

## **SW-X $\alpha$ -Untersuchungen zur Bindung eines interstitiellen Fe-Atoms in einem Zr-Oktaeder**

**Lutz Dieter Künne\***, **Hans-Gerhard Fritsche** und **Zaki Almasri**

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

### **SW-X $\alpha$ Investigations Concerning the Interstitial Bond of an Fe Atom Within a Zr Octahedron**

**Summary.** On the basis of SW-X $\alpha$  results we have found that the Fe–Zr bonds in the cluster FeZr<sub>6</sub> (O<sub>h</sub>) are realized by the bond orbitals t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub>, and a<sub>1g</sub>. 97% of the charge within the Fe sphere is given by the contribution of these orbitals. Their electron densities are concentrated within the atomic spheres as well as in the region between the atoms Fe and Zr. Furthermore, we have discussed the electron distribution of the orbitals t<sub>1u</sub>, t'<sub>2g</sub>, and e'<sub>g</sub> near the HOMO which have no or only a very small influence on the interstitial bond.

**Keywords.** Zr cluster compounds; Interstitial bond; Bond orbitals.

### **Einleitung**

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von Metallatomclusterverbindungen d-elektronenarmer Übergangsmetalle (Zr, Sr, Y, Gd, Pr, Th) mit einer Halogenligandenhülle (Cl, Br, I) und einem Übergangsmetallatom als Interstitialatom (Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Ni) synthetisiert [1–5]. Ein Vertreter dieser Verbindungsklasse ist FeZr<sub>6</sub>Cs<sub>0.63</sub>I<sub>14</sub> [1].

Bei Clusterverbindungen mit einem d-elektronenarmen Übergangsmetallkern ist zur Stabilisierung der Verbindung stets ein Interstitialatom notwendig [3, 6, 7]. Die Frage nach dem Charakter der interstitiellen Bindung ist deshalb von großer Bedeutung. Erste EHT-Untersuchungen dazu wurden an dem Modellcluster FeZr<sub>6</sub>I<sub>18</sub><sup>4-</sup> durchgeführt [1]. In der vorliegenden Studie werden für den ligandenfreien Cluster FeZr<sub>6</sub> SW-X $\alpha$ -Resultate vorgestellt. Die Änderung des MO-Energieniveauspektrums und der Ladungsdichteverteilung einzelner MOs beim Einbau des Fe-Atoms geben Auskunft über die interstitielle Bindung. Ein Vergleich der Resultate mit den entsprechenden EHT-Ergebnissen soll zeigen, inwieweit der gefundene Bindungsmechanismus von der benutzten quantentechnischen Methode abhängt.

### **Methodisches**

Die SW-X $\alpha$ -Rechnungen wurden an den oktaedrischen Clustern FeZr<sub>6</sub> und Zr<sub>6</sub> mit einander berührenden Atomkugeln [8] und Austauschparametern nach [9] durchgeführt. Als Kantenlänge des

**Tabelle 1.** Die SW-X $\alpha$ -Eingabeparameter

	Kugelradius in Å	$\alpha$	Verwendete Partialwellen
Fe-Atom	0.7625	0.75928	$l = 0.1$
Zr-Atom	1.5773	0.70424	$l = 0.1, 2$
Zwischenatomarer Bereich II	–	0.71210	$l = 0.1, 2$
Außenbereich III	3.9170	0.70424	$l \leq 4$

Oktaeders wurde in beiden Fällen der gemittelte experimentelle Zr–Zr-Bindungsabstand 3.51 Å der Clusterverbindung  $\text{FeZr}_6\text{Cs}_{0.63}\text{I}_{14}$  benutzt [1]. Im Cluster  $\text{FeZr}_6$  wurde das Verhältnis der Radien für die Kugelbereiche der Atome Fe und Zr gleich dem Verhältnis der Kovalenzradien dieser Atome [10] gesetzt. Die verwendeten SW-X $\alpha$ -Eingabeparameter sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

## Ergebnisse

### Das MO-Spektrum

Abb. 1 zeigt die Änderung des besetzten Teils des MO-Spektrums von  $\text{Zr}_6$  bei Einbau des Fe-Atoms. Die Elektronenbesetzung des HOMO ist jeweils angegeben. Die Zuordnung der MOs  $e_g$  und  $e'_g$  wird durch die Ladungsverteilung dieser Zustände nahegelegt (vgl. dazu die Abb. 6). Die d-Valenzzustände des Fe-Atoms wechselwirken mit den MOs  $t_{2g}$  und  $e_g$  des Zr-Oktaeders, was zu einer starken energetischen Absenkung derselben führt. Der Zustand  $e_g$  war im Fall von  $\text{Zr}_6$  unbesetzt. Das MO  $a_{1g}$  wechselwirkt mit dem Atomzustand  $2s(\text{Fe})$  und wird ebenfalls deutlich abgesenkt. Alle weiteren Niveaushiftungen sind dagegen klein. Die drei MOs  $t_{2g}$ ,  $e_g$  und  $a_{1g}$  sind die Hauptbindungsorbitale der Fe–Zr-Bindung.

### Die Ladungsverteilung

In der letzten Zeile von Tabelle 2 sind die Ladungsanteile  $Q$  der einzelnen Raumbereiche von  $\text{FeZr}_6$  sowie die durch den Einbau des Interstitialatoms hervorgerufenen Änderungen dieser Ladungen  $\Delta Q = Q(\text{FeZr}_6) - Q(\text{Zr}_6)$  angegeben. Der Bereich der 6 Zr-Kugeln gibt beim Einbau des Fe-Atoms etwas Elektronenladung ab. Diese fließt in die Fe-Kugel. Auch aus den Gebieten II und III geht Ladung in die Fe-Kugel über.  $Q(\text{Fe})$  ist größer als die Zahl der Valenzelektronen eines Fe-Atoms. Interstitielles Fe in einem Zr-Oktaeder ist also ein Elektronenakzeptor.

Tabelle 2 zeigt weiter die Beiträge einzelner MOs zu den Ladungen in den einzelnen Raumbereichen und deren Änderungen. Die Ladung der Interstitialkugel  $Q(\text{Fe})$  wird zu 97% von den MOs  $t_{2g}$ ,  $e_g$  und  $a_{1g}$  geliefert. Bei den Niveaus  $t_{2g}$  und  $a_{1g}$  kommt es zu einem Ladungstransfer zur Fe-Kugel aus den anderen Raumbereichen. Insbesondere der Bereich III gibt dabei seine gesamte Ladung ( $t_{2g}$ ) bzw. den größten Teil seiner Ladung ( $a_{1g}$ ) ab. Im MO  $e_g$  entfallen 90% der 4 aufgenommenen Elektronen auf die Fe-Kugel und nur 10% auf die Zr-Kugeln und den Zwischenbereich II. Der Außenbereich III bleibt ladungsfrei. Die Hauptbindungs-

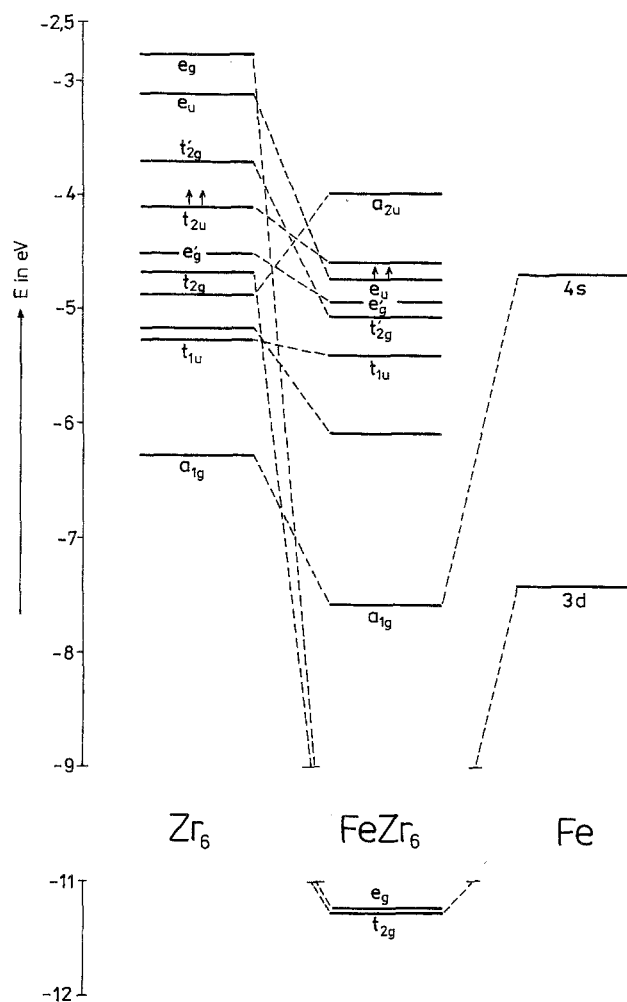


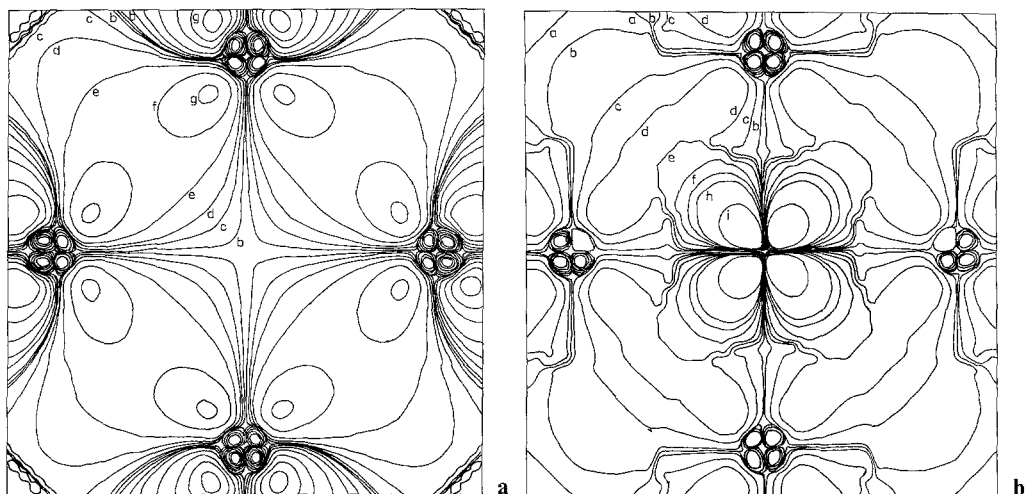
Abb. 1. Besetzter Teil des MO-Spektrums von  $Zr_6$  und  $FeZr_6$  sowie die Atomvalenzorbitale des Fe-Atoms

Tabelle 2. Aufteilung der Ladung des Clusters  $FeZr_6$  auf die einzelnen Raumbereiche sowie die Änderung dieser Ladungen durch den Einbau des Interstitialatoms. Beiträge der wichtigsten MOs

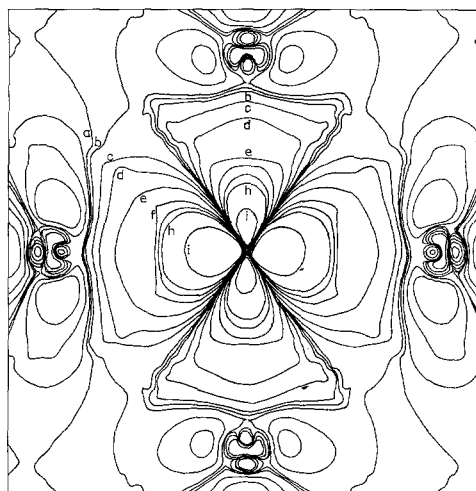
MO	$Q(Fe)$	$Q(6Zr)$	$Q(II)$	$Q(III)$	$\Delta Q(6Zr)$	$\Delta Q(II)$	$\Delta Q(III)$
$t_{2g}$	5.36	0.14	0.51	0.00	- 3.24	- 1.95	- 0.18
$e_g$	3.60	0.19	0.21	0.00	0.19	0.21	0.00
$a_{1g}$	0.36	0.46	1.13	0.06	0.08	- 0.25	- 0.18
$t_{1u}$	0.00	2.89	3.11	0.00	1.09	- 0.49	- 0.60
$t'_{2g}$	0.23	2.32	3.11	0.35	2.32	3.11	0.35
Summe	9.55	6.00	8.07	0.41	0.44	0.63	0.61
Total	9.63	10.73	10.75	0.89	- 0.40	- 0.57	- 0.66

orbitale sind also durch ihren großen Ladungsanteil in der Interstitialkugel und durch das Fehlen von Ladung im Außenbereich [ $Q(III) = 0$ ] charakterisiert.

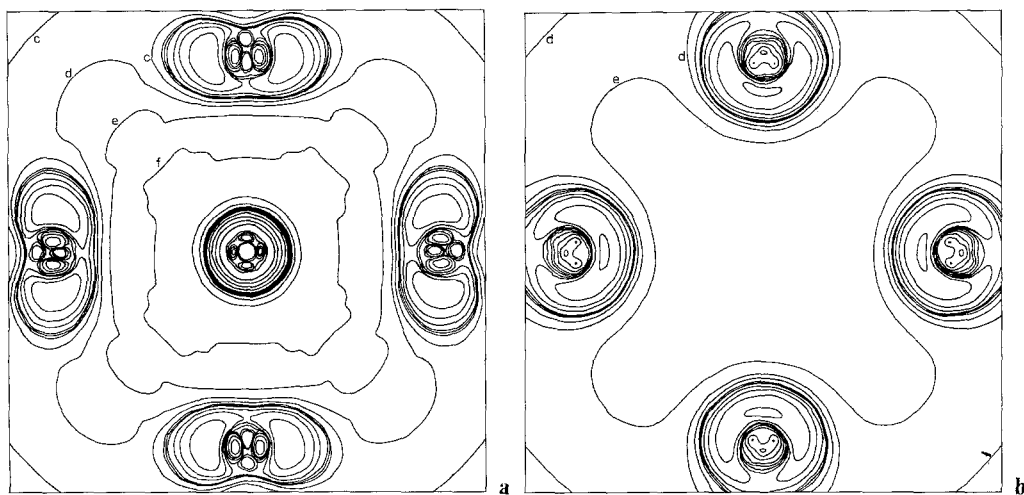
Genau wie bei den Bindungsorbitalen gibt auch das MO  $t_{1u}$  bei der Wechselwirkung die gesamte Ladung des Außenbereiches III ab. Diese und ein Teil der



**Abb. 2.** Ladungsdichtebilder des MOs  $t_{2g}$  für  $Zr_6$  (a) und  $FeZr_6$  (b) in der Äquatorebene der Oktaeder. Linienwerte (in  $e/\text{Å}^3$ ): a 0.0; b 0.00001; c 0.00029; d 0.0017; e 0.00459; f 0.01837; g 0.04133; h 0.07348; i 0.45928



**Abb. 3.** Ladungsdichtebilder des MOs  $e_g$  von  $FeZr_6$  in der Äquatorebene des Oktaeders (Linienwerte wie in Abb. 2)



**Abb. 4.** Ladungsdichtebilder des MOs  $a_{1g}$  für  $Zr_6$  (a) und  $FeZr_6$  (b) in der Äquatorebene der Oktaeder (Linienwerte wie in Abb. 2)

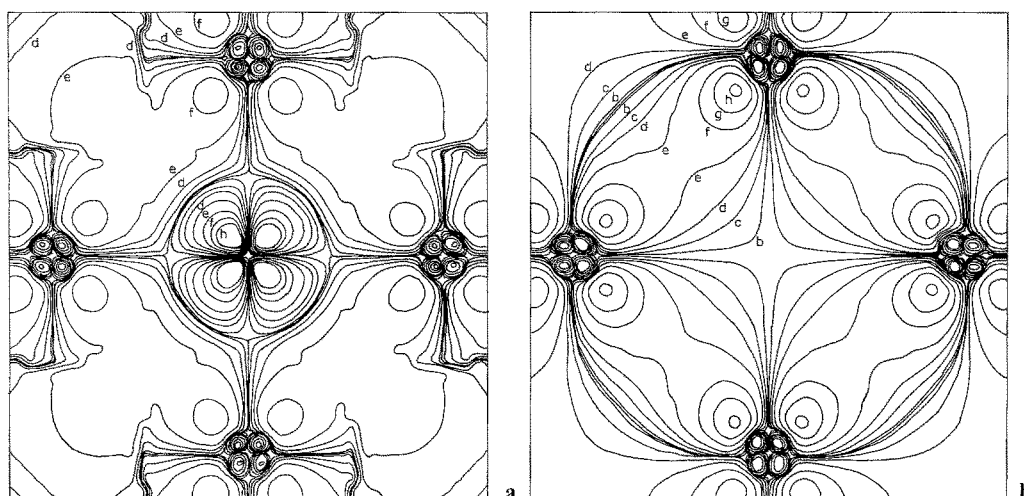


Abb. 5. Ladungsdichtebilder des MOs  $t'_{2g}$  für  $Zr_6$  (a) und  $FeZr_6$  (b) in der Äquatorebene der Oktaeder (Linienwerte wie in Abb. 2)

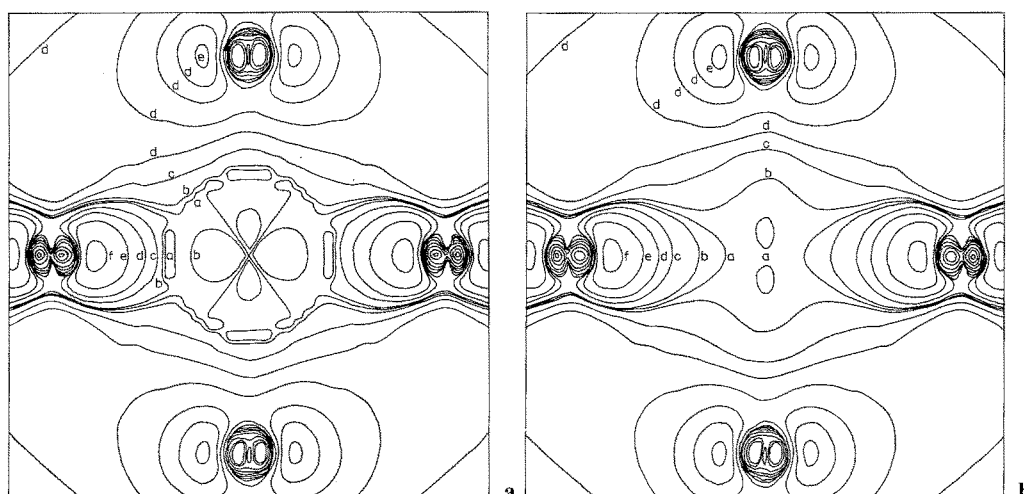


Abb. 6. Ladungsdichtebilder des MOs  $e'_g$  für  $Zr_6$  (a) und  $FeZr_6$  (b) in der Äquatorebene der Oktaeder (Linienwerte wie in Abb. 2)

Ladung des Zwischenbereiches II werden von den Zr-Kugeln aufgenommen. Das MO  $t_{1u}$  trägt aber nicht zur Ladung in der Fe-Kugel bei [ $Q(Fe) = 0$ ]. Es kann deshalb hier nicht wie im Fall der EHT-Untersuchungen [11] als Bindungsorbital interpretiert werden. Das MO  $t'_{2g}$ , welches wie  $e_g$  im Cluster  $Zr_6$  unbesetzt war, liefert einen Beitrag von 2.4% zur Ladung der Fe-Kugel. Es handelt sich um einen Zustand, der nicht wesentlich an der Fe-Zr-Bindung beteiligt ist. Die von ihm aufgenommenen 6 Elektronen sind über den gesamten Raum verteilt. Dabei ist  $Q(III)$  größer als  $Q(Fe)$ .

Einen Eindruck von der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte in der Äquatorebene des Zr-Oktaeders vermitteln für die Bindungsorbitale  $t_{2g}$ ,  $e_g$ ,  $a_{1g}$  und für die MOs  $t'_{2g}$ ,  $e'_g$  die Abb. 2 bis 6. Durch die Auswahl nichtäquidistanter Linienwerte

$e\psi^*\psi$  werden die Knotenlinien der Orbitale als Linienhäufungen grafisch hervorgehoben. Abb. 2 b zeigt für das Bindungorbital  $t_{2g}$  eine große Ladungsdichte im Gebiet der Fe-Kugel, welche im Cluster ohne Interstitialatom (Abb. 2 a) fehlt. Der Vergleich beider Abbildungen zeigt weiter, daß durch den Einbau des Fe-Atoms die Ladungsdichte zwischen benachbarten Zr-Atomen abnimmt. Das bedeutet, die Zr – Zr-Bindungen werden geschwächt. Beides trifft auch für das Bindungorbital  $a_{1g}$  (Abb. 4) zu. Und auch das Orbital  $e_g$  von  $FeZr_6$  (Abb. 3) besitzt eine große Ladungsdichte im Zentrum des Clusters und nur eine schwache zwischen benachbarten Zr-Atomen.

Im Gegensatz dazu verdeutlichen die Abb. 5 und 6, daß sich die Ladungsdichte der MOs  $t'_{2g}$  und  $e'_g$  beim Übergang von  $Zr_6$  zu  $FeZr_6$  nur wenig ändert. Bei  $t'_{2g}$  kommt es zu einer deutlich schwächeren Konzentration der Ladung im Gebiet der Fe-Kugel, was aber nicht mit einer Abnahme der Ladungsdichte zwischen den Zr-Atomen verbunden ist. Die beiden Zustände  $t'_{2g}$  und  $e'_g$  sind keine Bindungorbitale für die Interstitialbindung.

## Diskussion

Unsere SW-X $\alpha$ -Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Interstitialbindung eines Übergangsmetallatoms (Fe) in einem Metalloctaeder ( $Zr_6$ ) im wesentlichen durch die drei Hauptbindungorbitale  $t_{2g}$ ,  $e_g$  und  $a_{1g}$  geknüpft wird. Auch EHT-Energiespektren für die Systeme  $FeZr_6$  bzw.  $FeZr_6I_{18}^{4-}$  zeigen die starke energetische Absenkung dieser drei Orbitale durch den Einbau des Fe-Atoms [1, 11]. In [1] werden aber nur die MOs  $t_{2g}$  und  $a_{1g}$  als Hauptbindungorbitale bezeichnet,  $e_g$  wird als reiner Fe-Zustand angesehen. Auch unsere Rechnungen ergeben, daß dieser Zustand zu 90% ein Fe-Niveau ist und nur einen kleinen Ladungsanteil im zwischenatomaren Bereich II und in den Zr-Kugeln besitzt (jeweils etwa 5%). Ähnliche Verhältnisse liegen aber auch bei dem Bindungorbital  $t_{2g}$  vor.

Wir haben auf den besonderen Ladungstransfer im Orbital  $t_{1u}$  hingewiesen. EHT-Rechnungen [11] mit einer 3d,4s,4p-Basis für das Interstitialatom führen zu dem Resultat, daß es sich auch bei diesem MO um ein Hauptbindungorbital handelt, da es im Cluster  $FeZr_6$  eine große Fe – Zr-Überlappungspopulation besitzt.

Für die Ladung in der Fe-Kugel liefert schließlich noch das in  $FeZr_6$  neu besetzte MO  $t'_{2g}$  einen größeren Beitrag.

Die Ladungsdichtebilder zeigen im Fall der Hauptbindungorbitale ( $t_{2g}$ ,  $e_g$  und  $a_{1g}$ ) deutlich den Ladungstransfer in die Zr-Kugel und die Schwächung der Zr – Zr-Bindungen, während bei den anderen MOs ( $t'_{2g}$ ,  $e'_g$ ) nur schwache Ladungsänderungen auftreten.

## Literatur

- [1] Hughbanks T., Rosenthal G., Corbett J. D. (1986) J. Am. Chem. Soc. **108**: 8289
- [2] Hughbanks T., Rosenthal G., Corbett J. D. (1988) J. Am. Chem. Soc. **110**: 1511
- [3] Simon A. (1988) Angew. Chemie **100**: 163
- [4] Ziebarth R. P., Corbett J. D. (1989) J. Am. Chem. Soc. **111**: 3272
- [5] Hughbanks T., Corbett J. D. (1989) Inorg. Chem. **28**: 631
- [6] Smith J. D., Corbett J. D. (1985) J. Am. Chem. Soc. **107**: 5704
- [7] Smith J. D., Corbett J. D. (1986) J. Am. Chem. Soc. **108**: 1927

- [8] Johnson K. H. (1973) Adv. Quantum Chem. 7: 143
- [9] Schwarz K. (1972) Phys. Rev. **B5**: 2466
- [10] Pauling L. (1962) Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim
- [11] Künne L., Almasri Z. (1990) J. Less-Common Met. **158** (im Druck)

*Eingegangen 8. November 1989. Angenommen 5. Februar 1990*