

Schwingungsspektren der Clusterverbindung Nb_6F_{15}

Vibrational Spectrum of the Cluster Compound Nb_6F_{15}

G. Kliche und H. G. von Schnering*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **44b**, 74–78 (1989); eingegangen am 2. September 1988

Metal Cluster Compound, Vibrational Spectra, Normal Coordinate Analysis, Force Constants

Infrared and Raman spectra of the metal cluster compound $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]_3\text{F}_3$ (cubic $\text{Im}\bar{3}\text{m}$; $Z=2$) are reported. The three intense modes observed in the Raman spectrum at 215, 267, and 337 cm^{-1} and a weak mode observed in the infrared spectrum at 287 cm^{-1} are assigned to the T_{2g} , E_g , A_{1g} , and T_{1u} vibrational modes of the Nb_6 octahedra. The assignment is supported by normal coordinate analysis and Raman measurements at 47 kbar. The valence force constants are $f(\text{Nb}-\text{F}^i) = 2.04$, $f(\text{Nb}-\text{F}^{a-a}) = 1.30$ and $f(\text{Nb}-\text{Nb}) = 0.97\text{ N cm}^{-1}$, showing the valuable contribution of the metal-to-metal interaction in the cluster.

1. Einleitung

Es ist ein altes Problem, ob man in den Schwingungsspektren von Metallcluster-Verbindungen typische Banden der Schwingung $\nu(\text{M}-\text{M})$ zuordnen kann, um etwa aus den Kraftkonstanten Aussagen über die Stärke der Metall-Metall-Bindungen zu erhalten. So wurden die Infrarot-Spektren der Niob- und Tantalhalogenide mit dem $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Cluster bereits mehrfach untersucht, aber auch unterschiedlich interpretiert [1–4]. Für die Schwingung $\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$ im Kation $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ wurden z. B. 140 cm^{-1} [3] bzw. Werte $\leq 100\text{ cm}^{-1}$ [4] angenommen. Wegen der intensiven Farben der Verbindungen konnten bisher keine Ramanspektren registriert werden. Diese sind aber gerade zur vollständigen Interpretation der Schwingungsspektren und insbesondere für die sichere Zuordnung der Metall-Metall-Schwingungen in den Clusterverbindungen von entscheidender Bedeutung. Heute sind solche Messungen wegen der wesentlich verbesserten experimentellen Möglichkeiten zugänglich, und wir haben uns deshalb erneut diesem Problem zugewandt.

2. Struktur und Symmetrie von Nb_6F_{15}

Die Verbindung Nb_6F_{15} besitzt wegen der hohen Kristall- und Punktsymmetrie eine gewisse Sonderstellung unter allen Clusterverbindungen [5–9]. Nb_6F_{15} kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^y$ (Nr. 229) mit $a = 8,190\text{ \AA}$ und $Z = 2$

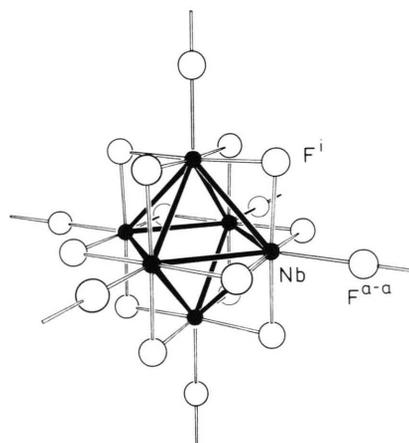


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]_3\text{F}_3^{a-a}$ (Clustereinheit).

Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur sind zwei voneinander unabhängige dreidimensionale Netze ${}^3_3[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]_3\text{F}_3^{a-a}$ ineinandergestellt. Die zentralen Cluster $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]$ werden aus einem regulären Nb_6 -Oktaeder aufgebaut, dessen zwölf Kanten von einem regulären F_{12} -Kuboktaeder überbrückt sind ($i \triangleq$ innere Koordinationssphäre [6]). Diese Cluster sind untereinander durch jeweils sechs äußere Liganden F^{a-a} zu den dreidimensionalen Netzen verknüpft. Die F^{a-a} gehören zu zwei benachbarten Clustern, und sie bilden lineare Brücken: ${}^3_3[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]_3\text{F}_3^{a-a}$. Die Punktsymmetrie der Cluster ist $\text{m}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h$ (Abb. 1).

Die für die Schwingungsspektroskopie maßgebende Basiszelle enthält nur eine Formeleinheit Nb_6F_{15} . Man erwartet deshalb relativ einfache Infrarot- und Raman-Spektren. Die Abzählung der Schwingungen ergibt für die Punktgruppe $\text{m}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h$:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. G. von Schnering.

$$\begin{array}{l}
 F^I (24h): \Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + 2T_{1g} + 2T_{2g} + A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + 2T_{2u} \\
 Nb (12e): \Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u} \\
 F^{a-a} (6b): \Gamma = 2T_{1u} + T_{2u} \\
 Nb_6F_{15}: \Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + 3T_{1g} + 3T_{2g} + A_{2u} + E_u + 7T_{1u} + 4T_{2u} \\
 \qquad \qquad \qquad R \qquad \qquad \qquad R \qquad \qquad \qquad R \qquad \qquad \qquad IR
 \end{array}$$

Die Schwingungen der Rassen A_{1g} , E_g und T_{2g} sind Raman-aktiv, die Schwingungen der Rassen T_{1u} infrarot-aktiv. Nach Abziehen einer akustischen Schwingung (Translation) aus T_{1u} liefert die Abzählung somit 6 infrarot-aktive und 8 Raman-aktive Schwingungen für Nb_6F_{15} . Die F^{a-a} -Atome sind an den Raman-aktiven Schwingungen nicht beteiligt, da die im Oktaeder gegenüberliegenden verknüpfenden F^{a-a} -Atome jeweils translationsäquivalent sind.

3. Schwingungsspektren

Das Infrarot-Spektrum und das Raman-Spektrum sind in Abb. 2 dargestellt. Im *Infrarot-Spektrum* finden wir die erwarteten sechs Banden bei 180, 200, 287, 454, 515 und 543 cm^{-1} (Reststrahlenmaxima), sowie ein weiteres schwach ausgeprägtes Maximum

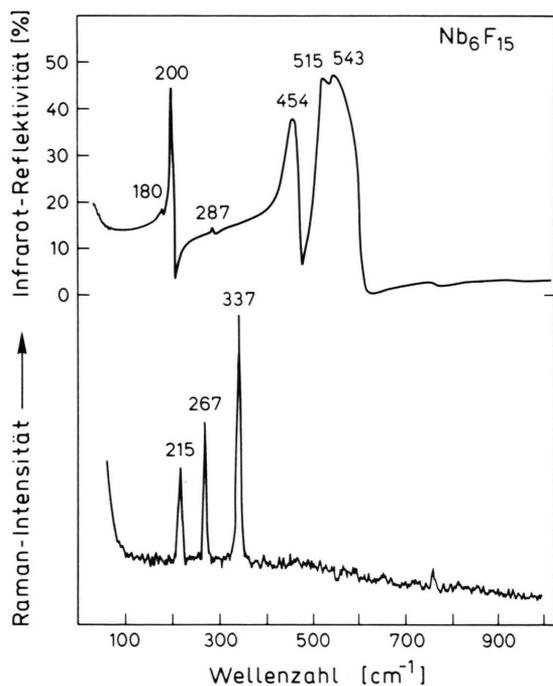


Abb. 2. Infrarot-Reflexions- und Raman-Spektrum von Nb_6F_{15} (Raumtemperatur).

bei $\tilde{\nu} \approx 750 \text{ cm}^{-1}$. Das Raman-Spektrum von Nb_6F_{15} (Rückstreu-Technik; Pulverpreßling) zeigt anders als erwartet nicht acht, sondern nur *drei* intensive Banden bei 215, 267 und 337 cm^{-1} . Auch hier finden wir wie im Infrarot-Spektrum eine schwache Bande bei $\tilde{\nu} \approx 750 \text{ cm}^{-1}$.

Mattes [4] hatte im Infrarot-Spektrum (neben den Banden bei *ca.* 200, 287, 454, 515 und 543 cm^{-1}) bei 754 cm^{-1} ebenfalls eine schwache Bande beobachtet, und diese der Valenzschwingung $Nb-F^{a-a}$ zugeordnet, da er die fehlende schwache Bande bei 180 cm^{-1} im Infrarot-Absorptionsspektrum nicht identifizieren konnte. Das ergab einen außergewöhnlich großen Wert für die Valenzkraftkonstante $f(Nb-F^{a-a}) = 3 \text{ N cm}^{-1}$. Wir führen die Bande bei $\approx 750 \text{ cm}^{-1}$ auf eine geringfügige Oxidation der Probe zurück, bei der eine partielle Substitution der F^I -Atome durch Sauerstoff erfolgt: $[Nb_6F_{12-x}O_x^I]F_{6/2}$. Da bereits mit $x = 1$ die Verbindung diamagnetisch sein sollte, folgt aus den gemessenen Suszeptibilitäten ($\mu = 1.74 \text{ B.M./Nb}_6$) [10], daß x sehr klein sein muß. An der Luft gealterte Proben zeigen zunehmende Intensität dieser Bande sowie weitere Banden im Bereich oberhalb 800 cm^{-1} .

4. Zuordnung, Normalkoordinatenanalyse

Die intensiven Banden des Infrarot-Spektrums bei 454, 515 und 543 cm^{-1} fallen in den Bereich der $(Nb-F)$ -Valenzschwingungen bzw. $(Nb-F-Nb)$ -Brückenschwingungen, die beiden Banden unterhalb 250 cm^{-1} in den Bereich der $(F-Nb-F)$ -Deformationsschwingungen. Als Vergleichswerte dienen insbesondere folgende Angaben:

- $(Nb-F)$ -Valenzschwingungen: 650–750 cm^{-1}
 $(NbF_5, d(Nb-F) = 1,77 \text{ \AA}$ [11]); 520–650 cm^{-1}
 $(NbF_4$ [12], $d(Nb-F) = 2,04$ bzw. $1,86 \text{ \AA}$ [8, 10]);
- $(Nb-F-Nb)$ -Brückenschwingungen:
470–490 cm^{-1} ($NbCl_4F, d(Nb-F) = 2,10 \text{ \AA}$ [13];
 $NbF_5, d(Nb-F) = 2,06 \text{ \AA}$ [11]);
- $(F-Nb-F)$ -Deformationsschwingungen:
160–290 cm^{-1} ($[Nb_2F_{11}]^-$ [14], $[Nb(O_2)F_5]^{2-}$ [15]).

Die Abstände in Nb₆F₁₅ sind $d(\text{Nb}-\text{F}^i) = 2,049 \text{ \AA}$ und $d(\text{Nb}-\text{F}^{a-a}) = 2,113 \text{ \AA}$, so daß man die (Nb–F)-Valenzschwingungen erwartungsgemäß deutlich unterhalb 650 cm^{-1} findet.

Wegen der hohen Intensität und der relativ niedrigen Frequenz der drei Banden im Raman-Spektrum bei $215, 267$ und 337 cm^{-1} werden diese den Moden T_{2g}, E_g und A_{1g} des [Nb₆F₁₂]-Clusters zugeordnet. Dabei ist mit einem großen Anteil des Nb₆-Oktaeders an diesen Schwingungen zu rechnen (Intensität).

Messungen in gekreuzter Polarisation bestätigen den A_{1g} -Charakter der Bande bei 337 cm^{-1} , während die E_g und T_{2g} -Moden jedoch zunächst experimentell nicht unterschieden werden können.

Zur Überprüfung der Zuordnung wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt [16]. Rechnet man zunächst ohne Berücksichtigung einer Niob–Niob-Valenzkraftkonstanten, so erhält man bei noch akzeptablen Werten für die Valenzkraftkonstanten Nb–Fⁱ und Nb–F^{a-a} für die A_{1g} -Mode maximal etwa 250 cm^{-1} , also eine deutlich kleinere Wellenzahl als die beobachtete Bande bei 337 cm^{-1} . Man muß also offensichtlich einen endlichen Wert für $f(\text{Nb}-\text{Nb})$ ansetzen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Tab. I zusammengefaßt. Man findet, wie erwartet, einen relativ großen Wert für $f(\text{Nb}-\text{F}^i) = 2,04 \text{ N cm}^{-1}$. Der Wert für $f(\text{Nb}-\text{F}^{a-a}) = 1,30 \text{ cm}^{-1}$

ist wesentlich kleiner und von gleicher Größenordnung wie die Kraftkonstante $f(\text{Nb}-\text{Nb}) = 0,97 \text{ cm}^{-1}$, die ihrerseits die beträchtliche Stärke der Nb–Nb-Bindungen im Nb₆-Cluster widerspiegelt.

Abb. 3 zeigt eine vereinfachte Darstellung der Schwingungsformen für die niederfrequenten Raman-aktiven Schwingungen der Rassen A_{1g}, E_g und T_{2g} . Niobatome und Fluoratome bewegen sich jeweils in Phase, und daraus resultiert die große Änderung der Polarisierbarkeit, die für die hohe Intensität dieser Banden im Ramanspektrum verantwortlich ist. Dagegen zeigen die Normalkoordinaten der höherfrequenten Schwingungen (Tab. I), daß hier Niobatome und Fluoratome gegeneinander schwingen. Die zugehörigen Änderungen der Polarisierbarkeiten kompensieren sich weitgehend, was zu den geringeren Intensitäten im Raman-Spektrum führt. Eine ähnliche Kopplung der Schwingungen beschreiben Hartley und Ware [17] für die A_{1g} -Moden der Clusteranionen $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6\}^{2-}$. Der vorgeschlagene Kopplungsmechanismus ist in diesem Fall etwas verschieden, weil in diesen Anionen auch die äußeren Liganden Cl^{a-a} an den Raman-aktiven Schwingungen beteiligt sind. Hartley und Ware finden die A_{1g} -Schwingung $q(\text{Mo}) + q(\text{Cl}^a)$ mit großer Intensität, während auch hier die Schwingung $q(\text{Mo}) - q(\text{Cl}^a)$ nicht beobachtet wird.

| | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$ | PED [%] (Kraftkonstante) | Zuordnung ^a |
|------------|----------|--|--|---|---|
| ν_1 | T_{1u} | 543 | 547 | 87 (Nb–F ⁱ) | $\nu(\text{Nb}-\text{F}^i)_1$ |
| ν_2 | | 515 | 515 | 95 (Nb–F ^{a-a}) | $\nu(\text{Nb}-\text{F}^{a-a})$ |
| ν_3 | | 454 | 441 | 92 (Nb–F ⁱ) | $\nu(\text{Nb}-\text{F}^i)_2$ |
| ν_4 | | 287 | 287 | 49 (Nb–Nb) | $\nu(\text{Nb}-\text{Nb})$ |
| ν_5 | | 200 | 200 | 73 (F ⁱ –Nb–F ⁱ) | $\delta(\text{F}^i-\text{Nb}-\text{F}^i)$ |
| ν_6 | | 180 | 174 | 88 (F ⁱ –Nb–F ^{a-a}) | $\delta(\text{Nb}-\text{F}^{a-a}-\text{Nb})$ |
| ν_7 | A_{1g} | – | 484 | 81 (Nb–F ⁱ) | $q_{\text{Nb}} - q_{\text{F}}$ |
| ν_8 | | 337 | 337 | 61 (Nb–Nb), 20 (Nb–F ^{a-a}) | $q_{\text{Nb}} + q_{\text{F}}$ |
| ν_9 | E_g | – | 483 | 82 (Nb–F ⁱ) | $q_{\text{Nb}} - q_{\text{F}}^1 - q_{\text{F}}^2$ |
| ν_{10} | | – | 443 | 86 (Nb–F ⁱ) | $q_{\text{F}}^1 - q_{\text{F}}^2$ |
| ν_{11} | | 267 | 270 | 24 (Nb–Nb), 30 (Nb–F ^{a-a}) | $q_{\text{Nb}} + q_{\text{F}}^1 + q_{\text{F}}^2$ |
| ν_{12} | T_{2g} | – | 557 | 86 (Nb–F ⁱ) | $q_{\text{Nb}} - q_{\text{F}}^1$ |
| ν_{13} | | – | 229 | 68 (F ⁱ –Nb–F ⁱ) | $q_{\text{Nb}} - q_{\text{F}}^2$ |
| ν_{14} | | 215 | 214 | 33 (Nb–Nb), 23 (F ⁱ –Nb–F ⁱ) | $q_{\text{Nb}} + q_{\text{F}}^1 + q_{\text{F}}^2$ |

Tab. I. Schwingungsfrequenzen, Verteilung der potentiellen Energie (PED), Schwingungszuordnungen und Kraftkonstanten für Nb₆F₁₅.

Kraftkonstanten [N cm^{-1}] (Abstände [\AA], Winkel) [10].

| | | | | | |
|-----------------------|------|---------|---------------------------------------|------|-----------|
| Nb–F ⁱ : | 2,04 | (2,049) | F ⁱ –Nb–F ⁱ : | 0,08 | (89,94°) |
| Nb–F ^{a-a} : | 1,30 | (2,113) | F ⁱ –Nb–F ⁱ : | 0,08 | (176,33°) |
| Nb–Nb: | 0,97 | (2,803) | Nb–Nb–Nb: | 0,13 | (60°) |
| Nb–F ⁱ : | 0,13 | (3,509) | F ⁱ –Nb–F ^{a-a} : | 0,09 | (88,17°) |

^a Bei den Raman-aktiven Schwingungen sind die (ungegewichteten) Linearkombinationen der kartesischen Symmetriekoordinaten angegeben, was die *in*-Phase- bzw. *anti*-Phasen-Beziehungen der Normalschwingungen zeigt.

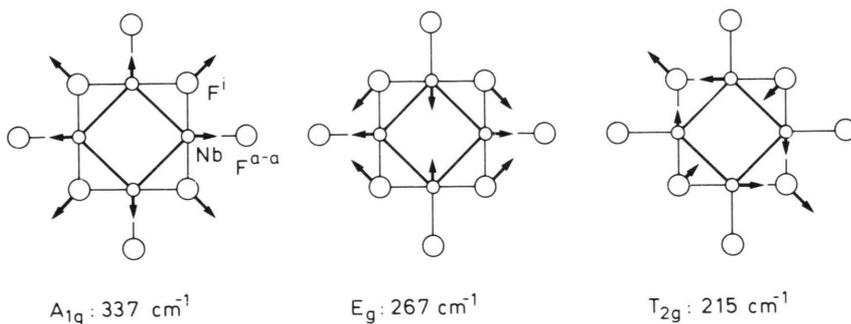


Abb. 3. Schwingungsformen der Raman-aktiven Schwingungen der Rassen A_{1g} , E_g und T_{2g} mit jeweils niedrigster Frequenz (Nb_6F_{15}). Die schematische Darstellung (zentraler Schnitt $\parallel (001)$) zeigt die *in*-Phase-Bewegung der Nb- und F^i -Atome.

Die in Abb. 3 dargestellten Schwingungsformen lassen eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der von uns getroffenen Zuordnung erkennen: Hydrostatischer Druck sollte sich besonders stark auf die Abstände $\text{Nb}-\text{F}^{a-a}$ in Nb_6F_{15} auswirken und damit die Frequenzen der A_{1g} - und E_g -Moden stärker verändern als die der T_{2g} -Mode, da hier die Auslenkung der Nb-Atome senkrecht zur Bindung $\text{Nb}-\text{F}^{a-a}$ erfolgt. Wir haben Raman-Messungen bei Drücken bis zu 47 kbar durchgeführt [18]. Sie ergaben die erwarteten Frequenzerhöhungen, nämlich 6,0% bei A_{1g} , 5,5% bei E_g und nur 3,5% bei T_{2g} (47 kbar). Damit wird die getroffene Zuordnung nochmals bestätigt.

Unsere Untersuchungen zeigen: Wegen der hohen Symmetrie von Nb_6F_{15} und wegen der gleichen Größenordnung der Valenzkraftkonstanten sind die Schwingungen in dieser Clusterverbindung stark gekoppelt. Im Raman-Spektrum treten deshalb nur diejenigen *In*-Phase-Schwingungen mit großer Intensität auf, die einen hohen Metall–Metall-Anteil in der Verteilung der potentiellen Energie aufweisen.

Für die Infrarot-aktiven Schwingungen ergibt die Rechnung einen hohen Metall–Metall-Anteil (in *anti*-Translation) für die sehr schwache Bande mit $\tilde{\nu} = 287 \text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis der Frequenzen aller „Metall–Metall“-Schwingungen ist gegeben durch $\tilde{\nu}(A_{1g}) : \tilde{\nu}(T_{1u}) : \tilde{\nu}(E_g) : \tilde{\nu}(T_{2g}) = 340 : 287 : 267 : 215 = 1,58 : 1,33 : 1,24 : 1$. Ein einfaches M_6 -Oktaeder verlangt für diese Verhältnisse $2 : \sqrt{3} : \sqrt{2} : 1$. Die beobachtete Abfolge der Frequenzen ist also in befriedigender Übereinstimmung mit dem einfachen Oktaedermodell, und die Abweichungen können mit den

erwähnten Kopplungen der Schwingungen gut verstanden werden.

Das in Tab. I wiedergegebene Kraftfeld ist natürlich nicht vollständig. Es wurden deshalb auch Rechnungen mit alternativen Kraftmodellen durchgeführt, z. B. unter Verwendung unterschiedlicher Kraftkonstanten für die Wechselwirkungen. Dabei zeigte sich, daß das Verhältnis der Valenzkraftkonstanten $f(\text{Nb}-\text{F}^i) : f(\text{Nb}-\text{F}^{a-a}) : f(\text{Nb}-\text{Nb})$ und auch die Formen der niederfrequenten Ramanschwingungen kaum beeinflußt werden. Allerdings erscheint eine Vertauschung der Zuordnung für ν_2 und ν_3 (Tab. I) möglich.

Experimentelles

Die Darstellung von Nb_6F_{15} erfolgte aus NbF_5 durch Reduktion mit Niobmetall in Niobampullen bei 800 °C [8]. Das Raman-Spektrum wurde an einem Pulverpreßling in Rückstreutechnik bei Raumtemperatur registriert (Krypton-Ionenlaser 647 und 676 nm (100 mW), Jarrell-Ash-Doppelmonochromator, RCA-Photomultiplier, Auflösung $\geq 4 \text{ cm}^{-1}$). Die Aufnahme des Infrarot-Reflexionspektrums erfolgte ebenfalls an einem Pulverpreßling mit dem FT-IR-Spektrometer IFS 113 v der Firma Bruker, Auflösung 1 cm^{-1} .

Herrn Dr. B. Fuss danken wir für die Darstellung von Nb_6F_{15} , Herrn W. König für die Messung des Infrarot-Spektrums. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte unsere Arbeit durch Finanzmittel.

- [1] P. M. Boorman und B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1514.
- [2] P. B. Fleming, J. L. Meyer, W. K. Grindstaff und R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **9**, 1769 (1970).
- [3] R. A. Mackay und R. F. Schneider, *Inorg. Chem.* **7**, 455 (1968).
- [4] R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 279 (1969).
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* **100**, 163 (1988).
- [6] H. Schäfer und H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **76**, 833 (1964).
- [7] D. Bauer und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 259 (1968).
- [8] H. Schäfer, H. G. v. Schnering, K.-J. Niehues und H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Metals* **9**, 95 (1965).
- [9] H. G. v. Schnering und R. Nesper, *Angew. Chem.* **99**, 1097 (1987).
- [10] H. G. v. Schnering, unveröffentlichte Verfeinerung der Nb₆F₁₅- und der NbF₄-Struktur.
- [11] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin und D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 958.
- [12] F. E. Dickson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2636 (1969).
- [13] H. Preiss und P. Reich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 19 (1968).
- [14] J. E. Griffiths, W. A. Sunder und W. E. Falconer, *Spectrochim. Acta* **A31**, 1207 (1975).
- [15] A. C. Dengel und W. P. Griffith, *Spectrochim. Acta* **A43**, 1173 (1987).
- [16] G. Kliche, *Spectrochim. Acta*, in Vorbereitung.
- [17] D. Hartley und M. J. Ware, *Chem. Commun.* **1967**, 912.
- [18] H. J. Beister, K. Reimann, G. Kliche und H. G. v. Schnering, in Vorbereitung.