

Schwingungsberechnungen des Hexathiometadiphosphatanions $P_2S_6^{2-}$

Lothar Ohse und Wolfgang Brockner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal,
Clausthal-Zellerfeld, FRG

Z. Naturforsch. **43a**, 494–496 (1988); eingegangen am 22. März 1988

Molecular Vibration Analysis of the Hexathiometadiphosphatanion $P_2S_6^{2-}$

A normal coordinate analysis for the Hexathiometadiphosphate anion $P_2S_6^{2-}$ was performed, based on a simple initial force field. The force field was refined by adjusting the symmetry force constants to approximate the observed frequencies. The final force field, potential energy distribution (PED) and mean amplitudes of vibration are also given. Based on the normal coordinate analysis a new assignment of the $P_2S_6^{2-}$ frequencies is proposed.

Key words: $P_2S_6^{2-}$, Vibration Spectrum, Normal Coordinate Analysis

Einleitung

Schwingungsberechnungen stellen eine wichtige Ergänzung bei der Interpretation von Schwingungsspektren dar, insbesondere dann, wenn nicht genügend Informationen vorhanden sind, um die Fundamentalschwingungen zuzuordnen.

So ist im Fall des $Cs_2P_2S_6$ [1] eine große Anzahl von Banden sowohl im IR – als auch im Ramanspektrum vorhanden, die vor allem im Deformationsbereich nahe zusammenliegen. Zusätzlich können hohe Ringfrequenzen auftreten, die trotz schwächerer Bindung bis in den Bereich der endständigen PS_2 -Frequenzen hineinreichen können. Da keine Polarisationsdaten erhältlich waren, erfolgte in [1] die Zuordnung aufgrund eines Vergleichs mit den Spektren des $Tl_2P_2S_6$ [2] und Al_2Cl_6 [3]. Zur Abstützung und Vervollständigung der $P_2S_6^{2-}$ -Spektrenzuordnung erscheint eine Schwingungsberechnung angebracht, wobei die Zuordnung durch Berechnung der potentiellen Energieverteilung innerhalb jeder Species abgestützt wird. Zudem werden mittlere Schwingungsamplituden für alle inneratomaren Molekülabstände angegeben, die im Hinblick auf experimentelle Daten aus Gasphasenelektronenbeugungsmessungen von Bedeutung sind. Für die Rechnung werden die Daten des $Cs_2P_2S_6$ benutzt, da von $K_2P_2S_6$ kein IR-Spektrum vorliegt [1].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Abteilung für Schwingungsspektroskopie, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

Strukturparameter

Die Struktur des $P_2S_6^{2-}$ -Anions (Punktgruppe D_{2h}) ist in Abb. 1 dargestellt. Die Parameter wurden der Arbeit [1] entnommen und sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Symmetriekoordinaten

Die in [1] durchgeführte Punktgruppenanalyse für die D_{2h} -Struktur lieferte

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_g + A_u + B_{1g} + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 3B_{3u}.$$

Die Punktgruppenanalyse aus [3] ergab

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_g + A_u + 2B_{1g} + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 3B_{3u}.$$

Der Unterschied zwischen beiden Schreibweisen erklärt sich aus der unterschiedlichen Wahl der Achsen

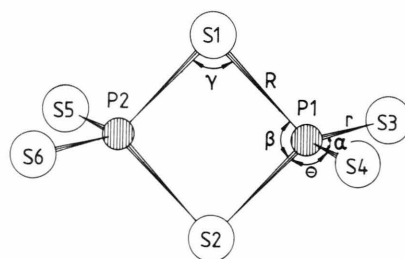


Abb. 1. Struktur und Valenzkoordinatenbezeichnungen des $P_2S_6^{2-}$ -Anions.

0932-0784 / 88 / 0500-0494 \$ 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 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.

Tab. 1. Verwendete Strukturparameter (Abstände in Å, Winkelangaben in °).

	P1 – S1	2,139
	P1 – S3	1,967
✧	S3 – P1 – S4	118,5
✧	S1 – P1 – S2	92,9
✧	P1 – S1 – P2	87,1
Atomgewichte: P: 30,9738 S: 32,064		

Species	Valenzkoordinaten ^a
A _g	<i>r, R, α, β</i>
A _u	<i>θ</i>
B _{1g}	<i>θ</i>
B _{1u}	<i>r, R, α</i>
B _{2g}	<i>r, θ</i>
B _{2u}	<i>R, θ</i>
B _{3g}	<i>R, θ</i>
B _{3u}	<i>r, θ, τ</i>

Tab. 2. Im Symmetriekoordinatensatz verwendete Valenzkoordinaten.

^a Zur Bedeutung der Valenzkoordinaten (siehe [3] und Abbildung 1).

Tab. 3. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹) des $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ -Molekülions. a) aus dem Eingangskraftfeld errechnete Frequenzen (Erwartungsspektrum), b) experimentelle Frequenzen.

Zuordnung		Schwingungsfrequenzen		PED-Terme *
		a)	b)	
A _g	<i>v</i> ₁	583	598	62 <i>r</i> + 19 <i>R</i> + 18 <i>α</i>
	<i>v</i> ₂	412	412	69 <i>R</i> + 19 <i>β</i>
	<i>v</i> ₃	316	307	52 <i>β</i> + 36 <i>r</i> + 31 <i>α</i>
	<i>v</i> ₄	169	184	52 <i>α</i> + 18 <i>β</i>
A _u	<i>v</i> ₅	118	118	100 <i>θ</i>
B _{1g}	<i>v</i> ₆	216	251	100 <i>θ</i>
B _{1u}	<i>v</i> ₇	563	553	69 <i>r</i> + 38 <i>R</i> + 16 <i>α</i>
	<i>v</i> ₈	391	395	55 <i>R</i> + 29 <i>r</i>
	<i>v</i> ₉	241	235	81 <i>α</i>
B _{2g}	<i>v</i> ₁₀	646	660	88 <i>r</i>
	<i>v</i> ₁₁	177	169	90 <i>θ</i>
B _{2u}	<i>v</i> ₁₂	502	528	88 <i>R</i> + 26 <i>θ</i>
	<i>v</i> ₁₃	152	192	76 <i>θ</i>
B _{3g}	<i>v</i> ₁₄	352	355	67 <i>R</i> + 31 <i>θ</i>
	<i>v</i> ₁₅	201	198	69 <i>θ</i> + 33 <i>R</i>
B _{3u}	<i>v</i> ₁₆	657	655	84 <i>r</i>
	<i>v</i> ₁₇	265	258	71 <i>θ</i> + 16 <i>r</i>
	<i>v</i> ₁₈	44	44	83 <i>τ</i> + 16 <i>θ</i>

* PED-Terme ≤ 15 sind nicht aufgeführt.

im Molekül. In [1] wurde die *x*-Achse senkrecht zur Ringebene und die *z*-Achse als Verbindungsachse der Atome S1 und S2 gewählt, in [3] umgekehrt. Somit tauschen die Species B_{1g} und B_{3g} bzw. B_{1u} und B_{3u}. Die hier vorliegende Arbeit bezieht sich grundsätzlich auf die in [1] getroffene Achsenwahl. Die Wahl des Valenzkoordinatensatzes erfolgt wie in [3] mit fol-

gender Festlegung für die Ringtorsionskoordinate: $\tau = x(\text{P1}) - x(\text{S1}) + x(\text{P2}) - x(\text{S2})$. Auch der Symmetriekoordinatensatz aus [3] wurde verwendet, und zwar ohne Einbeziehung redundanter Koordinaten und unter Berücksichtigung des oben erwähnten Tausches der Species. Die im Symmetriekoordinatensatz verwendeten Typen von Valenzkoordinaten sind in Tab. 2 gegeben.

Normalkoordinatenanalyse

Die Wahl des Eingangskraftfeldes in Termen der Valenzkoordinaten wird ähnlich wie in [3] getroffen, allerdings werden wesentlich weniger Parameter verwendet. Berücksichtigt man die Tatsache, daß im $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ etwas stärkere Bindungen vorliegen als im Al_2Cl_6 , so ergeben sich nach einigen Versuchen für die Kraftkonstanten folgende numerische Parameter, die die gefundenen experimentellen Frequenzen ausreichend approximieren (Angaben in mdyn/Å): $f_R = 1,3$, $f_\tau = 3,0$, $f_\varphi = 0,3$ ($\varphi = \alpha, \beta, \gamma$), $f_\theta = 0,2$, $f_\tau = 0,1$ und $f_{\text{ww}} = 0,2$ für alle Wechselwirkungen zwischen Bindungen mit gemeinsamen Atomen. Aus diesen Werten wird die Kraftkonstantenmatrix aufgebaut und mit Hilfe der T-Transformation [4] in die Eingangskraftkonstantenmatrix in Termen der Symmetriekoordinaten überführt. Ihre Diagonalelemente sind in Tabelle 4 enthalten. Die Lösung des Eigenwertproblems [5]

$$(G F - \lambda_k E) L_k = 0$$

liefert das Erwartungsspektrum (Tab. 3) und die *L*-Matrix. Das Endkraftfeld in Termen der Symmetriekoordinaten, dessen Diagonalmatrixelemente ebenfalls in Tab. 4 enthalten sind, wird durch Anpassung an die experimentellen Frequenzen errechnet. Dabei wird die *L*-Matrix nicht geändert. Für die inaktive A_u-Frequenz und die im IR-Spektrum nicht beobachtbare B_{3u}-Ringtorsionsfrequenz werden die beiden Werte aus dem Erwartungsspektrum übernommen.

Aufgrund der Schwingungsberechnung wird für die meisten Deformations- und Torsionsschwingungen, deren Frequenzwerte relativ dicht beieinander liegen, und für die Valenzschwingungen (*v*₇, *v*₈ und *v*₁₂) eine neue Zuordnung vorgeschlagen. Im Vergleich zu [1] bleibt die Frequenzzuordnung der A_g-Species und der restlichen Valenzschwingungen unverändert. Eine letztendliche, experimentell gesicherte Zuordnung wäre durch Orientierungseinkristall-Ramanspektren möglich. Einzelheiten sind Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 4. Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrizen (mdyn/Å). a) Eingangskraftfeld, b) Endkraftfeld.

Species	Symmetriekoordinate	a)	b)
A_g	$S_1 (R)$	1,70	1,76
	$S_2 (r)$	3,20	3,23
	$S_3 (\alpha)$	0,39	0,43
	$S_4 (\beta)$	0,63	0,65
A_u	$S_5 (\theta)$	0,20	0,20
B_{1g}	$S_6 (\theta)$	0,20	0,27
B_{1u}	$S_7 (R)$	2,03	2,03
	$S_8 (r)$	3,20	3,17
B_{2g}	$S_9 (\alpha)$	0,39	0,37
	$S_{10} (r)$	2,80	2,88
	$S_{11} (\theta)$	0,20	0,19
B_{2u}	$S_{12} (R)$	1,84	2,21
	$S_{13} (\theta)$	0,20	0,30
B_{3g}	$S_{14} (R)$	0,90	0,90
	$S_{15} (\theta)$	0,20	0,20
B_{3u}	$S_{16} (r)$	2,80	2,76
	$S_{17} (\theta)$	0,20	0,19
	$S_{18} (\tau)$	0,10	0,10

Tab. 5. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (Å) bei verschiedenen Temperaturen.

Atomabstände	$T = 0$	298	773,16 K
P1 – S1	0,050	0,060	0,086
P1 – S3	0,043	0,046	0,063
S3 ... S4	0,053	0,068	0,101
P1 ... P2	0,049	0,060	0,086
S1 ... S2	0,052	0,061	0,089
S1 ... S3	0,064	0,092	0,143
P2 ... S3	0,059	0,078	0,119
S3 ... S5	0,081	0,113	0,173
S3 ... S6	0,062	0,085	0,128

Verteilung der potentiellen Energie (PED)

Die PED-Werte sind Matricelemente der Form [6]

$$X_{ik} = 100 L_{ik}^2 F_{ii} / \lambda_k \quad (i\text{-te Symmetriekoordinate, } k\text{-te Normalkoordinate}).$$

Sie sind für das Titelmolekül in Tab. 3 aufgelistet. Es läßt sich feststellen, daß mit Ausnahme der Frequenz $\nu_3 (A_g)$ nahezu unvermischte Schwingungen vorliegen. Daher ist es auch zulässig, jeder Frequenz ein symmetriekoordinatenspezifisches Schwingungsbild zuzuordnen. Ein Vergleich mit den Schwingungsbildern des Al_2Cl_6 [7] zeigt mit einer Ausnahme dieselbe Korrelation zwischen Frequenzwerten und Schwingungsbildern; die tiefste A_g -Frequenz ist hingegen

eine Deformationsschwingung der endständigen PS_2 -Gruppe. Weiterhin zeigt die Rechnung, daß die tiefste B_{3u} -Frequenz mit 44 cm^{-1} die Ringtorsionsfrequenz sein muß. Ein Vergleich mit Al_2Cl_6 [3], für das eine Ringtorsionsfrequenz von 33 cm^{-1} errechnet wurde, scheint dies zu bestätigen. Das Ergebnis ist jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, denn in beiden Fällen fehlt ein experimenteller Wert.

Mittlere Schwingungsamplituden

Tabelle 5 zeigt die aus dem Endkraftfeld berechneten mittleren Schwingungsamplituden für alle Atomabstände im Molekül und für 3 verschiedene Temperaturen. Zu ihrer Berechnung wurden die Algorithmen aus [8] benutzt.

Anerkennung

Diese Arbeit wurde in Teilen von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Contract No. ST2J-00117-2D) unterstützt.

- [1] W. Brockner, R. Becker, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **520**, 51 (1985).
- [2] C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **38b**, 1575 (1983).
- [3] T. Tomita, C. E. Sjögren, P. Klæboe, G. N. Papatheodorou u. E. Rytter, J. Raman Spectrosc. **14**, 415 (1983).
- [4] S. J. Cyvin (Édit.), Molecular Structures and Vibrations, Chapter 6, Elsevier, Amsterdam 1972.
- [5] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.
- [6] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **36a**, 774 (1981).
- [7] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- [8] S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitetsforlaget Oslo und Elsevier, Amsterdam 1968.