

## Quantenchemische Untersuchungen zur Struktur und Bindung von $Zr_6$ in Zirconium-Clusterverbindungen

### Kurze Mitteilung

Lutz D. Kühne\* und Hans-Georg Fritsche

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena,  
Am Steiger 3, DDR-6900 Jena, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 7. Juli 1988. Angenommen 21. Juli 1988)

#### *Quantum Chemical Investigations Concerning the Structure and Bond of $Zr_6$ Within Zirconium Cluster Compounds (Short Communication)*

EHT results for the metal core  $Zr_6$  of zirconium cluster compounds are presented. In the case of  $CZr_6I_{14}$  the influence of the interstitial atom and the ligands on the Zr—Zr distances and the chemical bond is discussed.

(Keywords: Cluster compounds; Zr; Structure; Chemical bond)

In den letzten Jahren haben Corbett u. Mitarb. eine Reihe von Zr-Clusterverbindungen mit einem  $Zr_6$ -Kern, Halogenliganden und verschiedenen Interstitialatomen synthetisiert und untersucht [1—4]. Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse wurden neben der Röntgenstrukturanalyse EHT-Rechnungen an den Clustern  $XZr_6I_{18}^{n-}$  ( $X = C, Si, Al, B, Fe$ ) durchgeführt, wobei die experimentell bestimmte Geometrie benutzt wurde [2—4].

In der vorliegenden Mitteilung stellen wir erstmalig geometrieoptimierte EHT-Ergebnisse für den Metallkern  $Zr_6$  vor. Abb. 1 zeigt die der

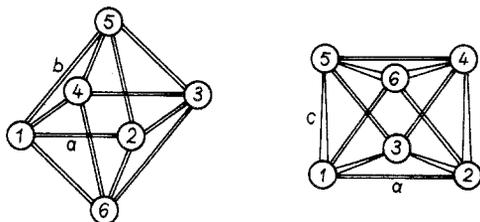


Abb. 1. Die untersuchten  $Zr_6$ -Cluster: I: Verzerrter Oktaeder mit den Abständen  $a$  (Seite des Quadrates) und  $b$  (Abstand zu den axialen Atomen); II: Trigonaies Antiprisma mit den Abständen  $a$  (Seite der beiden übereinanderliegenden Dreiecke) und  $c$  (zwischen benachbarten Atomen dieser Dreiecke)

Optimierung zugrunde liegenden Strukturen. Es handelt sich um einen verzerrten Oktaeder mit den variablen Abständen  $a$  und  $b$  bzw. um ein trigonales Antiprisma mit den Variationsparametern  $a$  und  $c$ . Beide Strukturen treten in real existierenden Verbindungen auf [2, 5].

Abstandsabhängige Rechnungen können im Rahmen des EHT-Verfahrens durch Berücksichtigung von Funktionen innerer Schalen, deren Wechselwirkung bei kleinen Abständen die Abstoßung der Atome bewirkt, realisiert werden [6, 7]. Tabelle 1 enthält die von uns benutzten

Tabelle 1. Die benutzten EHT-Parameter für Zr

	$H_{ii}$ in eV	$\xi$
5s	- 6.40	1.289 [10]
4p	- 37.09	3.365 [10]
5p	- 3.59	1.289 [11]
4d	- 7.41	3.835 (0.6211) [12] 1.505 (0.5796)

EHT-Parameter für Zr. Die  $H_{ii}$ -Werte wurden nach der *Hartree-Fock-Slater*-Methode [8] berechnet. Der Betrag von  $H_{ii}(5s)$  weicht nur 3% von dem experimentell gemessenen ersten Ionisationspotential [9] ab. Dieser Parametersatz liefert gute Ergebnisse sowohl für reine  $Zr_n$ -Cluster als auch für die Clusterverbindung  $CZr_6I_{14}$  [13].

Tabelle 2. Die berechneten Gleichgewichtsstrukturen für  $Zr_6$ 

Optimierte Abstände in Å	$a = b = 2.90$	$a = 3.13$ $b = 2.79$	$a = 2.96$ $c = 2.84$
$BE/Atom$ in eV	- 3.45	- 3.54	- 3.47
$\Delta q_1$	0	- 0.19	0
$\Delta q_5$	0	0.38	0
$n(1-2)$	0.36	0.27	0.36
$n(1-5)$	0.36	0.42	0.36

Die Ergebnisse unserer Rechnungen für  $Zr_6$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Im Fall des Oktaeders ( $a = b$ ) ergibt sich ein Energieminimum bei 2.9 Å. Wenn man jedoch eine Verzerrung  $a \neq b$  zuläßt, dann gelangt man zu einer um 2.6% größeren Bindungsenergie pro Atom

$$\left[ BE/Atom = \frac{1}{6} E(\text{Cluster}) - E(\text{Atom}) \right].$$

Der Abstand  $b$  ergibt sich dabei um etwa 11% kürzer als der Abstand  $a$ . Für das trigonale Antiprisma wurde ein lokales Minimum mit einer kleineren Bindungsenergie als für den verzerrten Oktaeder gefunden. Der Abstand  $c$  ist dabei um 4% kleiner als  $a$ .

Während beim Oktaeder die Elektronenladung gleichmäßig über alle sechs Zr-Atome verteilt ist [ $\Delta q_i = q_i(\text{Cluster}) - q_i(\text{Atom}) = 0$ ] und alle totalen Überlappungspopulationen  $n(i-j)$  zwischen je zwei benachbarten Atomen gleich sind, wird im Fall des verzerrten Oktaeders  $a \neq b$  von den beiden axialen Atomen 5 und 6 jeweils 0.38 Elektronenladung aufgenommen, die den äquatorialen Atomen 1 bis 4 entzogen wird. Die Überlappungspopulation zu den axialen Atomen  $n(1-5)$  ist deutlich größer als zwischen äquatorialen Atomen  $n(1-2)$ , was auf eine stärkere Bindung zu den axialen Atomen hinweist. Bei dem trigonalen Antiprisma sind unabhängig von  $a$  und  $c$  alle Atome gleichberechtigt. Es kommt deshalb zu keiner Ladungsverschiebung, und auch die totale Überlappungspopulation ist für jede Zr—Zr-Bindung die gleiche.

In einer Zr-Clusterverbindung werden sowohl durch ein Interstitialatom als auch durch die Liganden die Abstände und die Ladungsverteilung im  $\text{Zr}_6$ -Kern geändert. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse unserer EHT-Rechnung für den Fall  $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$ . Der Einbau eines C-Atoms im Zentrum

Tabelle 3. *Einfluß des Interstitialatoms und der Liganden der Clusterverbindung  $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$  auf die Abstände und die Ladungsverteilung im  $\text{Zr}_6$ -Kern*

	$\text{Zr}_6$	$\text{CZr}_6$	$\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$	$\text{CZr}_6\text{I}_{14}$ [2]
$a$ in Å	3.13	3.52	3.84	3.35
$b$ in Å	2.79	3.39	3.84	3.29
$\Delta q_1$	- 0.19	- 0.50	- 1.67	—
$\Delta q_5$	0.38	- 0.13	- 1.67	—
$n(1-2)$	0.27	0.23	0.03	—
$n(1-5)$	0.42	0.25	0.03	—

des Zr-Oktaeders ist mit einer Aufweitung desselben verbunden, wobei sich der Unterschied zwischen  $a$  und  $b$  auf 4% reduziert. Das C-Atom wirkt als Elektronenakzeptor. Allen Zr-Atomen wird Ladung entzogen. Der berechnete Ladungstransfer von mehr als zwei Elektronen ist zu groß. Wir erinnern aber daran, daß die Überschätzung des Ladungstransfers ein bekannter Defekt der EHT-Methode ist. Die Überlappungspopulationen werden zugunsten der neu geknüpften C—Zr-Bindungen geschwächt. Die Schwächung für  $n(1-5)$  ist deutlich stärker als für  $n(1-2)$ .

Bei dem Cluster  $\text{CZr}_6\text{I}_{18}^{4-}$  bewirken die I-Liganden eine weitere Vergrößerung des Zr-Oktaeders, der jetzt nicht mehr verzerrt ist. Die experimentell ermittelten Werte für  $a$  und  $b$  in der Clusterverbindung  $\text{CZr}_6\text{I}_{14}$  unterscheiden sich um etwa 2%. Die I-Liganden nehmen weitere Ladung vom  $\text{Zr}_6$ -Kern auf und unterstützen gleichzeitig die Akzeptorwirkung des Interstitialatoms. Alle Zr-Atome geben jetzt gleich viele Elektronen ab. Die nur noch sehr kleinen Überlappungspopulationen deuten auf eine schwache Zr—Zr-Bindung hin. Der  $\text{Zr}_6$ -Kern wird durch starke C—Zr-Bindungen und durch die Klammerwirkung der Liganden zusammengehalten.

In [5] wird das Entstehen eines Schichtgitters mit der Schichtenfolge Cl—Zr—C—Zr—Cl aus einer Clusterverbindung  $\text{CZr}_6\text{Cl}_{12}$  diskutiert. Dabei kommt es nach Abbau von Liganden zu einer Stauchung des Zr-Oktaeders in der in Abb. 1, II angegebenen Weise. Unsere Rechnung liefert tatsächlich für  $c < a$  ein lokales Minimum. Natürlich werden im Schichtgitter durch die interstitielle C-Ebene und die Cl-Schichten oberhalb und unterhalb die Größen und das Verhältnis von  $a$  und  $c$  noch verändert.

### Literatur

- [1] *Smith JD, Corbett JD* (1984) *J Am Chem Soc* 106: 4618
- [2] *Smith JD, Corbett JD* (1985) *J Am Chem Soc* 107: 5704
- [3] *Smith JD, Corbett JD* (1986) *J Am Chem Soc* 108: 1927
- [4] *Hughbanks T, Rosenthal G, Corbett JD* (1986) *J Am Chem Soc* 108: 8289
- [5] *Ziebarth RP, Corbett JD* (1985) *J Am Chem Soc* 107: 4571
- [6] *Anders LW, Hansen RS, Bartell LS* (1973) *J Chem Phys* 59: 5277
- [7] *Grünler B* (1985) Diplomarbeit Jena
- [8] *Slater JC* (1974) *Quantum theory of molecules and solids*, vol. 4. McGraw-Hill, New York
- [9] *Hackett PA, Humphries MR, Mitchell SA, Rayner DM* (1986) *J Chem Phys* 85: 3194
- [10] *Clementi E, Raimondi DL, Reinhardt WP* (1967) *J Chem Phys* 47: 1300
- [11] *Saillard J-Y, Hoffmann R* (1984) *J Am Chem Soc* 106: 2006
- [12] *Hofmann P, Stauffert P, Schore NE* (1982) *Chem Ber* 115: 2153
- [13] *Künne L* (1987) 14. Arbeitstagung über Probleme der Quantenchemie, Kühlungsborn, 16.—21. März 1987