

# Schwingungsspektrum und Normalkoordinatenanalyse von $(\text{AlPS}_4)_n$ -Polymerketten

C. Wibbelmann

Institutt for Uorganisk Kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, Norway

B. N. Cyvin und S. J. Cyvin

Institutt for Theoretisk Kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, Norway

Z. Naturforsch. **40a**, 909–912 (1985); eingegangen am 19. Juni 1985

*Vibrational Spectrum and Normal Coordinate Analysis of  $\text{AlPS}_4$  tetrahedral Chains*

$\text{AlPS}_4$  forms edge-sharing tetrahedral chains which are isosteric to  $\text{SiS}_2$ . The Raman and IR spectra have been recorded and assigned on the basis of the  $D_{2d}$  symmetry of the free molecule. Splittings of several bands due to the lower site-symmetry in the crystal lattice are treated subsequently using a correlation diagram. The frequencies of internal vibrations have been calculated using a simple model consisting of chain fragments of various lengths.

Kürzlich wurde über die Synthese und Schwingungsanalyse des Gold-ortho-thiophosphates  $\text{AuPS}_4$  berichtet [1]. Für die vorläufige Zuordnung der Schwingungsfrequenzen und für die Normalkoordinatenanalyse wurde dabei ein Strukturmodell basierend auf  $\text{S}_2\text{Au}(\text{PS}_4)\text{AuS}_2$  und  $(\text{PS}_4)\text{Au}(\text{PS}_4)\text{Au}(\text{PS}_4)$ -Fragmenten eines  $(\text{AlPS}_4)_n$ -Kettenmoleküls mit  $D_{2d}$ -Symmetrie verwendet. Das Aluminium-ortho-thiophosphat  $\text{AlPS}_4$  besteht ebenfalls aus Polymerketten mit angenähert  $D_{2d}$ -Symmetrie.  $\text{AlPS}_4$  ist isoster zu  $\text{SiS}_2$  und kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe P222) [2]. Anhand der bekannten Strukturdaten können die beobachteten Schwingungsfrequenzen zugeordnet werden. Die Anwendbarkeit des o.g. Modells lässt sich somit überprüfen.

Auch im Hinblick auf die Diskussion der Struktur von Chalcogenidgläsern anhand von Schwingungsspektren gewinnt dieses einfache Modell an Bedeutung. Insbesondere den Systemen Si–S–Se und Ge–S–Se sind in letzter Zeit zahlreiche Studien gewidmet worden [3, 4]. Dabei wurden Polymerketten vom obigen Typ zur Deutung der schwingungsspektroskopischen Befunde herangezogen.

## Experimentelles

Aus stöchiometrischen Mengen der hochreinen Elemente Al,  $\text{P}_{\text{rot}}$  und S wurden durch 10stündiges

Sonderdruckanforderungen an Dr. C. Wibbelmann, Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen AB9 2UE, Scotland.

Tempern bei 1020 K in Graphit-Tiegel in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen farblose  $\text{AlPS}_4$ -Kristallplättchen erhalten. Das Raumtemperatur-Ramanspektrum wurde mit einem Spex Ramalog Doppelmonochromator (gekühlter RCA C31034 GaAs Photomultiplier) und Laserlichtanregung (Argon-Ionen-Laser Coherent CR-8, 514,3 nm).

Tab. 1. Gemessene Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des  $(\text{AlPS}_4)_n$  mit Zuordnung. Diese wurde auf der Basis einer  $D_{2d}$ -Symmetrie (siehe Text) vorgenommen.

Raman	$\text{AlPS}_4$ (IR)	Zuordnung ( $D_{2d}$ )
604 vw	605 m	$v_4 B_2$
587 w		$v_7 E$
575 w	577 s	Obertöne
	515 w	
	504 m	
464 vw	460 s	$v_5 B_2$
449 sh		
428 vs		$v_1 A_1$
393 w	391 s	$v_8 E$
388 w	386 sh	
349 w	356 m	$v_2 A_1$
344 mw	342 sh	
	325 w	Obertöne
	280 m	
225 s	240 m	$v_6 B_2$
213 s	220 m	$v_3 B_1$
200 vw	190 m	
152 sm		$v_9 E$
148 s		
135 w		$v_{10} E$
130 w		
73 vw		Torsions- oder
59 mw		Gitterschwingungen

(s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder)

0340-4811 / 85 / 0900-0909 \$ 01.30/0. – 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 digitized 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.

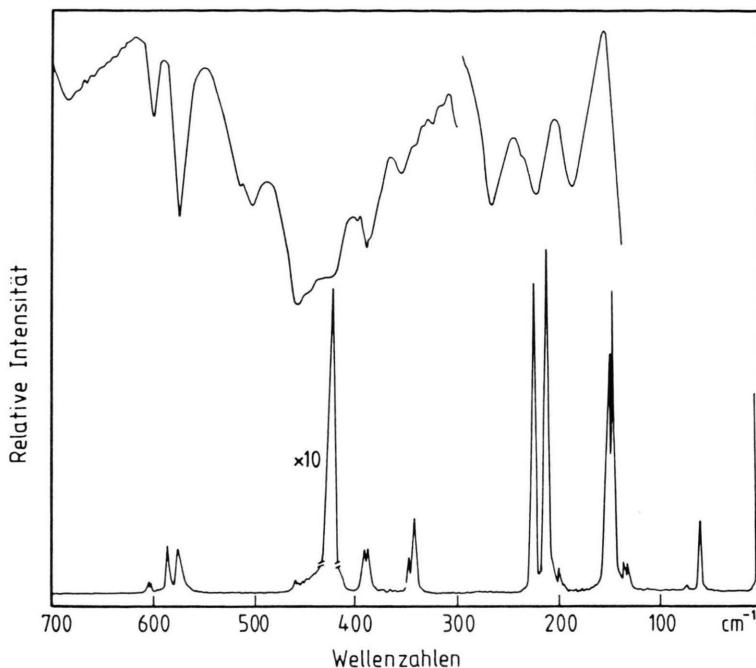
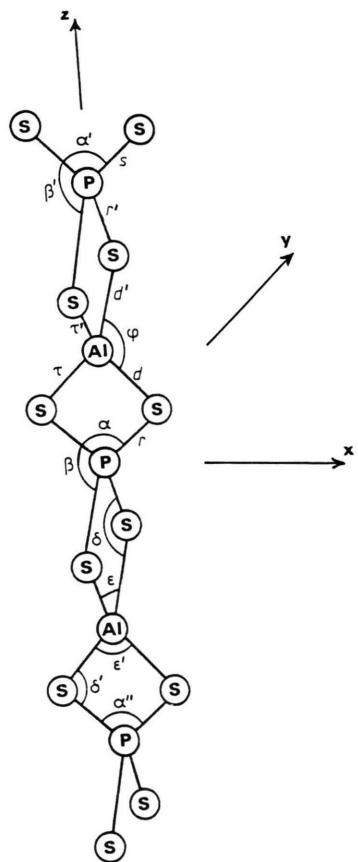


Abb. 1. Schwingungsspektrum des festen  $\text{AlPS}_4$ . Oben: IR-Spektrum, Raumtemperatur; unten: Raman-Spektrum, Raumtemperatur.

Abb. 2. Valenzkoordinaten für das verwendete  $(\text{PS}_4)\text{Al}(\text{PS}_4)\text{Al}(\text{PS}_4)$ -Modell (D<sub>2d</sub>-Symmetrie). Die für die Konstruktion der Symmetriekoordinaten verwendeten Koordinaten erscheinen im oberen Teil der Abbildung, die redundanten Koordinaten im unteren Teil. t-Koordinaten (siehe Text) sind nicht angegeben.



500 mW) aufgenommen. Das IR-Spektrum von  $\text{AlPS}_4$ -Nujol-Verreibungen zwischen CsJ- und PE-Fenstern wurde mit dem Bruker IFS 113v FT-Spektrographen registriert.

## Ergebnisse

In Abb. 1 sind die Raman- und IR-Spektren des  $\text{AlPS}_4$  dargestellt. Tabelle 1 enthält die gemessenen Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) mit Intensitätsangaben und Zuordnungen. In Tab. 2 sind die berechneten Werte im Vergleich mit den gemessenen Frequenzen aufgeführt.

## Diskussion

Um einen direkten Vergleich mit dem für das  $(\text{AlPS}_4)_n$  gewählten Strukturmodell zu ermöglichen,

wurde der Zuordnung der gemessenen Schwingungsfrequenzen die D<sub>2d</sub>-Symmetrie der freien  $(\text{AlPS}_4)$ -Polymerkette zugrunde gelegt. Die hierauf basierende Schwingungsanalyse [5] liefert die folgende Verteilung der 3N-4 internen Schwingungsmoden:

$$\begin{aligned} I_{\text{vib}}^- = & 2A_1(\text{Ra}) + 1B_1(\text{Ra}) + 3B_2(\text{Ra, IR}) \\ & + 4E(\text{Ra, IR}). \end{aligned}$$

Besonders das Raman-Spektrum des  $\text{AlPS}_4$  (s. Abb. 1) zeigt eine deutliche Aufspaltung einiger Banden, welche durch die im Kristall nach D<sub>2</sub> erniedrigte Lagesymmetrie der Polymerkette erklärt werden kann. Diese kann in einem Korrelationsdiagramm nachträglich berücksichtigt werden (s. Tabelle 3). Die Zuordnung der experimentellen Frequenzwerte wurde auf der Basis von beobachteten Aufspaltungen und Intensitätsvergleichen der Raman- und IR-Spektren, sowie in Anlehnung an bekannte, charakteristische P-S und Al-S Schwin-

Tab. 2. Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ). In der letzten Spalte sind die gemessenen Werte zum Vergleich aufgeführt.

Species	berechnet				gemessen
	$\text{PS}_4$	$(\text{PS}_4)\text{Al}_2$	$(\text{PS}_4)\text{Al}_2\text{S}_4$	$(\text{PS}_4)\text{Al}_2(\text{PS}_4)_2$	
$A_1$	421 P-S	437	439	582 P-S 439 (429 P-S t)	428
	232 S-P-S	188	207	256 (218 S-P-S t)	
		372	427 Al-S 378 Al-S t 118 S-Al-S	433 396 80	344
			149 S-Al-S	211 S-P-S 116	
	$B_1$	203 S-P-S	203	235 91 S-Al-S	213 241 192 S-P-S 62
	$B_2$	586 P-S	590	591 582 P-S (431 P-S t)	605
$E$	527 P-S	541	543	543 533 P-S (520 P-S t)	577
	262 S-P-S	263	287	294 264 S-P-S 249 S-P-S	
		369 Al-S	396 387 Al-S 196 S-Al-S 153 S-Al-S	398 397 173 138	393
		< 70 Al-S	< 50	< 50 Al-S < 20	148

(t = terminal)

$D_{2d}$	$\rightarrow$	$D_2$
2 $A_1$	$\rightarrow$	2 $A$
1 $B_1$	$\rightarrow$	$A$
3 $B_2$	$\rightarrow$	3 $B_1$
4 $E$	$\nearrow$ $\searrow$	4 $B_2$ 4 $B_3$

Tab. 3. Korrelationsdiagramm für den Symmetrievergang  $D_{2d} \cong D_2$ .

gungsfrequenzen [6], vorgenommen. Die im IR-Spektrum beobachteten Obertöne lassen sich auf der Basis einer  $D_2$ -Lagesymmetrie interpretieren. Sie leisten aber keinen Beitrag zur Diskussion des Schwingungsverhaltens der freien  $\text{AlPS}_4$ -Kette.

### Normalkoordinatenanalyse

Die schon früher [1] beschriebene Methodik der Normalkoordinatenanalyse von Fragmenten des  $(\text{AuPS}_4)_n$  wurde in gleicher Weise beim  $(\text{AlPS}_4)_n$  angewendet. Die betrachteten Fragmente  $\text{PS}_4$ ,  $(\text{PS}_4)\text{Al}_2$ ,  $(\text{PS}_4)\text{Al}_2\text{S}_4$  und  $(\text{PS}_4)\text{Al}_2(\text{PS}_4)_2$  wurden im Rahmen einer  $D_{2d}$ -Symmetrie analysiert. Daraus

Tab. 4. Strukturparameter für das  $(\text{AlPS}_4)_n$ -Molekül [2].

P-S	219 pm	Al-S	212 pm	
S-P-S	96,4°	S-Al-S	100,8°	
Atomgewichte	Al	26,9815	P-S-Al	81,4°
	P	30,9738		
	S	32,0640		

ergibt sich die Verteilung der Normalschwingungsmoden bei verschiedenen Fragmenten zu

$$\begin{aligned} I_{\text{vib}}^-(\text{PS}_4) &= 2A_1 + B_1 + 2B_2 + 2E, \\ I_{\text{vib}}^-(\text{PS}_4\text{Al}_2) &= 3A_1 + B_1 + 3B_2 + 4E, \\ I_{\text{vib}}^-(\text{PS}_5\text{Al}_2) &= 5A_1 + A_2 + 2B_1 + 5B_2 + 7E, \\ I_{\text{vib}}^-(\text{P}_3\text{S}_{12}\text{Al}_2) &= 8A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 8B_2 + 12E. \end{aligned}$$

Abbildung 2 zeigt ein Modell des größten betrachteten Fragments. Die folgenden Typen Valenzkoordinaten werden eingeführt:

$r, r', s$	P-S	Valenz
$\alpha, \beta, \alpha', \beta', \alpha''$	SPS	Deformation
$d, d'$	Al-S	Valenz
$\delta, \delta'$	PSAl	Deformation
$\tau, \tau'$	AlS	Torsion
$\varphi, \varepsilon, \varepsilon'$	SAIS	Deformation
$t$	S...S	,Streckung‘

Alle Deformationen und Torsionen wurden in herkömmlicher Weise mit Faktoren der Dimension Länge skaliert. Komplette, unabhängige Symmetriekoordinaten wurden aus Linearkombinationen von sorgfältig ausgewählten Valenzkoordinaten erstellt (s. Abbildung 2). Die einzelnen Typen sind im folgenden aufgeführt. Die Symmetriekoordinaten in jeder Spezies sind durch Striche (/) voneinander getrennt:

Spezies  $A_1 : r, \alpha / d / d', \varphi / r', s, \alpha' /$

Spezies  $A_2 : - / - / \varphi / \beta' /$

Spezies  $B_1 : / - / \varphi / \beta' /$

Spezies  $B_2 : r, \alpha / d / d', \varphi / r', s, \alpha' /$

Spezies  $E : r, \beta / d, \tau / d', \varphi, \varphi / r', \tau', s, \beta', \beta' /$

Dieses Schema ist dem des (AuPS<sub>4</sub>)<sub>n</sub> sehr ähnlich (s. Tab. 1 in [1]). Allerdings treten anstelle planarer

$\lambda$  (SAuS)-Deformationen nun  $\varphi$  (SAIS)-Deformationen auf.

Die benutzten Kraftkonstanten wurden von der (AuPS<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-Analyse übernommen. Dies gilt auch für  $f(\text{Al-S})$ , welche entsprechend  $f(\text{Au-S})$  den Wert 1,0 mdyne/Å [1] erhielt.

Im Rahmen des einfachen Modells wird hiermit eine recht gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Frequenzen erzielt. Eine Kraftkonstante von 1,5 mdyne/Å für  $f(\text{Al-S})$  ergab unrealistisch hohe Werte für die Al-S-Valenzfrequenzen, ohne dabei größeren Einfluß auf die anderen Frequenzlagen zu nehmen. Der komplette Satz der verwendeten Kraftkonstanten ist somit:

$$\begin{aligned} f(\text{P-S}) &= 2,03, \quad f(\text{SPS}) = 0,19, \\ f(\text{Al-S}) &= 1,0, \quad f(\text{PSAl}) = 0,1, \\ &\quad f(\text{SAIS}) = 0,05, \\ f(\text{S...S}) &= 0,33, \quad f(\tau) = 0,02. \end{aligned}$$

Die Frequenzen, die am stärksten durch die Torsionskonstante  $f(\tau)$  geprägt werden, können nur als obere Grenzwerte angesehen werden, da die Wahl dieser Konstante als besonders willkürlich erscheint.

Eine angenäherte Beschreibung der Normalschwingungsmoden, wie sie aus der Analyse der Verteilung der potentiellen Energie folgt, ist ebenfalls in Tab. 2 enthalten.

### Danksagungen

C. Wibbelmann dankt dem „Norwegian Council for Scientific and Industrial Research“ für ein Stipendium. B. N. Cyvin dankt dem „Norwegian Council for Science and Humanities“ für die finanzielle Unterstützung.

- [1] U. Pätzmann, W. Brockner, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, J. Ramanspectroscopy, im Druck.
- [2] A. Weiss u. H. Schäfer, Naturwiss. **47**, 495 (1960).
- [3] M. Tenhover, J. H. Harris, M. A. Hazle, H. Scher u. R. K. Grasselli, J. Non-Cryst. Sol. **49**, 249 (1985) und die hier zitierte Literatur.

- [4] M. Stevens, P. Boolchand u. J. G. Hernandez, Phys. Rev. B **31**(2), 981 (1985) und die hier zitierte Literatur.
- [5] D. M. Adams u. D. C. Newton, J. Chem. Soc. A **1970**, 2822.
- [6] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.