

# Quantenmechanische Modellrechnung am Diboranmolekül\*

KARL HENSEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Eingegangen am 28. Februar 1969

## *Model Calculation on the Diborane Molecule*

By means of a model calculation, based on ideas described by Hartmann and Mosch [19], a determination of the geometric structure of the diborane molecule has been carried out. The molecule may be composed of positive boron ions with a charge +3 and negative hydride ions. The effective nuclear charge numbers are introduced as variation parameters in the sense of variation principle of quantum mechanics. For the different structures, discussed in this investigation, the equilibrium values for bond distances and angles were calculated by minimizing the total energy with respect to the geometric parameters. The lowest electronic energy results for the bridge structure, realized in nature. The calculated molecule parameters are in fairly good, the dissociation energy for the reaction  $B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$  in very good agreement with the experimental values.

Im Rahmen einer quantenmechanischen Modellrechnung, deren Vorstellungen auf einer Arbeit von Hartmann und Mosch [19] basieren, wird die stabilste Atomkonfiguration für das Diboranmolekül berechnet. Das Molekül wird hierbei aus dreifach positiv geladenen Borionen und einfach negativ geladenen Hydridionen aufgebaut. Die effektiven Kernladungszahlen gehen als Variationsparameter im Sinne des Variationsprinzips der Quantenmechanik in die Rechnung ein. Durch Minimierung der Gesamtenergie nach den geometrischen Parametern werden die Gleichgewichtslagen der Atome für die verschiedenen zur Diskussion gestellten Strukturmodelle bestimmt. Als Resultat ergibt sich für die in der Natur realisierte Brückenstruktur die tiefste Energie. Die berechneten geometrischen Parameter liegen in guter, die Dissoziationsenergie für die Reaktion  $B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Détermination de la structure géométrique de la molécule de diborane par un calcul modèle basé sur une idée de Hartmann et Mosch [19]. La molécule peut être composée d'ions bore positifs de charge +3 et d'ions hydrures négatifs. Les charges nucléaires effectives sont introduites comme paramètres variationnels. Les valeurs d'équilibres des distances et des angles ont été calculées en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres géométriques. La plus basse énergie électronique se produit pour la structure en pont réalisée dans la nature. Les paramètres moléculaires calculés sont en bon accord avec l'expérience, et cet accord est excellent pour l'énergie de dissociation dans la réaction  $B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$ .

## Einleitung

Seit ihrer Entdeckung durch A. Stock [1] waren die Borwasserstoffe, insbesondere das Diboran häufig Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Vor allem war es die geometrische Struktur, welche selbst nach ihrer experimentellen Bestätigung erhebliche Verständnisschwierigkeiten bereitete. Als

\* Auszug aus der von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt angenommenen Habilitationsschrift.

„Elektronenmangelverbindung“ besitzt das Diboran zu wenig Elektronen, um im Sinne der einfachen Valenzvorstellungen die erforderlichen Bindungen aufzubauen.

Zwar glaubte Bauer [2] aus Elektronenbeugungsaufnahmen auf eine Äthanstruktur schließen zu können, aber schon das chemische Verhalten des  $B_2H_6$  ließ erkennen, daß die Wasserstoffatome nicht gleichwertig sein können: Es lassen sich z. B. nur vier der sechs Wasserstoffatome durch Methylgruppen substituieren.

Dilthey [3] schlug als erster die heute gültige und als richtig anerkannte geometrische Anordnung mit zwei Brückenwasserstoffatomen vor. Hedberg und Schomaker [4] und später Bartell und Carroll [5] konnten durch Elektronenbeugungsaufnahmen diese Struktur (Fig. 1) bestätigen.

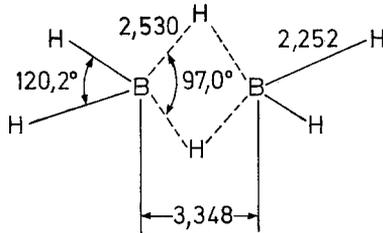


Fig. 1. Molekülkonstanten des  $B_2H_6$  in *at. E.* nach Bartell und Carroll [5]

Spektroskopische Untersuchungen von Price [6] sprechen ebenfalls für die wiedergegebene Molekülgeometrie. Schließlich erhielten Kelly, Ray und Ogg [7] mit Hilfe von Protonenresonanzspektren mit der Brückenstruktur übereinstimmende Aussagen.

Der theoretischen Behandlung des Diborans sind eine Reihe Arbeiten gewidmet, denen verschiedene quantenmechanische Näherungsverfahren zugrunde liegen. Syrkin und Dyatkina [8] beschreiben die Wasserstoffbrückenbindung als Resonanzhybrid zwischen zwei kovalenten Grenzstrukturen im Rahmen der

Valenzstrukturmethode. Daß die durch die  $B \begin{array}{c} H \\ \diamond \\ H \end{array} B$ -Brücke festgelegte Ebene

senkrecht zu derjenigen steht, in welcher die Boratome und die endständigen Wasserstoffatome liegen, läßt sich mit der Annahme von  $sp^3$ -Hybridfunktionen nach Torkington [9] verstehen. Pitzer [10] versuchte das Molekül mit Hilfe einer zweifach protonierten Doppelbindung zu beschreiben. Hamilton [11] führte für die vier an der Brücke beteiligten Atome (die beiden Bor- und die Brückenwasserstoffatome) eine LCAO-SCF-Rechnung als Vierelektronenproblem durch. Eine wesentlich weiter führende Untersuchung stammt von Yamazaki [12], der das  $B_2H_6$  als Zwölfelektronenproblem nach Roothaan [13] behandelte. Die  $1s$ -Elektronen der Boratome bezieht er in den Kern ein. In seine Untersuchungen gehen die von Hedberg und Schomaker gemessenen Moleküldaten als vorgegebene Parameter ein.

Als besonders für das qualitative Verständnis der Molekülgeometrie geeignetes Konzept erwies sich die Vorstellung von lokalisierten Dreizentrenorbitalen [14–16]. Jeder dieser Dreizentrenzustände wird aufgebaut aus der  $1s$ -Funktion

des Wasserstoffs und je einer  $sp^3$ -Hybridfunktion der beiden Boratome. Die Säkulargleichung des Problems führt zu drei Molekülzuständen, von denen nur einer bindend ist und mit zwei Elektronen besetzt wird.

Burnelle und Kaufman [17] berechneten die Gesamtenergie des Diborans mit Hilfe von Gaußfunktionen zu  $-52,753$  at. E. und schließlich fanden Palke und Lipscomb [18] mit einer SCF-Rechnung  $-52,7151$  at. E. Letztere Autoren berechneten die Energie des  $BH_3$ -Moleküls zu  $-26,3619$  at. E. und den Bindungsabstand B-H in diesem Molekül zu  $2,25$  at E.

Unabhängig von dem Näherungsverfahren, das den einzelnen Rechnungen zugrunde liegt, werden in allen bisher veröffentlichten Untersuchungen (abgesehen von der zitierten Berechnung des  $BH_3$ ) die empirischen Molekülkonstanten als vorgegeben betrachtet. Demgegenüber stellen bei den in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Ansätzen die geometrischen Moleküldaten ein wesentliches *Ergebnis* der Rechnung dar.

### Der Aufbau des $B_2H_6$ -Moleküls im Rahmen des untersuchten Modells

Das Diboranmolekül wird aufgebaut aus zwei dreifach positiv geladenen Borionen und sechs einfach negativ geladenen Hydridionen. Während Hartmann und Mosch [19] in ihrer Arbeit über die Kristallstruktur des Berylliumcarbids die Kationen durch punktförmige Ladungen repräsentierten und nur die Elektronenstruktur der Anionen explizit berücksichtigten, gehen hier alle Elektronen in die Rechnung ein. Beide Ionensorten, die Bor- und die Hydridionen besitzen eine  $1s^2$ -Elektronenkonfiguration. So lassen sich die einzelnen Energieanteile mit entsprechenden Ansätzen wie sie für den Fall des Lithiumhydrids an anderer Stelle [20] Verwendung fanden, erhalten. Für die freien Bor- bzw. Hydridionen ergibt sich die Gesamtelektronenenergie in der Abschirmfeldnäherung nach:

$$E = \int \psi^* \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \Delta_i - \sum_{i=1}^2 \frac{Z_0}{r_i} \right) \psi \, d\tau + \int \psi^* \left( -\sum_{i=1}^2 \frac{Z-Z_0}{r_i} \right) \psi \, d\tau + \int \psi^* \left( \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi \, d\tau \quad (1)$$

zu

$$E_{B^{3+}} = -Z_{0B}^2 - 2(Z_B - Z_{0B}) Z_{0B} + \frac{5}{8} Z_{0B}, \quad (2)$$

$$E_{H^-} = -Z_{0H}^2 - 2(Z_H - Z_{0H}) Z_{0H} + \frac{5}{8} Z_{0H}. \quad (3)$$

Hierin bedeuten:  $\psi$  die wasserstoffähnliche  $1s$ -Funktion

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_0^{3/2} e^{-Z_0 r}, \quad (4)$$

$Z_{0B}$  bzw.  $Z_{0H}$  die effektiven Kernladungszahlen des Bor bzw. Wasserstoffsions und  $Z_B$  bzw.  $Z_H$  die entsprechenden Kernladungszahlen. Die effektiven Kernladungszahlen bleiben zunächst offen und gehen schließlich als Variationsparameter in den Gesamtausdruck der Energie ein.

Da das Boranmolekül aus Ionen als Bausteinen aufgebaut sein soll, gilt es, die Wechselwirkung dieser Ionen untereinander zu berechnen. Es sei angenommen,

daß sich im Gebiet der Elektronenwolkenüberlappung zwischen den Zentren „a“ und „b“ die Gesamtelektronendichte (Fig. 2) als Summe der Dichteverteilungen ergibt, welche durch Besetzung der oben angeführten  $\psi$ -Funktionen mit je 2 Elektronen resultieren:

$$\varrho_a = \frac{2}{\pi} Z_{0a}^3 e^{-2Z_{0a}r} \quad \text{und} \quad \varrho_b = \frac{2}{\pi} Z_{0b}^3 e^{-2Z_{0b}r}, \quad (5)$$

$$\varrho = \varrho_a + \varrho_b. \quad (6)$$

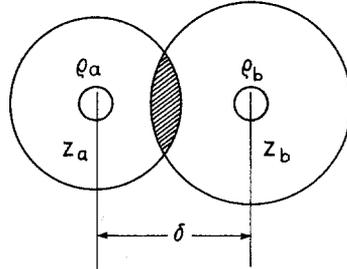


Fig. 2. Überlappende Elektronenwolken  $\varrho_a$  und  $\varrho_b$ ; Dichteverteilung,  $Z_a$  und  $Z_b$ : Kernladungszahlen

Die Wechselwirkungsenergie läßt sich nach Lenz-Jensen [21–23] durch eine Störungsrechnung erfassen, wobei sich für die potentielle, die kinetische und die Austausch-Wechselwirkungsenergie die Ausdrücke

$$E_{\text{pot}} = \frac{Z_a \cdot Z_b}{\delta} - \int \left( \frac{Z_a}{r_a} \varrho_b + \frac{Z_b}{r_b} \varrho_a \right) d\tau - \frac{1}{2} \int V_a \varrho_b d\tau - \frac{1}{2} \int V_b \varrho_a d\tau, \quad (7)$$

$$E_{\text{kin}} = \kappa_k \int [(\varrho_a + \varrho_b)^{5/3} - \varrho_a^{5/3} - \varrho_b^{5/3}] d\tau, \quad (8)$$

$$E_{\text{aust.}} = -\kappa_a \int [(\varrho_a + \varrho_b)^{4/3} - \varrho_a^{4/3} - \varrho_b^{4/3}] d\tau, \quad (9)$$

$$\kappa_k = 2,87123, \quad \kappa_a = 0,738559 \quad (10)$$

ergeben.

In diesen Gleichungen bedeuten:  $\delta$ : Abstand der beiden Zentren;  $V_a$  und  $V_b$  die durch die Ladungsdichten  $\varrho_a$  bzw.  $\varrho_b$  erzeugten Potentiale, welche sich im vorliegenden Falle darstellen lassen durch:

$$V(r_i) = -\frac{2}{r_i} + e^{-Z_0 r_i} \left( 2Z_0 + \frac{2}{r_i} \right) = -\frac{n_i}{r_i} + \gamma(r_i) \quad (11)$$

( $n_i$  = Zahl der Elektronen, hier sowohl für  $B^{3+}$  als  $H^-$ : 2). Die auftretenden Zweizentrenintegrale des Typs  $\int \frac{1}{r_a} \varrho_b d\tau$  lassen sich umformen [21] nach

$$\int \frac{1}{r_a} \varrho_b d\tau = \frac{n_b}{\delta} - \gamma_b(\delta). \quad (12)$$

Die potentielle Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{pot}}$  läßt sich schließlich aufspalten in

$$E_{\text{pot}} = E_c + E_p \quad (13)$$

mit

$$E_c = \frac{(Z_a - n_a)(Z_b - n_b)}{\delta} \tag{14}$$

und

$$E_p = Z_b \gamma_a(\delta) + Z_a \gamma_b(\delta) - \frac{1}{2} [n_b \gamma_a(\delta) + n_a \gamma_b(\delta)] + \int \gamma_a(r_a) \varrho_b \, d\tau + \int \gamma_b(r_b) \varrho_a \, d\tau. \tag{15}$$

Das in (8) vorkommende Zweizentrenintegral wird in der von Hellmann [24] angegebenen Näherung

$$\int [(\varrho_a + \varrho_b)^{5/3} - \varrho_a^{5/3} - \varrho_b^{5/3}] \, d\tau \approx (2^{5/3} - 2) \int \varrho_a^{5/6} \varrho_b^{5/6} \, d\tau \tag{16}$$

gelöst und ein entsprechender Ausdruck für die Austauschwechselwirkung abgeleitet:

$$\int [(\varrho_a + \varrho_b)^{4/3} - \varrho_a^{4/3} - \varrho_b^{4/3}] \, d\tau \approx (2^{4/3} - 2) \int \varrho_a^{2/3} \varrho_b^{2/3} \, d\tau. \tag{17}$$

Nach diesen Umformungen lassen sich alle verbleibenden Integrale in geschlossener Form lösen.

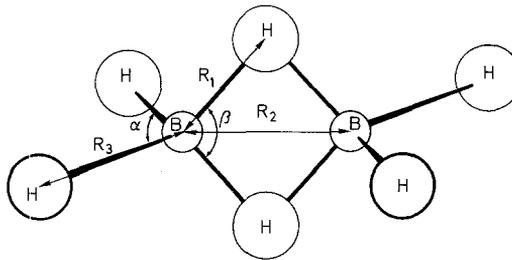


Fig. 3. Diboranmolekül mit zwei Brückenwasserstoffatomen

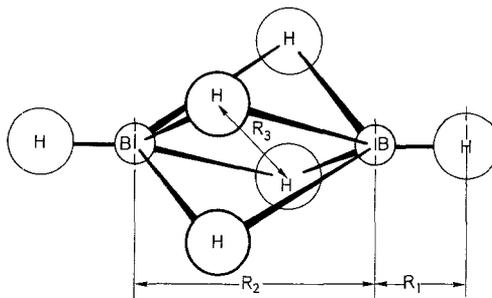


Fig. 4. Struktur mit 4 Brückenwasserstoffatomen, welche die Ecken eines Quadrates besetzen

Um die Aussagekraft des gewählten Modells zu prüfen, werden eine Reihe von denkbaren Molekülkonfigurationen für das Diboran zur Diskussion gestellt. Da das Molekül aus Ionenkugeln aufgebaut sein soll, werden keine Funktionen mit bestimmten Richtungseigenschaften konstruiert; es ist eine weitgehende Freiheit für die räumliche Anordnung gegeben und es seien daher auch einige

Konfigurationen betrachtet, die dem Chemiker vielleicht auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich vorkommen mögen.

Für die in Fig. 3–6 dargestellten Konfigurationen des  $B_2H_6$  und für das  $BH_3$ -Molekül wurde die Gesamtelektronenenergie  $E$  aus den oben erläuterten Energiermen durch einfache Addition erhalten. Die effektiven Kernladungszahlen für Bor und Wasserstoff (Hydridionen in chemisch äquivalenten Lagen sind gleiche effektive Kernladungszahlen zugeordnet) gehen als Variationsparameter

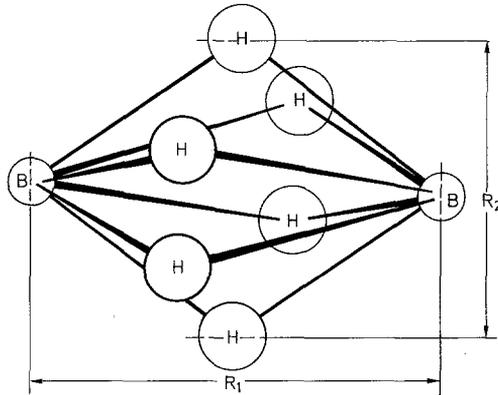


Fig. 5. Struktur mit 6 Brückenwasserstoffatomen, welche die Ecken eines regelmäßigen Sechsecks besetzen

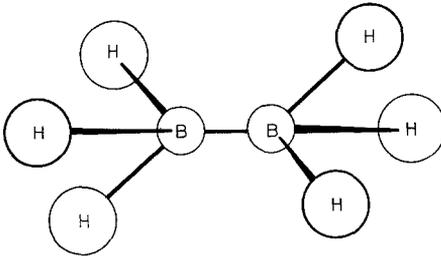


Fig. 6. Äthanstruktur

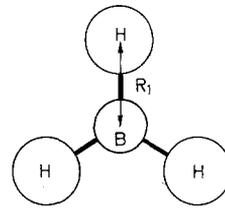


Fig. 7.  $BH_3$ -Molekül

im Sinne des Variationsprinzips in den Gesamtausdruck der Energie ein. Weiterhin wird die Gesamtenergie nach den geometrischen Parametern minimiert, so daß keine „Stellschraubenparameter“ Verwendung finden. Die Atomabstände bzw. Bindungswinkel werden also nicht als vorgegeben betrachtet. Somit ist die Bedingung für die Auffindung der Gleichgewichtswerte

$$\frac{\partial E}{\partial Z_{OB}} = \frac{\partial E}{\partial Z_{OH_i}} = \frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = \frac{\partial E}{\partial R_i} = 0. \quad (18)$$

( $Z_{OB}$  = effektive Kernladungszahl des Bor,  $Z_{OH_i}$  = effektive Kernladungszahl der Hydridionen des  $i$ -ten äquivalenten Satzes,  $\varphi_i$  repräsentiert die Bindungswinkel und  $R_i$  die verschiedenen Bindungsabstände, wobei natürlich nicht alle  $\varphi_i$  und  $R_i$  voneinander unabhängig sind.)

Die Ergebnisse der Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. *Berechnete Gleichgewichtswerte für die Energie, die effektiven Kernladungszahlen und die geometrischen Parameter des Diboranmoleküls und des BH<sub>3</sub> in at. E. bei verschiedenen Strukturen; die experimentellen Molekülkonstanten nach [5] in Klammern. Die Bedeutung der Symbole ist den Fig. 3–7 zu entnehmen*

Formel	Atom- anordnung nach Fig.	$Z_{0H}$ endst.	$Z_{0H}$ brücke	$Z_{0B}$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\alpha$	$\beta$	$E$
BH <sub>3</sub>	7	1,01	—	4,70	1,90	—	—	—	—	–25,908
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	1,02	0,96	4,70	2,48	4,31	1,89	123,6	61,1	–51,875
					(2,530)	(3,348)	(2,252)	(120,2°)	(97,0°)	
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4	1,04	0,91	4,70	1,80	3,74	3,49	—	—	–51,738
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5	—	0,80	4,70	3,50	4,06	—	—	—	–51,087
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6	—	—	—	—	—	—	—	—	zerfällt in 2 BH <sub>3</sub>

### Diskussion

Wie sich aus der Tabelle entnehmen läßt, besitzt die in der Natur verwirklichte Struktur die tiefste Energie. Die Übereinstimmung der rechnerisch ermittelten Gleichgewichtswerte mit den gemessenen Daten ist in einigen Fällen recht gut. Andere Größen, wie etwa der Bor-Bor-Abstand, sind mit einem größeren Fehler behaftet. Daß dies gerade an dieser Stelle in Erscheinung tritt, ist nicht verwunderlich. Die beiden dreifach positiv geladenen Borrümpfe stoßen sich in dem zugrunde gelegten Modell zu stark ab, da eine Polarisierung der Elektronenwolken nicht zugelassen wird.

Überraschend gut ergibt sich die Dissoziationsenergie für den Zerfall des Diborans in zwei BH<sub>3</sub>-Bruchstücke mit 36,6 kcal/mol aus den in der Tabelle angegebenen Energiewerten für BH<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, gegenüber einem von Bauer, Shepp und McCoy [25] angegebenen Meßwert:  $\Delta H_{273}^0 = 32$  kcal/mol. Zweifellos sollte man diese erfreuliche Übereinstimmung nicht überbewerten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

1. Stock, A.: Hydrides of boron and silicon. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press 1933.
2. Bauer, S. H.: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1096 (1937).
3. Dilthey, W.: Z. Angew. Chem. **34**, 596 (1921).
4. Hedberg, K., and V. Schomaker: J. Amer. chem. Soc. **73**, 1482 (1951).
5. Bartell, L. S., and B. L. Carroll: J. chem. Physics **42**, 1135 (1965).
6. Price, W. C.: J. chem. Physics **16**, 894 (1948).
7. Kelly, J., J. Ray, R. A. Ogg: Physic. Rev. **94**, 767 (1954).
8. Syrkin, Ya. K., M. E. Dyatkina: Acta Physicochimica U.R.S.S. **14**, 547 (1941).
9. Torkington, P.: J. chem. Physics **19**, 528 (1951).
10. Pitzer, K. S.: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1126 (1945).
11. Hamilton, W. C.: Proc. Roy. Soc. (London) A **235**, 395 (1956).

12. Yamazaki, M.: J. chem. Physics **27**, 1401 (1957).
13. Roothaan, C. C. J.: Rev. modern Physics **23**, 69 (1951).
14. Longuet-Higgins, H. C.: J. Chim. physique **46**, 275 (1949).
15. Eberhard, W. H., B. Crawford, and W. N. Lipscomb: J. chem. Physics **22**, 989 (1954).
16. Lipscomb, W. N.: Boron hydrides. New York: W. A. Benjamin 1963.
17. Burnelle, L., and J. J. Kaufman: J. chem. Physics **43**, 3540 (1965).
18. Palke, W. E., and W. N. Lipscomb: J. chem. Physics **45**, 3948 (1966).
19. Hartmann, H., and W. Mosch: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 29 (1964).
20. Hensen, K.: J. Inorg. and Nucl. Chem. **31**, 919 (1969).
21. Gombás, P.: Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien: Springer-Verlag 1949.
22. Lenz, W.: Z. Physik **77**, 713 (1932).
23. Jensen, H.: Z. Physik **77**, 722 (1932).
24. Hellmann, H.: Z. Physik **85**, 180 (1933).
25. Bauer, S. H., A. Shepp, and R. E. McCoy: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1003 (1953).

Priv. Doz. Dr. K. Hensen  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
6000 Frankfurt a. Main 1, Robert-Mayer-Straße 11