

Schwingungsberechnungen des käfigstrukturierten P_4S_3

S. J. Cyvin, J. Brunvoll und B. N. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, Norwegen *

und M. Somer und W. Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **35 a**, 1062–1065 (1980); eingegangen am 28. Juli 1980

Molecular Vibration Analysis of cage-like P_4S_3

The P_4S_3 molecule is supposed to have a cage-structure of C_{3v} symmetry. A normal coordinate analysis for this molecule was performed, based on a very simple initial force field with three numerical parameters and valence coordinates including redundancies. A complete set of independent symmetry coordinates is given. The force field was refined by adjusting the symmetry force constants to fit exactly a set of observed frequencies. This final force field was used to calculate the first-order Coriolis coupling coefficients and the mean amplitudes of vibrations. The standard thermodynamics functions from spectroscopic data are also given.

Einleitung

Obwohl schwingungsspektroskopische Daten des P_4S_3 [1, 2] seit längerer Zeit vorliegen, sind die Schwingungen von käfigstrukturierten Molekülen oder Molekülionen des Typs A_4B_3 bisher nur ansatzweise bekannt [1, 3]. Spektren solcher Käfiggebilde, die recht komplexe gekoppelte Schwingungen ausführen können, erscheinen auf den ersten Blick recht schwer deutbar, kann doch nicht von reinen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen gesprochen werden. Mit neueren Schwingungsfrequenzwerten und vor allem auch Polarisationsdaten des P_4S_3 [4], sowie Frequenzsätzen anderer käfigstrukturierter A_4B_3 -Verbindungen [4–6] wie z. B. P_4Se_3 , As_4S_3 oder P_7^{3-} kann in erster Näherung der Massen- und Ladungseinfluß als quasi-isotope Substitution betrachtet und berechnet werden. Die berechneten mittleren Schwingungsamplituden können mit solchen aus Elektronenbeugungsmessungen verglichen werden und u. U. ebenfalls das benutzte Kraftfeld untermauern. Neuere thermodynamische Untersuchungen [7] von P_4S_3 und verwandten Verbindungen belegen auch das große Interesse an solchen käfigstrukturierten Verbindungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. J. Cyvin, Institutt for teoretisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norwegen.

Strukturparameter

Die Strukturparameter wurden der Kristallstrukturbestimmung von Leung et al. [8] entnommen und werden in Tab. 1 wiedergegeben. Eine Elektronenbeugungsuntersuchung von gasförmigen P_4S_3 von Akishin et al. [9] bestätigt, daß gasförmiges P_4S_3 aus den Strukturbausteinen des festen Tetraphosphortrisulfids, nämlich P_4S_3 -Käfigmolekülen besteht. Die Bindungslängen und -winkel sind denen von Leung et al. [8] sehr ähnlich. Die genannte Elektronenbeugungsuntersuchung enthält auch eine Diskussion der mittleren Schwingungsamplituden, aber keine genauen diesbezüglichen Werte.

Tab. 1. Verwendete Molekularparameter für P_4S_3 .

Strukturparameter	Atomgewichte
r_{P-P} (Å) 2,235	P: 30,9738
r_{P-S} (Å) 2,090	S: 32,064
\angle SPS (°) 99,4	
\angle SPP (°) 103,1	

Symmetriekoordinaten

Für P_4S_3 wurde ein käfigstrukturiertes A_4B_3 -Molekülmodell mit C_{3v} -Symmetrie verwendet (Abbildung 1). Eine Schwingungsanalyse ergibt für ein solches Modell die Verteilung der Normalschwingungen zu

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 + A_2 + 5E.$$

0340-4811 / 80 / 1000-1062 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

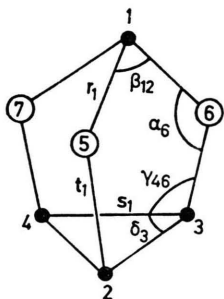


Abb. 1. Modell des P_4S_3 -Moleküls mit C_{3v} -Symmetrie. Nur jeweils eine repräsentative Valenzkoordinate ist aufgeführt. Eine detailliertere Bezeichnung ist Ref. [3] zu entnehmen.

Die Fundamentalschwingungen in A_1 und E sind hierbei raman- und ultrarotaktiv, wohingegen die A_2 -Grundschiwingung inaktiv ist.

Ein Satz Symmetriekoordinaten für ein A_4B_3 -Käfigmolekül (As_4S_3) wurde kürzlich von Butucelea *et al.* [3] publiziert. Unglücklicherweise scheint jedoch ein Fehler in einer ihrer γ -Typ-Kombinationen vorzuliegen. Weiterhin geben die Autoren [3] auch nicht beide Sätze der entarteten Koordinaten der E -Species an. Infolgedessen erstellten wir einen neuen, vollständigen Satz Symmetriekoordinaten, wobei die Bezeichnung der Valenzkoordinaten der genannten Arbeit [3] beibehalten wurde. Im folgenden wird unser Satz Symmetriekoordinaten aufgeführt (Normalisierungsfaktoren werden nicht genannt):

$$\text{Species } A_1: r_1 + r_2 + r_3, \\ t_1 + t_2 + t_3, \\ s_1 + s_2 + s_3, \\ \beta_{23} + \beta_{13} + \beta_{12}.$$

$$\text{Species } A_2: \gamma_{35} - \gamma_{45} - \gamma_{26} + \gamma_{46} - \gamma_{37} + \gamma_{27}.$$

$$\text{Species } E_a: 2r_1 - r_2 - r_3, \\ 2t_1 - t_2 - t_3, \\ 2\gamma_{35} + 2\gamma_{45} - \gamma_{26} - \gamma_{46} - \gamma_{37} - \gamma_{27}, \\ 2s_1 - s_2 - s_3, \\ 2\beta_{23} - \beta_{13} - \beta_{12}.$$

$$\text{Species } E_b: r_2 - r_3, \\ t_2 - t_3, \\ \gamma_{26} + \gamma_{46} - \gamma_{37} - \gamma_{27}, \\ s_2 - s_3, \\ \beta_{13} - \beta_{12}.$$

Normalkoordinatenanalyse

Eine relativ alte Arbeit von Gerding *et al.* [1] enthält eine ausgedehnte Normalkoordinatenanalyse und auch Ramanspektren von festem, geschmolzenem und gelöstem P_4S_3 . Die Zuordnung der experimentellen Frequenzen in dieser Arbeit [1]

unterscheidet sich wesentlich von jenen neuerer Arbeiten von Gardner [2] und Somer [4, 5]. Es schien uns deshalb nicht angebracht, die Kraftkonstanten von Gerding *et al.* [1] als Ausgangspunkt unserer Schwingungsanalyse zu verwenden. Ein weiterer Grund dafür bestand auch im Fehlen der Invarianz der Kraftkonstanten [10]. Bei käfigstrukturierten Gebilden, wie eben P_4S_3 , ist es besonders wichtig eine individuelle Kraftkonstante als Teil des gesamten Kraftfeldes zu spezifizieren. Da sich zudem die Repräsentation des Kraftfeldes von Gerding *et al.* [1] von unseren substantiell unterscheidet, steht zu erwarten, daß die spezifischen Kraftkonstantenwerte beider Arbeiten nicht vergleichbar sind.

Das von uns verwendete Eingangskraftfeld ist auffallend einfach und enthält nur drei Parameter. Es kann durch eine Diagonal-F-Matrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich Redundantien wiedergegeben werden. Die genannten drei Parameter sind im einzelnen:

- f_{PS} , den P-S-Valenzen zugehörig (r - und t -Typen),
- f_{PP} , für die P-P-Valenzen (s -Typen), und
- f_ϕ für alle 15 Deformationskoordinaten (α -, β -, γ - und δ -Typen).

Als Ausgangspunkt für die numerische Größe der drei Parameter verwandten wir Zahlenwerte einer neueren Schwingungsanalyse von P_4S_{10} [11]. Da erwartungsgemäß die P-S-Bindungen im P_4S_3 schwächer als die des P_4S_{10} sind, mußten auch die korrespondierenden Kraftkonstantenwerte des P_4S_3 erniedrigt werden. Nach einigen Versuchen ergaben die Werte (in m dyn/\AA) $f_t(P_b-S) = f_r(P_a-S) = 1,3$, $f_s(P-P) = 1,1$ und $f_\alpha = f_\beta = f_\gamma = f_\delta = 0,2$ eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den neueren experimentellen Werten von Gardner [2] und Somer [4], wobei jedoch die von Somer vorgeschlagene Zuordnung benutzt wurde. Die Normalkoordinatenanalyse stützt auch die von Somer [4] vorgeschlagene Zuordnung ab, da die Verteilung der Schwingungsfrequenzen gut mit einem vernünftigen Kraftfeld vereinbar ist.

Die Größenordnung der berechneten inaktiven A_2 -Schwingung (136 cm^{-1}) erscheint recht zuverlässig, was allerdings der vorgeschlagenen Abschätzung dieser Schwingung von Somer [4] widerspricht (283 cm^{-1} , A_2 , ?).

Das letztendliche Kraftfeld wurde durch Übertragung des genannten einfachen Kraftfeldes auf der Basis der Symmetriekoordinaten und durch genaue Anpassung der Symmetriekraftkonstanten an die beobachteten Frequenzen [4] erhalten. Dabei wurde die Normalkoordinaten-Transformations-Matrix (L) [10] nicht geändert. Die A_2 -Frequenz der ersten Kraftfeldberechnung wurde auch als letztendlicher Wert genommen.

Die aus dem Eingangskraftfeld und dem letztlich erhaltenen Kraftfeld errechneten Frequenzwerte sind zusammen mit den experimentellen Frequenzen [4] in Tab. 2 zusammengefaßt und zugeordnet. Auch die jeweiligen Verteilungen der potentiellen Energie (PED) und eine angenäherte schematisierte Beschreibung der Normalschwingungen wurden in Tab. 2 mit aufgenommen.

In Tab. 3 sind die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten des Eingangskraftfeldes und des letztlich erhaltenen Kraftfeldes aufgeführt.

Verteilung der potentiellen Energie

Die berechneten PED-Terme [12] bestätigen die angegebene Beschreibung der Normalschwingungen (Tabelle 2). Während ν_1 und ν_4 nahezu unvermischte Schwingungen sind, sind ν_2 und ν_3 zwar noch charakteristisch aber doch auch stark gekoppelt. Auch bei ν_9 und besonders ν_{10} handelt es sich um nahezu unvermischte Schwingungen, die anderen drei E-Schwingungen ν_6 – ν_8 zeigen jedoch beträchtliche Kopplung.

Species		Diagonal-F-Matrix-Elemente	
		<i>a</i>	<i>b</i>
A_1	S_1	1,73	2,15
	S_2	1,34	1,83
	S_3	1,28	1,36
	S_4	0,52	0,56
A_2	S_1	0,20	0,20
E	S_1	1,45	1,41
	S_2	1,55	1,41
	S_3	0,33	0,28
	S_4	1,85	1,64
	S_5	0,26	0,29

Tab. 3. Die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten (m dyn/Å) der F-Matrizen-Blocks des Eingangskraftfeldes und des letztlich erhaltenen Kraftfeldes.

a: Eingangskraftfeld; *b*: letztlich erhaltenes Kraftfeld.

Mittlere Schwingungsamplituden

Das letztlich erhaltene Kraftfeld wurde zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden [10] für alle interatomaren Abstände und für verschiedene Temperaturen benutzt. Diese Werte (Tab. 4) sind für die Interpretation von Elektronenbeugungsmessungen gasförmiger Proben von Interesse [13]. Auch die senkrechtstehenden Amplitudenkorrekturkoeffizienten (K -Werte [13]), die definiert sind als

$$K = (\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle) / (2R),$$

wobei $\langle \Delta x^2 \rangle$ und $\langle \Delta y^2 \rangle$ die senkrechtstehenden quadratischen mittleren Schwingungsamplituden für die jeweiligen Atompaaire sind und R der entsprechende Gleichgewichtsabstand ist, wurden berechnet. Die Zahlenwerte werden hier nicht angegeben, sind jedoch von S. J. Cyvin zu erhalten.

Zuordnung		Schwingungsfrequenzen			Normalmoden	PED-Terme *
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
A_1	ν_1	485	483	483	ν (P ₃ -Ring)	$72s + 26t$
	ν_2	415	440	440	ν (P _b -S)	$58r + 42\beta + 25t + 18s$
	ν_3	329	420	420	ν (P _a -S)	$46t + 37r$
	ν_4	276	287	287	δ (P _a -S)	61β
A_2	ν_5	136	136	(142 ?)	(P-S)-Skelett	100γ
E	ν_6	465	483	483	ν (P _a -S)	$38r + 32\gamma + 28t$
	ν_7	422	417	417	ν (P _b -S)	$44s + 31t$
	ν_8	372	339	339	ν (P ₃ -Ring)	$44r + 43s + 20\gamma + 18t$
	ν_9	263	218	218	δ (P _b -S)	$62\gamma + 35\beta + 20t + 17s$
	ν_{10}	175	187	187	δ (P _a -S)	76β

Tab. 2. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des P_4S_3 und deren Zuordnung, sowie die schematisierte Beschreibung der Normalschwingungen und PED-Terme.

a: Aus dem Eingangskraftfeld erhaltene Frequenzen.

b: Aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnete Frequenzen.

c: Experimentelle Werte nach Ref. [4].

P_a = apikales P; P_b = basales P.

* PED-Terme unter 15 sind nicht aufgeführt.

Tab. 4. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (Å) bei verschiedenen Temperaturen für P_4S_3 .

Abstand	$T = 0$	298	773,16 K
P_a-S	0,051	0,060	0,087
P_b-S	0,051	0,060	0,087
P_b-P_b	0,052	0,061	0,088
$P_a \dots P_b$	0,056	0,069	0,103
$P(3) \dots S(5)$	0,063	0,088	0,135
$S \dots S$	0,064	0,089	0,137

 P_a = apikales P; P_b = basales P.

Coriolis-Kopplungskonstanten

Für das symmetrische Kreiselmolekül P_4S_3 gibt es eine Reihe von Coriolis-Kopplungskonstanten ζ^x , ζ^y und ζ^z [10, 14]. Die meisten sind von 2. Ordnung. In Tab. 5 werden nur die wichtigsten Werte 1. Ordnung, nämlich solche des ζ_{iaib}^z -Typs für die $(E_a \times E_b)$ -Kopplung angegeben. Die aufgeführten Coriolis-Kopplungskonstanten wurden aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnet.

ζ_6	0,281	Tab. 5. Coriolis-Kopplungskonstanten des ζ_{iaib}^z -Typs für P_4S_3 .
ζ_7	— 0,501	
ζ_8	— 0,067	
ζ_9	0,092	
ζ_{10}	— 0,358	

Thermodynamische Daten

Mit den Schwingungsfrequenzen des P_4S_3 (Tab. 2b) und den genannten Molekularkonstanten (Tab. 1)

wurden einige thermodynamische Größen wie die Molwärme, die reduzierte Enthalpie, die reduzierte freie Enthalpie und die Entropie für den idealen Gaszustand mit 1 atm Druck im Temperaturbereich von 0–1000 K berechnet. Den Rechnungen wurde das üblicherweise gebrauchte Modell eines starren Rotators und harmonischen Oszillators [15] zugrunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Einige berechnete thermodynamische Größen des P_4S_3 für den idealen Gaszustand bei 1 atm Druck und Temperaturen bis 1000 K. Molwärme C_p° , reduzierte Enthalpie $(H^\circ - H_0^\circ)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ und Entropie S° . Alle Größen in J Grad⁻¹ Mol⁻¹.

$T(K)$	C_p°	$\frac{H^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$	S°
100	65,91	43,37	227,28	270,65
200	111,24	67,10	264,68	331,78
300	132,64	85,86	295,65	381,51
400	142,57	98,94	322,25	421,20
500	147,74	108,24	345,39	453,62
600	150,71	115,09	365,76	480,85
700	152,57	120,32	383,91	504,23
800	153,80	124,43	400,25	524,69
900	154,66	127,75	415,11	542,85
1 000	155,27	130,47	428,71	559,18

Anerkennungen

B. N. Cyvin dankt dem Norwegischen Allgemeinwissenschaftlichen Forschungsrat für gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] H. Gerding, J. W. Maarsen u. P. C. Nobel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **76**, 757 (1957).
- [2] M. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 1740.
- [3] A. Butucelea und R. Grigorovici, *Rev. Roumaine Chim.* **23**, 651 (1978).
- [4] M. Somer, Dissertation Technische Universität Clausthal, 1979.
- [5] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35a**, im Druck.
- [6] W. Bues, M. Somer, W. Brockner u. D. Grünewald, *Naturwiss.* **64**, 583 (1977).
- [7] A. Hoppe, Dissertation, Gesamthochschule Siegen, 1978 und R. Blachnik und A. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **457**, 91 (1979).
- [8] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers u. E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **10**, 574 (1957).
- [9] P. A. Akishin, N. G. Rambidi u. Yu. S. Ezhov, *Zh. Neorg. Khim.* **5**, 747 (1960); [engl. ed. **5**, 358 (1960)].
- [10] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, Oslo und Elsevier, Amsterdam 1968.
- [11] A. Müller, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Pohl u. B. Krebs, *Spectrochim. Acta* **32A**, 67 (1976).
- [12] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed. Wiley and Sons, New York 1970.
- [13] K. Kuchitsu und S. J. Cyvin in S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, Amsterdam 1972, p. 183.
- [14] J. H. Meal und S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119; 1126 (1956).
- [15] K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall Inc., New York 1954.