

Einzentrenmodell für die Clusterverbindung $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$

Joachim Wirsich

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
an der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 22. Mai 1973/9. August 1973

One-Center-Model of the Cluster $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$

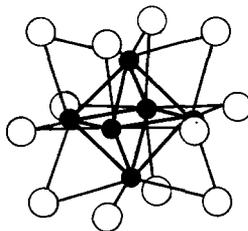
The electronic ground state of $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$ is calculated using a one-center-model. One obtains the observed diamagnetic character.

Key words: One-center-model of Nb-cluster – Niobium cluster compounds – Metal-metal-bonding

1. Einleitung

Untersuchungen an Lösungen von Metall-Metall-Verbindungen, die Me_6 -Gruppen ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Mo}$) enthalten, haben ergeben, daß die sechs Metallatome die Eckpunkte eines regulären Oktaeders besetzen [1]. Bei der Verbindung $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ ($n = 2, 3, 4$) wird das Nb-Oktaeder von zwölf Nichtmetallatomen X umgeben ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Diese sind über den Kanten des Oktaeders angeordnet und bilden die Ecken eines Kubooktaeders (Fig. 1).

Die Suszeptibilität der Verbindung $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{4+}$ setzt sich aus einer diamagnetischen Komponente und einem temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil (Van Vleckscher Paramagnetismus) zusammen. Erste theoretische Behandlungen der elektronischen Struktur von $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ ($n = 2, 3, 4$) auf der Basis semiempirischer Modelle liegen vor [2, 3]. In der vorliegenden Arbeit soll der Grundzustand von $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{4+}$ ($X = \text{Cl}$) behandelt werden. Dabei wird ein Einzentrenmodell zugrunde gelegt, wonach die Eigenfunktionen der Valenzelektronen im Symmetriezentrum der Komplexverbindung zentriert werden.



○ = Halogen ● = Nb

Fig. 1. Struktur der Cluster $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$

2. Beschreibung des Verfahrens

NQR-Messungen an $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 [(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6]$ haben ergeben, daß die Metall-Metall-Bindungsorbitale der sechs Nb-Ionen mit vierzehn Elektronen zu besetzen sind [4]. Die Beschreibung dieser Elektronen soll im Rahmen eines Einelektronenschemas erfolgen. Als Einelektronenfunktionen werden symmetrieadaptierte Einzentrenfunktionen (im Mittelpunkt des Metalloktäeders zentriert) mit wasserstoffähnlichen Radialanteilen verwendet [5]. Als Basis zur Bestimmung der Grundzustandskonfiguration werden Funktionen mit $n \leq 5$, $l < 4$ sowie die Funktionen $6f$, $6g$ und $6h$ herangezogen. Die vierzehn Elektronen bewegen sich unter dem Einfluß der sechs Nb-Rümpfe und der zwölf Nichtmetallionen. Für die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Elektron und den achtzehn Ionen (Ladungen Z_k) wird die bekannte Entwicklung nach Multipolen verwendet [6].

Die Energieeiveaus und Eigenfunktionen werden mit folgendem Verfahren bestimmt:

1. Durch Variation nach den in den wasserstoffähnlichen Funktionen $\phi_i^{(\Gamma_k)}$ enthaltenen effektiven Ladungszahlen Z_0 werden die Energie-Erwartungswerte einzeln minimisiert (scaling). Die Winkelanteile der Basisfunktionen $\phi_i^{(\Gamma_k)}$ entsprechen symmetrieadaptierten Funktionen [5]. Die resultierenden Funktionen $\phi_i^{(\text{opt}), (\Gamma_k)}$ bilden ein nichtorthogonales System. Γ_k kennzeichnet die irreduzible Darstellung, nach der sich die Funktion $\phi_i^{(\Gamma_k)}$ transformiert.

2. Die Funktionen gleichen Symmetrieverhaltens werden linear kombiniert und nach den linearen Koeffizienten variiert. Dazu ist das Säkularproblem zu lösen.

Die diagonalen Matrixelemente H_{ii} der Matrix $(H_{ij})_{\Gamma_k}$ sind die minimisierten Energien aus dem Scaling-Verfahren. Die nichtdiagonalen Matrixelemente $H_{ij} (i \neq j)$ und $S_{ij} (i \neq j)$ werden mit den bezüglich Z_0 optimierten Funktionen berechnet (Termwechselwirkung). Zu den Wurzeln E_1, E_2, \dots, E_N , die nach den entsprechenden Darstellungen Γ_k zu klassifizieren sind, gehören die nunmehr bekannten Eigenfunktionen

$$\Psi_{\Gamma_k, r} = \sum_{i=1}^N c_{i,r} \phi_i^{(\text{opt}), (\Gamma_k)}; \quad r = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

Es ist zu prüfen, ob alle Linearkombinationen $\Psi_{\Gamma_k, r}$ Zustände repräsentieren, die dem System tatsächlich angepaßt sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die niedrigsten Atomzustände außerhalb der Kr-Konfiguration $4d$ -Zustände sind. Unter der Gesamtheit der $\Psi_{\Gamma_k, r}$ werden deshalb nur die physikalisch sinnvoll sein, die diesem Sachverhalt Rechnung tragen:

Es sind dies die Funktionen $\Psi_{\Gamma_k, r}$, die bezüglich ihres Systems von Knotenflächen jeweils mit den MO-LCAO-Funktionen möglichst übereinstimmen, die von den atomaren d -Funktionen des Nb-Clusters aufgebaut werden. Weiterhin müssen die Einzentrenfunktionen mit den MO-LCAO-Funktionen bezüglich ihres Symmetrieverhaltens übereinstimmen. Die Mehrzentrenfunktionen lassen sich mit der Methode der Projektionsoperatoren gewinnen [9]. In Tab. 1 sind in der dritten Spalte die symmetrieadaptierten MO-LCAO-Funktionen angegeben, die jeweils aus den in der ersten Spalte zitierten d -Orbitalen der sechs

Table 1. Basisfunktionen des oktaedrischen Clusterkomplexes

d -Funktion	Symmetrie	MO-LCAO-Funktion ^a	Modellfunktion
d_{z^2}	a_{1g}	$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$	$2s, 1s, 3s(4s, 5s, 5g, 6g)$
	e_g	$\phi_1 - \phi_2 - \phi_5 + \phi_4$ $2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_4 - \phi_5 + 2\phi_6$	$4d, 3d, 5d(5g, 6g)$
	t_{1u}	$\phi_1 - \phi_4$ $\phi_2 - \phi_5$ $\phi_3 - \phi_6$	$3p, 2p, 4p(5p, 4f, 5f)$
d_{xy}	a_{2u}	$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6$	$4f(5f, 6f)$
	e_u	$\phi_1 - \phi_2 - \phi_5 - \phi_4$ $2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2 + \phi_4 + \phi_5 - 2\phi_6$	$6h$
	t_{2g}	$\phi_1 + \phi_4$ $\phi_2 + \phi_5$ $\phi_3 + \phi_6$	$3d(4d, 5d, 5g, 6g)$
d_{xz}, d_{yz}	t_{1u}	$-d_{yz}^2 - d_{xz}^3 - d_{yz}^5 - d_{xz}^6$ $d_{xz}^1 + d_{yz}^3 + d_{xz}^4 + d_{yz}^6$ $-d_{yz}^1 + d_{xz}^2 - d_{yz}^4 + d_{xz}^5$	$3p, 2p(4p, 5p, 4f, 5f)$
	t_{1g}	$d_{xz}^1 + d_{yz}^2 - d_{xz}^4 - d_{yz}^5$ $d_{xz}^2 - d_{yz}^3 - d_{xz}^5 + d_{yz}^6$ $d_{yz}^1 - d_{xz}^3 - d_{yz}^4 + d_{xz}^6$	$6g, 5g$
	t_{2g}	$d_{xz}^1 - d_{yz}^2 - d_{xz}^4 + d_{yz}^5$ $-d_{yz}^1 - d_{xz}^3 + d_{yz}^4 + d_{xz}^6$ $d_{xz}^2 + d_{yz}^3 - d_{xz}^5 - d_{yz}^6$	$4d, 3d(5d, 5g, 6g)$
	t_{2u}	$d_{xz}^1 - d_{yz}^3 + d_{xz}^4 - d_{yz}^6$ $d_{yz}^1 + d_{xz}^2 + d_{yz}^4 + d_{xz}^5$ $-d_{yz}^2 + d_{xz}^3 - d_{yz}^5 + d_{xz}^6$	$5f, 4f(6f)$
$d_{x^2-y^2}$	a_{2g}, e_g, t_{2u}	—	—

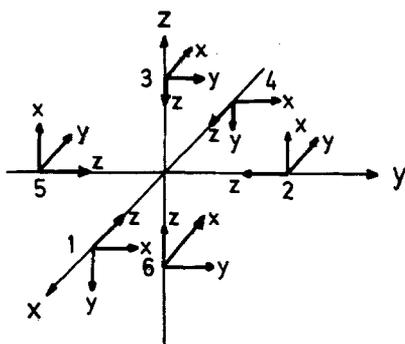
^a Ohne Normierungsfaktoren.

Fig. 2. Das allgemeine und die lokalen Koordinatensysteme

Nb-Atome aufgebaut werden. Die Indizes beziehen sich auf die Zentren der einzelnen Metallionen. Die relative Orientierung der atomaren d -Funktionen ist durch die Orientierung der Relativkoordinaten in Fig. 2 definiert.

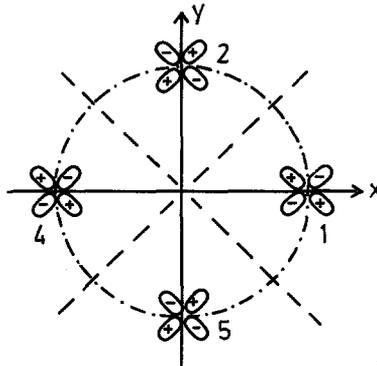


Fig. 3. Knotenebenen: 4, $|m| = 4$; Knotenkegelflächen: 0, $l - |m| = 0$; Knotenkugelflächen: 1, $n - l - 1 = 1$

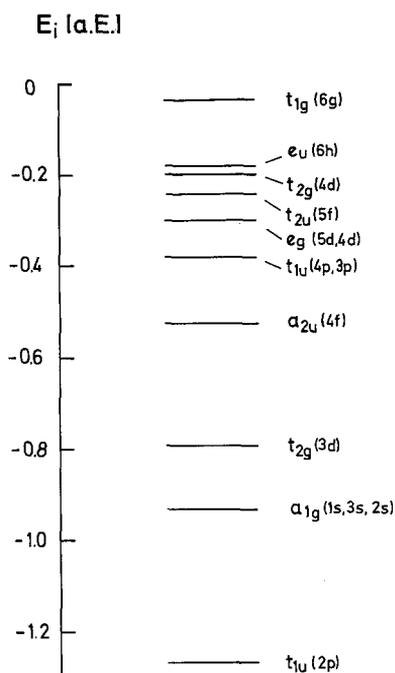
Die Bestimmung geeigneter Einzentrenmodellfunktionen bezüglich des Knotenflächenverhaltens wird in Fig. 3 erläutert [7]. Die d -Funktionen (d_{xz} , d_{yz}) induzieren bezüglich t_{1g} in der ersten Zeile die Mehrzentrenfunktion $d_{xz}^1 + d_{yz}^2 - d_{xz}^4 - d_{yz}^5$. Wie man Fig. 3 entnimmt, ergibt die Analyse der Knotenflächen $6g$ als Modellfunktion. Zusätzlich berücksichtigen wir noch $5g$, da sie hinsichtlich der nicht-sphärischen Knotenflächen dem geforderten Verhalten entspricht.

Vor den Klammern in Spalte 4 sind die Einzentrenmodellfunktionen angeführt, die den oben angegebenen Kriterien entsprechen. Die in Klammern gesetzten Funktionen zeigen zwar das richtige Symmetrieverhalten, sind jedoch hinsichtlich ihres Knotenflächenverhaltens unzulänglich. Die Atomorbitale $d_{x^2-y^2}$ werden zur Bindung der Nichtmetalle X verwendet und stehen somit als Metall-Metall-Bindungsorbitale nicht zur Verfügung. Daher kann in dem zu bestimmenden Termschema das Niveau bezüglich a_{2g} nicht auftauchen.

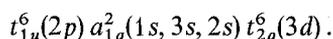
3. Ergebnisse und Diskussion

Die numerische Auswertung erfolgt mit einem Algol-60-Programm [8]. Der Abstand vom Symmetriezentrum zu den sechs Nb-Ionen beträgt $R_M = 3,81$ a.E. und zu den zwölf Cl-Ionen $R_X = 6,34$ a.E. Als Z_k -Werte werden die aus NQR-Spektren ermittelten Werte von $Z_M = 1,65$ und $Z_X = -0,54$ verwendet [4]. Das Termschema, bestehend aus den nach Tab. 1 zugelassenen Zuständen, ist in Fig. 4 gezeigt. Die hier hinter den Darstellungen angegebenen Bezeichnungen (wie $2p$, $4d$, ...) weisen daraufhin, daß die entsprechende Einzentrenfunktion $\phi_i^{(op), (l^k)}(nl)$ mit größtem Gewicht zur Modellfunktion $\Psi_{T_{k,r}}$ beiträgt. Bei manchen Niveaus sind mehrere Funktionen hinter den Darstellungen angegeben. Hier besitzen die zitierten Funktionen das in der entsprechenden Reihenfolge angegebene Gewicht. Zum Beispiel enthält die Funktion $\Psi_{t_{1u,2}}$ als größten Beitrag $\phi_3^{(op)}(4p)$, aber auch einen hohen Anteil an $\phi_2^{(op)}(3p)$ und zeigt somit bevorzugt ($4p$, $3p$)-Charakter:

$$\begin{aligned} \Psi_{t_{1u,2}}(4p, 3p) = & -0,328 \phi_1(2p) - 0,796 \phi_2(3p) + 0,842 \phi_3(4p) \\ & + 0,443 \phi_4(5p) + 0,033 \phi_5(4f) - 0,220 \phi_6(5f). \end{aligned} \quad (2)$$

Fig. 4. Das Termschema von $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{4+}$

Gemäß Tab. 1 kommen die Terme bezüglich t_{1u} und t_{2g} zweimal, alle anderen Terme nur je einmal vor. Aus dem Termschema in Fig. 4 ergibt sich folgende Grundzustandskonfiguration:



Wir erhalten das im Vergleich zum Experiment beobachtete diamagnetische Verhalten: Es ergibt sich eine abgeschlossene Schalenkonfiguration. Das semiempirische Modell [2] liefert für den Exponentenparameter $p=9,0$ dieselbe Grundzustandskonfiguration. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß in der vorliegenden Arbeit – anders als bei den Behandlungen im Rahmen des semiempirischen Modells – alle Matrixelemente unmittelbar ohne zusätzliche Näherungen berechnet wurden.

Den Herren Prof. Dr. E. Zeeck und Dr. W. Strehl danke ich für die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1. Schäfer, H., Schnering, H. G.: *Angew. Chem.* **76**, 833 (1964)
2. Cotton, F. A., Haas, T. E.: *Inorg. Chem.* **3**, 10 (1964)
3. Robin, M. B., Kuebler, N. A.: *Inorg. Chem.* **4**, 978 (1965)
4. Edwards, P. A., McCarley, R. E., Torgeson, D. R.: *Inorg. Chem.* **11**, 1185 (1972)
5. Griffith, J. S.: *The theory of transition-metal ions*, Anhang 2. Cambridge: Univ. Press 1964

6. Sugano, S., Tanabe, Y., Kamimura, H.: Multiplets of transition-metal ions in crystals. New York: Academic Press 1970
7. Hartmann, H., Zeeck, E., Ludi, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **3**, 182 (1965)
8. Strehl, W.: Diss., Frankfurt am Main 1970
9. Hamermesh, M.: Group theory and its applications to physical problems, S. 113. London: Addison-Wesley 1962

Dr. Joachim Wirsich
Iwan N. Stranski-Institut
für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Universität Berlin
D-1000 Berlin 10
Ernst-Reuter-Platz 7
Telefunken-Hochhaus, 15. O.G.