Raman-Matrixspektrum von As₄

Raman Matrix Spectrum of As₄

Klaus Manzel und Wilfried Schulze*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33

Volker Wölfel und Rolf Minkwitz

Universität Dortmund, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Z. Naturforsch. **37b**, 1127-1128 (1982); eingegangen am 5. April 1982

Tetrahedral Arsenic, Raman Matrix Spectrum, Force Constants

The laser Raman spectrum of matrix-isolated As₄-tetrahedra is reported. The frequencies are different to former data obtained by gas-phase measurements.

Einleitung

Bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung von homonuklearen Clustern hat sich die Matrix-Isolations-Technik als wertvolle Methode erwiesen [1, 2]. In der vorliegenden Arbeit wird über das Raman-Matrixspektrum von As₄ berichtet.

Da sich sowohl die aus As₄-Molekülen bestehende gelbe Arsenmodifikation als auch die Lösung von As₄ in Schwefelkohlenstoff unter Lichteinwirkung augenblicklich in das polymere graue Arsen umwandeln, konnte As₄ bislang nur in der Dampfphase Raman-spektroskopisch untersucht werden [3-5]. Die Gasphasenspektren weisen jedoch den Nachteil einer großen Halbwertsbreite der Banden auf, so daß sich die Matrix-Isolations-Technik als alternative Untersuchungsmethode anbietet.

Experimenteller Teil

Graues Arsen wurde aus einer widerstandsgeheizten Knudsenzelle verdampft und mit einem Überschuß an Matrixgas bei 10 K auf einen polierten Kupferblock kondensiert. Die mit einem Schwingquarz gemessene Kondensationsrate betrug 2 Å/s, das Verhältnis Metall/Matrixgas 1:400. Das Raman-spektrum wurde mit einem Cary-82-Spektrometer der Fa. Varian registriert. Der apparative Aufbau des Raman-Kryostaten ist bereits früher beschrieben worden [1].

Ergebnisse und Diskussion

Hinweise auf das Vorliegen einer dem P₄ analogen Tetraederstruktur des As₄-Moleküls wurden zunächst aus Elektronenbeugungsuntersuchungen erhalten [6, 7].

Ein solches Molekül besitzt drei Normalschwingungen in den Rassen A₁, E und F₂. Alle drei Schwingungen sind Raman-aktiv, während im IR-

Spektrum nur die dreifach entartete Schwingung der Rasse F₂ beobachtet werden kann.

Abb. 1. Matrix-Ramanspektrum von As₄ in Krypton bei 10 K. Bedingungen: Auflösung 2 cm⁻¹, Erregerlicht 647,1 nm (120 mW).

Das durch Cokondensation von As₄ mit Krypton bei 10 K erhaltene Raman-Matrixspektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die im Vergleich zu den Gasphasenspektren bedeutend intensiveren und schmaleren Banden ermöglichen eine wesentlich exaktere Bestimmung der Schwingungsfrequenzen. In Tab. I sind die aus dem Matrixspektrum erhaltenen Wellenzahlen den Gasphasenwerten gegenübergestellt.

Tab. I. Molekülschwingungen des As₄ in [cm⁻¹].

	Gasphase			Matrix	
				Ar	Kr
ν_1 (A ₁)	340	344	342,0	353,0	352,0
ν_2 (E)	200	210	200,8	207,5	207,0
ν_3 (F ₂)	250	255	251,0	265,5	265,0
Lit.	[3]	[4]	[5]		

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Schulze.

Bei der Verwendung von Argon als Matrixmaterial tritt eine geringe Frequenzerhöhung auf, die auf eine abnehmende Wechselwirkung der As₄-Moleküle mit dieser Matrix zurückzuführen ist.

Aus den gemessenen Schwingungsfrequenzen lassen sich alle Kraftkonstanten des As₄-Tetraeders im allgemeinen Valenzkraftfeld (GVFF) eindeutig bestimmen [8]:

$$f_r = 1,63; f_{rr} = -0,09; f_{rr'} = 0,08 [10^2 \text{ Nm}^{-1}].$$

Eine mit den berechneten Kraftkonstanten durchgeführte Abschätzung des Bindungsgrades nach der von Siebert angegebenen Methode [9] liefert einen Wert von 0,88. Im Vergleich zum As₄ ergeben sich

für das in der Gasphase vermessene P₄-Molekül folgende Kraftkonstanten [5]:

$$f_r = 2,07; f_{rr} = -0,13; f_{rr'} = 0,12 [10^2 \text{ Nm}^{-1}],$$

aus denen sich ein Bindungsgrad von 0,95 errechnet. Im As₄ wird demnach eine deutliche Verringerung der Bindung gegenüber dem P₄-Molekül beobachtet, so daß beim Sb₄ eine noch schwächere Bindung erwartet werden kann.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 6) für die Förderung dieser Arbeit.

-
[1] W. Schulze, H. U. Becker, R. Minkwitz und K. Manzel, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 55, 59 (1978). [2] V. E. Bondybey und J. H. English, <i>J. Chem. Phys.</i> 67, 3405 (1977). [3] I. R. Beattie, G. A. Ozin und R. O. Perry, <i>J. Chem. Soc. (A)</i> 1970, 2071. [4] S. B. Brumbach und G. M. Rosenblatt, <i>J. Chem. Phys.</i> 56, 3110 (1972).	[5] Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark und D. M. Rippon, <i>J. Mol. Spectrosc.</i> 46, 240 (1973). [6] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks und V. Mosley, <i>J. Chem. Phys.</i> 3, 699 (1935). [7] Y. Morino, T. Ukaji und T. Ito, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 39, 64 (1966). [8] C. W. F. T. Pistorius, <i>J. Chem. Phys.</i> 29, 1421 (1958). [9] H. Siebert, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 273, 170 (1953).