

# Schwingungsberechnungen der käfigstrukturierten Moleküle $P_4Se_3$ , $As_4S_3$ , $As_4Se_3$ und $PAs_3S_3$

W. Brockner, M. Somer

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

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

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

Z. Naturforsch. **36a**, 846–849 (1980); eingegangen am 4. Juli 1981

*Molecular Vibration Analysis of the cage-like Molecules  $P_4Se_3$ ,  $As_4S_3$ ,  $As_4Se_3$  and  $PAs_3S_3$*

The  $P_4Se_3$ ,  $As_4S_3$ ,  $As_4Se_3$  and  $PAs_3S_3$  molecules are supposed to have a cage-structure of the  $C_{3v}$  symmetry. Normal coordinate analyses for these molecules were performed, based on a very simple initial force field transferred from  $P_4S_3$ . The force field was refined by adjusting the symmetry force constants to fit exactly observed frequencies. The force fields were used to calculate the mean amplitudes of vibration and Coriolis coupling constants. The standard thermodynamical functions from spectroscopic data are also given.

## Einleitung

Käfigstrukturierte Verbindungen, insbesondere solche von denen  $P_4S_3$  der Prototyp ist, sind aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse. Während von  $P_4S_3$  die Kristallstruktur [1], Gasphasenelektronenbeugungsmessungen [2] und Schwingungsspektren [3–5] mit neueren Polarisationsdaten [5] und darauf basierend umfangreiche Schwingungsberechnungen [6] bekannt sind, wurden die Titelverbindungen bislang nicht so eingehend untersucht. Für diese käfigstrukturierten Moleküle war es nun in Fortsetzung unserer Arbeiten [6] naheliegend und im Hinblick auf die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen und der Berechnung molekularer Daten von Bedeutung Schwingungsberechnungen durchzuführen. Es ergab sich damit auch die Möglichkeit, die Zweckmäßigkeit und Leistungsfähigkeit des sehr einfachen Eingangskraftfeldes des  $P_4S_3$  mit nur 3 numerischen Parametern [6] vergleichend bei den Titelverbindungen, die als quasi-isotope Verbindungen betrachtet werden können, zu testen.

## Struktur und Symmetriekoordinaten

Für die Titelverbindungen wird dieselbe Käfigstruktur ( $C_{3v}$ -Symmetrie) wie für  $P_4S_3$  [1] zugrunde gelegt. Die Strukturparameter für  $P_4Se_3$  und  $As_4S_3$  entstammen den kristallographischen Arbeiten

Reprint requests to Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Lehrstuhl B, Paul-Ernst-Straße 4, 3392 Clausthal-Zellerfeld.

von Keulen und Vos [7] und Whitfield [8]. Nach den Untersuchungen von Bastow und Whitfield [9] hat  $As_4Se_3$  dieselbe Struktur wie  $As_4S_3$ . Da die Autoren [9] jedoch keine Strukturparameter mitteilen, wurden die  $As_4Se_3$ -Strukturdaten der Tab. 1 durch Vergleich mit denen des  $As_4S_3$  und der Korrelation zwischen  $P_4S_3$  [1, 6] und  $P_4Se_3$  [7] abgeschätzt. Die Strukturparameter des  $PAs_3S_3$  wurden uns von Sheldrick [10] mitgeteilt.

Eine Schwingungsanalyse für die  $A_4B_3$ -Käfigmoleküle ( $C_{3v}$ -Symmetrie) ergibt die Verteilung der Normalschwingungen zu [6]

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

Die hier benutzten Symmetriekoordinaten sind dieselben wie die der Schwingungsberechnungen des  $P_4S_3$  [6]. Sie enthalten die folgenden Typen von Valenzkoordinaten:

$$\begin{aligned} r & (A_a - B\text{-Valenzen}), \\ t & (A_b - B\text{-Valenzen}), \end{aligned}$$

Tab. 1. Verwendete Strukturparameter der Titelverbindungen (Abstandsangaben in Å).

	$P_4Se_3$	$As_4S_3$	$As_4Se_3$	$PAs_3S_3$
$r_{P-S}$				2,099
$r_{P-Se}$	2,24			
$r_{As-S}$		2,21		2,221
$r_{As-Se}$			2,36	
$r_{P-P}$	2,25			
$r_{As-As}$		2,45	2,45	2,428
$\angle BA_aB^a(^{\circ})$	99,9	97,9	97,9	100,9

<sup>a</sup>  $A_a$  = apikales P- oder As-Atom; B = S oder Se.

0340-4811 / 81 / 0800-0846 \$ 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.

Zuordnung	P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>		As <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		As <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>		PAs <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	
	a	b	a	b	a	b	a	b
A <sub>1</sub> $\nu_1$	470	486	375	354	312	278	418	424
$\nu_2$	356	367	341	335	268	243	343	354
$\nu_3$	297	330	263	271	211	233	270	312
$\nu_4$	187	217	199	217	176	166	246	277
A <sub>2</sub> $\nu_5$	127		104	(190) <sup>c</sup>	87	(156)	103	
E $\nu_6$	415	407	382	374	298	263	438	464
$\nu_7$	402	353	332	339	271	236	338	349
$\nu_8$	353	323	247	198	238	199	260	223
$\nu_9$	201	160	199	182	168	140	216	206
$\nu_{10}$	117	130	163	144	110	107	167	183

Tab. 2. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Titelverbindungen und deren Zuordnung<sup>c</sup>.<sup>a</sup> Aus dem Eingangskraftfeld errechnete Frequenzen.<sup>b</sup> Experimentelle Frequenzwerte.<sup>c</sup> Die Werte in Klammern sind unbestimmte Frequenzen der inaktiven Fundamentalschwingungen. $s$  (A<sub>a</sub> – A<sub>b</sub>-Valenzen), $\beta$  (B – A<sub>a</sub> – B-Deformationen), $\gamma$  (B – A<sub>b</sub> – A<sub>b</sub>-Deformationen).

A<sub>a</sub> und A<sub>b</sub> werden hierbei zur Kennzeichnung der apikalen und basalen P- bzw. As-Atome verwendet; B steht für S oder Se.

### Normalkoordinatenanalyse

Begonnen wurde mit einem sehr einfachen Eingangskraftfeld, das durch eine Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundanzen ausgedrückt wird. Die numerischen Werte (in m dyn/Å) lauten  $f_t = 1,3$ ;  $f_s = 1,1$  und  $f = 0,2$  für alle Deformationen im Käfigmolekül. Diese Kraftkonstanten-Matrix ist mit der des P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> [6] identisch, weshalb die Behandlung als quasi-isotope Substitution gestattet ist. Im Hinblick auf die große Einfachheit dieses Ansatzes ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten [5] Frequenzen (Tab. 2) zufriedenstellend.

Die Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix wurde für die vier behandelten Käfigmoleküle in die Symmetrie-Kraftkonstanten-Matrizen umgewandelt. Nachfolgend wurden die Kraftfelder durch Anpassung der Symmetrie-Kraftkonstanten an die beobachteten Frequenzen [5] der Species A<sub>1</sub> und E verfeinert. Dabei wurden sowohl die Normalkoordinaten-Transformationsmatrizen (L) [11] als auch die aus dem Eingangskraftfeld errechneten A<sub>2</sub>-Frequenzen beibehalten.

### Verteilung der Potentiellen Energie (PED)

Die Verteilung der potentiellen Energie [12] wurde für die Titelmoleküle in derselben Weise

Tab. 3. PED-Terme der Titelmoleküle.

Molekül	Frequenz	PED-Terme <sup>a</sup>
P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> 486	89 $s$
	367	95 $\beta$ + 71 $r$
	330	88 $t$
	217	46 $r$ + 29 $\beta$
	A <sub>2</sub> 127	100 $\gamma$
	E 407	44 $t$ + 38 $\gamma$
	353	76 $s$
	323	79 $r$
	160	49 $t$ + 44 $\gamma$ + 22 $\beta$
	138	77 $\beta$
As <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> 354	65 $t$ + 51 $\beta$
	335	65 $r$ + 21 $s$
	271	75 $s$ + 23 $r$
	217	64 $\beta$ + 30 $t$
	A <sub>2</sub> 104	100 $\gamma$
	E 374	57 $r$ + 27 $t$ + 26 $\gamma$
	339	64 $t$
	198	90 $s$
	182	63 $\gamma$ + 29 $\beta$
	144	73 $\beta$
As <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> 278	70 $s$ + 25 $t$
	243	62 $r$ + 47 $\beta$ + 21 $t$ + 20 $s$
	233	51 $t$ + 34 $r$
	166	59 $\beta$
	A <sub>2</sub> 87	100 $\gamma$
	E 263	39 $\gamma$ + 36 $t$ + 37 $r$
	236	48 $s$ + 29 $t$
	199	43 $r$ + 41 $s$
	140	53 $\gamma$ + 27 $\beta$
	107	78 $\beta$
PAs <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> 424	75 $\beta$ + 46 $r$ + 31 $t$
	354	53 $r$ + 27 $s$
	312	47 $s$ + 38 $t$
	277	45 $\beta$ + 30 $s$ + 25 $t$
	A <sub>2</sub> 103	100 $\gamma$
	E 464	84 $r$
	349	91 $t$
	223	67 $s$ + 60 $\gamma$
	206	44 $\gamma$ + 42 $\beta$ + 38 $s$
	183	51 $\beta$

<sup>a</sup> PED-Terme unter 20 sind nicht aufgeführt.

wie für  $P_4S_3$  [6] berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben. Bemerkenswert sind die großen PED-Variationen zwischen den behandelten Molekülen, wobei sich oft das gesamte Aussehen verändert hat. Bei der Interpretation der potentiellen Energieverteilung zur Beschreibung der Fundamentalschwingungen sollte man daran denken, daß die PED-Terme koordinatenabhängige Größen darstellen. In dieser Arbeit wurden dieselben Symmetriekoordinaten (siehe oben) für alle Titelmoleküle verwendet. Die Beschreibung der Normalschwingungen in Termen dieses speziellen für Käfigmoleküle benutzten Symmetrie-Koordinatensatzes mag jedoch nicht das beste sein im Vergleich mit der Beschreibung der Normalmoden, die auf empirischen

Erfahrungen und Kenntnissen basieren [5]. Beispielsweise korrespondieren die PED-Terme des  $P_4Se_3$  für  $\nu_2$  und  $\nu_3$  (Tab. 3) nicht mit den empirischen Beschreibungen der Normalmoden [5], was jedoch keineswegs ein fehlerhaftes Kraftfeld bedeutet [13]. Dieses Problem (Koordinatenabhängigkeit der PED-Werte) zusammen mit anderen theoretischen Aspekten der Schwingungsanalyse käfigstrukturierter Moleküle wird ausführlich an anderer Stelle [13] behandelt.

Tab. 6. Berechnete thermodynamische Größen ( $J \text{ Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ) der Titelmoleküle für den idealen Gaszustand bei 1 atm Druck und Temperaturen bis 1000 K. Molwärme  $C_p^\circ$ , reduzierte Enthalpie  $(H^\circ - H_0^\circ)/T$ , reduzierte freie Enthalpie  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$  und Entropie  $S^\circ$ .

Tab. 4. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden ( $\text{\AA}$ ) bei verschiedenen Temperaturen für die Titelmoleküle.

Molekül	Abstand	$T = 0$	298	773,16 K
$P_4Se_3$	$P_a - Se$	0,048	0,060	0,090
	$P_b - Se$	0,047	0,061	0,092
	$P_b - P_b$	0,052	0,062	0,090
	$P_a \dots P_b$	0,057	0,071	0,105
	$P(3) \dots Se(5)$	0,058	0,089	0,138
	$Se \dots Se$	0,049	0,080	0,125
$As_4S_3$	$As_a - S$	0,048	0,061	0,091
	$As_b - S$	0,048	0,060	0,089
	$As_b - As_b$	0,043	0,061	0,094
	$As_a \dots As_b$	0,046	0,068	0,105
	$As(3) \dots S(5)$	0,058	0,088	0,137
	$S \dots S$	0,067	0,099	0,154
$As_4Se_3$	$As_a - Se$	0,044	0,062	0,097
	$As_b - Se$	0,043	0,062	0,096
	$As_b - As_b$	0,044	0,062	0,096
	$As_a \dots As_b$	0,047	0,071	0,111
	$As(3) \dots Se(5)$	0,052	0,088	0,140
	$Se \dots Se$	0,053	0,095	0,150
$PA_3S_3$	$P - S$	0,050	0,058	0,084
	$As - S$	0,046	0,057	0,084
	$As - As$	0,041	0,056	0,087
	$P \dots As$	0,051	0,067	0,102
	$As \dots S$	0,057	0,082	0,127
	$S \dots S$	0,063	0,088	0,135

Tab. 5. Berechnete  $(E_a \times E_b)$ -Coriolis-Kopplungskonstanten der Titelmoleküle.

	$P_4Se_3$	$As_4S_3$	$As_4Se_3$	$PA_3S_3$
$\zeta_6$	-0,034	0,247	0,255	0,581
$\zeta_7$	-0,671	-0,170	-0,513	-0,100
$\zeta_8$	0,597	-0,689	-0,037	-0,553
$\zeta_9$	0,293	0,092	0,098	-0,378
$\zeta_{10}$	-0,598	-0,123	-0,364	-0,108

Molekül	$T$ (K)	$C_p^\circ$	$\frac{H^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$	$S^\circ$
$P_4Se_3$	100	77,6	49,1	244,3	293,3
	200	120,7	75,6	286,8	362,3
	300	138,5	94,0	321,2	415,2
	400	146,3	106,2	350,0	456,2
	500	150,3	114,7	374,7	489,3
	600	152,5	120,8	396,1	516,9
	700	153,9	125,4	415,1	540,6
	800	154,9	129,1	432,1	561,2
	900	155,5	132,0	447,5	579,5
	1000	156,0	134,3	461,5	595,9
$As_4S_3$	100	85,2	51,6	246,8	298,5
	200	127,8	80,9	292,2	373,2
	300	142,8	99,5	328,8	428,3
	400	149,0	111,2	359,2	470,3
	500	152,1	119,1	384,9	504,0
	600	153,9	124,7	407,1	531,9
	700	154,9	129,0	426,7	555,7
	800	155,6	132,3	444,1	576,4
	900	156,1	134,9	459,9	594,8
	1000	156,5	137,0	474,2	611,2
$As_4Se_3$	100	102,1	60,4	261,4	321,8
	200	138,6	92,5	314,3	406,7
	300	148,7	109,8	355,4	465,2
	400	152,6	120,1	388,5	508,6
	500	154,5	126,8	416,1	542,9
	600	155,6	131,5	439,6	571,2
	700	156,2	135,0	460,2	595,2
	800	156,6	137,7	478,4	616,1
	900	156,9	139,8	494,7	634,5
	1000	157,1	141,5	509,6	651,1
$PA_3S_3$	100	76,0	47,3	241,1	288,4
	200	120,7	74,5	282,6	357,1
	300	138,5	93,3	316,6	409,9
	400	146,3	105,7	345,3	451,0
	500	150,3	114,3	369,8	484,1
	600	152,6	120,5	391,2	511,7
	700	153,9	125,2	410,2	535,3
	800	154,9	128,8	427,1	556,0
	900	155,5	131,8	442,5	574,2
	1000	156,0	134,2	456,5	590,7

### Mittlere Schwingungsamplituden

Das jeweils letztlich erhaltene Kraftfeld wurde zur Errechnung der mittleren Schwingungsamplituden [11] für alle interatomaren Abstände der Titelmoleküle bei verschiedenen Temperaturen benutzt. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Werte korrespondierender Abstände der verschiedenen Moleküle harmonisieren recht gut untereinander.

### Coriolis-Kopplungskonstanten

Auch die Coriolis-Kopplungskonstanten [11, 14] wurden aus den jeweiligen Endkraftfeldern berechnet. Nur die wichtigsten, nämlich die des  $E_a \times E_b$ -Typs, sind in Tab. 5 aufgeführt. Innerhalb der Gruppe der Titelmoleküle variieren die Coriolis-Werte stark, was nicht überraschend ist, wenn man

die Variation der Atommassen (vgl. den Masseneinfluß auf die Coriolis-Kopplungskonstanten [11]) in Betracht zieht.

### Thermodynamische Daten

Einige gebräuchliche thermodynamische Größen der Titelmoleküle wurden ebenfalls für den idealen Gaszustand mit 1 atm Druck im Temperaturbereich 0–1000 K in derselben Weise wie für  $P_4S_3$  [6, 15] berechnet. Tabelle 6 enthält diese Ergebnisse.

### Anerkennungen

B. N. Cyvin dankt dem Norwegischen Allgemeinwissenschaftlichen Forschungsrat und W. Brockner dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers u. E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **10**, 574 (1957).
- [2] P. A. Akishin, N. G. Rambidi u. Yu. S. Ezhov, *Zh. Neorg. Khim.* **5**, 747 (1960).
- [3] H. Gerding, J. W. Maarsen u. P. C. Nobel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **76**, 757 (1957).
- [4] M. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 1740.
- [5] W. Bues, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1063 (1980).
- [6] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1062 (1980).
- [7] E. Keulen u. A. Vos, *Acta Cryst.* **12**, 323 (1959).
- [8] H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1800.
- [9] J. Bastow u. H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 959.
- [10] G. M. Sheldrick, Private Mitteilung.
- [11] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, Oslo und Elsevier, Amsterdam 1968.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., John Wiley, New York 1970.
- [13] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **36a**, (1981).
- [14] J. H. Meal u. S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119; 1126 (1956).
- [15] K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New York 1954.