Normalkoordinaten Q der IR-aktiven Schwingungen des Pyritgitters angeben, enthält Tabelle 6.

Bei den in den IR- oder Raman-Spektren nicht beobachtbaren Translationsschwingungen der Rassen A_u und E_u bewegen sich die X₂-Gruppen aus Symmetriegründen nur in Richtung oder senkrecht zur Bindungsachse. Wir gingen daher bei unseren Überlegungen zur Eliminierung überzähliger Linearkombinationen der Symmetriekoordinaten von der Annahme aus, daß dies auch für die Schwingungsformen der IR-aktiven Translationsschwingungen des Typs F_u gilt³.

Wie Tab. 6 zeigt (vgl. auch Abb. 2), trifft dies, zumindest für die Pyrit-Sulfide und -Phosphide

MnS₂, OsS₂ und PtP₂, auch zu. So erfolgt die Bewegung der S₂-Hantel bei der Schwingung ν_3 dieser Verbindungen in Richtung der Bindungsachse (T'_I), bei den Schwingungen ν_1 und ν_5 (T'_{II}) sowie ν_2 (T'_{III}) senkrecht zur Bindungsachse. Bei der Schwingung ν_4 dagegen bewegen sich die S₂-Gruppen offensichtlich diagonal zur Bindungsachse (T'_{IV}).

Insgesamt sind die Normalkoordinaten des MnS₂, OsS₂ und PtP₂ trotz der sehr unterschiedlichen Massen der Metalle sehr ähnlich, wie dies auch bei anderen isotypen Verbindungsreihen, z. B. bei Spinel¹², beobachtet wird. Das gleiche gilt für die Zuordnung der Absorptionsmaxima, die sich von der von uns früher³ aufgrund geometrischer Überlegungen vorgeschlagenen im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß die Schwingung, bei der sich die X₂-

Gruppen in Richtung der Bindungsachse bewegen (T'_1), langwelliger absorbiert, ν_3 statt ν_1 , als angenommen.

Demgegenüber weicht die Zuordnung der Schwingungen des RuSe_2 und RuTe_2 von der der Sulfid-Pyride MnS_2 und OsS_2 ab.

Ein Vergleich ist jedoch nur bedingt möglich, da sich auch die Schwingungsformen stärker unter-

scheiden. Insbesondere erfolgen die Elongationen der Chalkogenatome im stärkeren Maße unabhängig von der Richtung der Bindungsachse der X_2 -Gruppe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- ¹ G. Brostigen u. A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2993 [1970]; A. Kjekshus u. D. G. Nicholson, *Acta Chem. Scand.* **25**, 866 [1971].
- ² F. Hulliger u. E. Mooser, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 429 [1965]; *Progr. Solid State Chem.* **2**, 330 [1965].
- ³ H. D. Lutz u. P. Willich, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 176 [1974].
- ⁴ H. Eysel, H. Siebert u. G. Agiorgitis, *Z. Naturforsch.* **24b**, 932 [1969].
- ⁵ J. L. Verble u. R. F. Wallis, *Phys. Rev.* **182**, 783 [1969].
- ⁶ H. A. Lauwers u. M. A. Herman, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1619 [1974].
- ⁷ H. D. Lutz u. P. Willich, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).
- ⁸ S. Ushioda, *Solid State Commun.* **10**, 307 [1972]; R. M. MacFairlane, S. Ushioda u. K. W. Blazey, *Solid State Commun.* **14**, 851 [1974]; E. Anastassakis, *Solid State Commun.* **13**, 1297 [1973].
- ⁹ J. L. Verble u. F. M. Humphrey, *Solid State Commun.* **15**, 1693 [1974].
- ¹⁰ A. H. Gillieson, *Bol. Geol. Min.* **85**, 429 [1969].
- ¹¹ T. Shimanouchi, M. Tsuboi u. T. Miyazawa, *J. Chem. Physics* **35**, 1597 [1961].
- ¹² H. D. Lutz u. H. Haeuseler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **79**, 604 [1975].
- ¹³ P. Willich, Dissertation, Univ. Köln 1975.
- ¹⁴ T. Shimanouchi, *Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules*, Tokyo 1968.
- ¹⁵ J. M. Hastings, N. Elliot u. L. M. Corliss, *Phys. Rev.* **115**, 13 [1959].
- ¹⁶ Sutarno, O. Knop u. K. J. G. Reid, *Canad. J. Chem.* **45**, 1391 [1967].
- ¹⁷ W. N. Stassen u. R. D. Heyding, *Canad. J. Chem.* **46**, 2159 [1968].
- ¹⁸ E. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2677 [1969].
- ¹⁹ J. A. van Vechten u. J. C. Phillips, *Physical Review* **B 2**, 2160 [1970].
- ²⁰ A. Bondi, *J. phys. Chem.* **68**, 441 [1964].
- ²¹ R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B 25**, 925 [1969].