

Notiz

Zur Elektronenstruktur metallorganischer Komplexe der
f-Elemente[☆]

L. Experimentelle Erfassung und Simulation der
Elektronenstruktur des ersten metallorganischen π -Komplexes eines
Lanthanids der zweiten Halbserie: $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$

Hauke Reddmann^a, Holger Schultze^a, Hanns-Dieter Amberger^{a,*},
Norman M. Edelstein^b

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany

^b Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Eingegangen am 9 Februar 2000; akzeptiert am 19 April 2000

Zusammenfassung

The absorption spectrum of $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (**1**) has been measured at room and low temperatures. From the spectra obtained, a truncated crystal field (CF) splitting pattern is derived, and simulated by fitting the parameters of an empirical Hamiltonian. For 46 assignments, a reduced r.m.s. deviation of 31 cm^{-1} is achieved. On the basis of the wavefunction of the CF ground state obtained from these calculations, the 2.5 K EPR spectrum of magnetically diluted **1** could be explained. Making use of the calculated wavefunctions and eigenvalues the experimentally determined temperature dependence of μ_{eff}^2 of powdered **1** could be reproduced by adopting an orbital reduction factor $k = 0.985$.

Zusammenfassung

Das Absorptionsspektrum von $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (**1**) wurde bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gemessen. Auf der Basis der beobachteten Spektren wurde das zugrundeliegende partielle Kristallfeld(KF)-Aufspaltungsmuster abgeleitet und durch Anpassung der offenen Parameter eines empirischen Hamilton-Operators simuliert. Bei 46 Zuordnungen wurde eine reduzierte r.m.s.-Abweichung von 31 cm^{-1} erzielt. Auf der Grundlage der erhaltenen Wellenfunktion des KF-Grundzustandes konnte das bei 2.5 K aufgenommene EPR-Spektrum von magnetisch verdünntem **1** erklärt werden. Unter Verwendung der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte sowie eines Orbitalreduktionsfaktors $k = 0.985$ konnte die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 einer gepulverten Probe von **1** reproduziert werden. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Erbium; Cyclopentadienyl ligand; Absorption spectrum; EPR spectrum; Paramagnetic susceptibility; Crystal field analysis

1. Einführung

Seit ihrer Erstdarstellung im Jahre 1953 waren die basenfreien Tris(η^5 -cyclopentadienyl)lanthanid(Cp_3Ln)-Komplexe sowie ihre Mono- und Bisbasenaddukte Ge-

[☆] IL. Mitteilung siehe [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-40-42838 3524; fax: +49-40-42838 2893.

E-mail address: fc3a501@uni-hamburg.de (H.-D. Amberger).

Tabelle 1

Vergleich des berechneten und des experimentell abgeleiteten KF-Aufspaltungsmusters von $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (in cm^{-1})

Multipllett	KF-Zustand ^b	Ber. Energie	Exp. Energie
$^4\text{I}_{15/2}$ ^a	$\pm 13/2$ ^b	$1\Gamma_4$ ^c	0
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 9/2$	$1\Gamma_{5/6}$	86
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 11/2$	$2\Gamma_4$	115
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 5/2$	$3\Gamma_4$	205
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 15/2$	$2\Gamma_{5/6}$	384
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 1/2$	$4\Gamma_4$	562
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 3/2$	$3\Gamma_{5/6}$	760
$^4\text{I}_{15/2}$	$\pm 7/2$	$5\Gamma_4$	862
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 11/2$	$6\Gamma_4$	6601
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 9/2$	$4\Gamma_{5/6}$	6641
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 7/2$	$7\Gamma_4$	6659
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 13/2$	$8\Gamma_4$	6729
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 1/2$	$9\Gamma_4$	6849
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 3/2$	$5\Gamma_{5/6}$	6906
$^4\text{I}_{13/2}$	$\pm 5/2$	$10\Gamma_4$	6978
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 9/2$	$6\Gamma_{5/6}$	10 235
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 7/2$	$11\Gamma_4$	10 256
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 11/2$	$12\Gamma_4$	10 259
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 1/2$	$13\Gamma_4$	10 379
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 3/2$	$7\Gamma_{5/6}$	10 395
$^4\text{I}_{11/2}$	$\pm 5/2$	$14\Gamma_4$	10 430
$^4\text{I}_{9/2}$	$\pm 7/2$	$15\Gamma_4$	12 191
$^4\text{I}_{9/2}$	$\pm 9/2$	$8\Gamma_{5/6}$	12 353
$^4\text{I}_{9/2}$	$\pm 1/2$	$16\Gamma_4$	12 467
$^4\text{I}_{9/2}$	$\pm 3/2$	$9\Gamma_{5/6}$	12 777
$^4\text{I}_{9/2}$	$\pm 5/2$	$17\Gamma_4$	12 822
$^4\text{F}_{9/2}$	$\pm 5/2$	$18\Gamma_4$	15 281
$^4\text{F}_{9/2}$	$\pm 3/2$	$10\Gamma_{5/6}$	15 294
$^4\text{F}_{9/2}$	$\pm 1/2$	$19\Gamma_4$	15 338
$^4\text{F}_{9/2}$	$\pm 7/2$	$20\Gamma_4$	15 414
$^4\text{F}_{9/2}$	$\pm 9/2$	$11\Gamma_{5/6}$	15 461
$^4\text{S}_{3/2}$	$\pm 1/2$	$21\Gamma_4$	18 337
$^4\text{S}_{3/2}$	$\pm 3/2$	$12\Gamma_{5/6}$	18 441
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 9/2$	$13\Gamma_{5/6}$	18 969
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 11/2$	$22\Gamma_4$	18 973
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 1/2$	$23\Gamma_4$	19 034
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 7/2$	$24\Gamma_4$	19 087
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 3/2$	$14\Gamma_{5/6}$	19 158
$^2\text{H}_{2,11/2}$	$\pm 5/2$	$25\Gamma_4$	19 240
$^4\text{F}_{7/2}$	$\pm 1/2$	$26\Gamma_4$	20 361
$^4\text{F}_{7/2}$	$\pm 5/2$	$27\Gamma_4$	20 475
$^4\text{F}_{7/2}$	$\pm 3/2$	$15\Gamma_{5/6}$	20 537
$^4\text{F}_{7/2}$	$\pm 7/2$	$28\Gamma_4$	20 659
$^4\text{F}_{5/2}$	$\pm 1/2$	$29\Gamma_4$	22 078
$^4\text{F}_{5/2}$	$\pm 3/2$	$16\Gamma_{5/6}$	22 094
$^4\text{F}_{5/2}$	$\pm 5/2$	$30\Gamma_4$	22 150
$^4\text{F}_{3/2}$	$\pm 1/2$	$31\Gamma_4$	22 394
$^4\text{F}_{3/2}$	$\pm 3/2$	$17\Gamma_{5/6}$	22 537
$^2\text{H}_{9/2}$	$\pm 7/2$	$32\Gamma_4$	24 191
$^2\text{H}_{9/2}$	$\pm 9/2$	$18\Gamma_{5/6}$	24 319
$^2\text{H}_{9/2}$	$\pm 1/2$	$33\Gamma_4$	24 362
$^2\text{H}_{9/2}$	$\pm 3/2$	$19\Gamma_{5/6}$	24 661
$^2\text{H}_{9/2}$	$\pm 5/2$	$34\Gamma_4$	24 667

^a Dominierendes, zugrundeliegendes Multipllett.^b Die KF-Zustände werden hier durch ihre dominierenden Quantenzahlen $\pm M_J$ grob charakterisiert.^c Hier wird die Bethesche Γ -Symbolik für die Doppelgruppe C_{3v} verwendet. Die einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ_i sind (bei festgehaltenem i) nach steigender Energie geordnet.^d 'Heißen' Übergängen entnommen.^e Einklammerete Werte wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

genstand zahlreicher optischer, magnetochemischer, EPR- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen [2]. Die quantenchemische und damit quantitative Interpretation dieser Eigenschaften gelang jedoch nur im Falle einiger Ce-, Pr-, Nd- und Sm-Verbindungen [2–6], das heißt bei Elementen der ersten Halbserie der Lanthaniden. Im Falle der Elemente Tb–Tm beschränken sich die oben erwähnten Untersuchungen auf eine bloße Sammlung von Daten, die mangels Deutung nur in Ausnahmefällen publiziert wurden [2].

Wegen der hohen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J ($6 \leq J \leq 8$) des Grundmultipletts dieser Elemente resultieren neben dem Kristallfeld(KF)-Grundzustand üblicherweise mehrere energetisch niedrig gelegene angeregte Zustände, die aufgrund der nicht ausreichenden Kühlleistung von Transferkryostaten selbst bei Verwendung des Kühlmittels fl. He noch merklich thermisch populiert sind und im Absorptionsspektrum Anlaß zu 'heißen' Banden geben. 'Kalte' und 'heiße' Banden können häufig nicht eindeutig separiert und somit kein zweifelsfreies KF-Aufspaltungsmuster abgeleitet werden. Ein Ausweg aus diesem Dilemma wäre die Verfügbarkeit eines He-Badkryostaten oder eine zufällige größere Energieseparation zwischen KF-Grundzustand und erstem angeregten Zustand. Die letztere Situation scheint bei $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (1) weitgehend verwirklicht zu sein (vgl. Tabelle 1).

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, mit dem KF-Aufspaltungsmuster von 1 erstmalig die Elektronenstruktur eines $\text{Cp}_3\text{Ln}\cdot\text{B}$ -Komplexes der zweiten Ln-Halbserie abzuleiten und durch deren Anpassung einen 'Master-Satz' von KF-Parametern zu erhalten, auf dessen Basis die optischen, magnetochemischen, EPR- und NMR-spektroskopischen Eigenschaften von Monobasenaddukten des Grundkörpers Cp_3Ln (Ln = Tb–Tm) interpretiert werden können.

2. Experimentelles

1 und magnetisch verdünntes 1 der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cp}_3\text{La}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (2) wurden in Anlehnung an die in Lit. [7] beschriebene Methode synthetisiert. Über Einzelheiten der unter Verwendung glasartig erstarrter Lösungen (Lösungsmittel Methylcyclohexan/Toluol im Verhältnis 2:1) aufgenommenen Absorptionsspektren sowie der EPR- und Suszeptibilitätsmessungen wurde bereits früher berichtet [3–6].

3. Ergebnisse

3.1. Experimentelle Befunde

In dem bei ca. 50 K aufgenommenen Absorptionsspektrum von 1 treten zahlreiche starke f-f-Übergänge

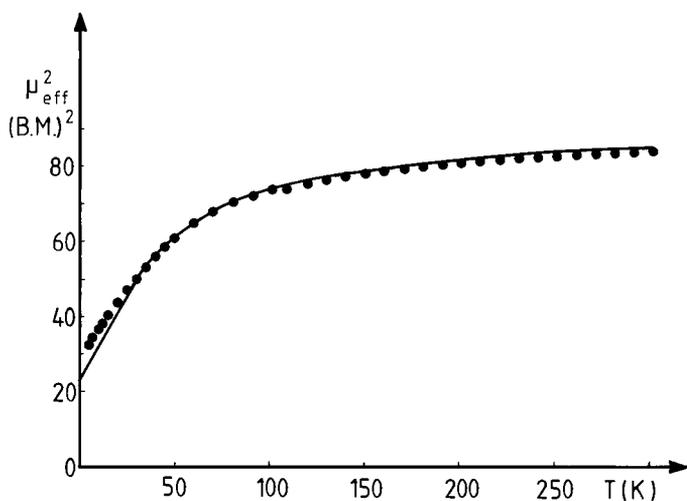


Abb. 1. Vergleich der Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 : ● ●, gemessene Werte; —, berechnete Werte.

Tabelle 2

Vergleich der Parametersätze von $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (vorläufig) und $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (Alle Werte in cm^{-1})

Parameter	$\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	$\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^a	$\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^b
F^2	94 033	75 174	94 520
F^4	66 752	54 490	67 001
F^6	50 186	38 049	50 852
ζ_{4f}	2331	1149	2357
α	(15.9) ^c	(21.6)	(15.9)
β	(-632)	(-724)	(-632)
γ	(2017)	(1700)	(2017)
T^2	(300)	(291)	(300)
T^3	(48)	(13)	(48)
T^4	(18)	(34)	(18)
T^6	(-342)	(-193)	(-342)
T^7	(214)	(288)	(214)
T^8	(449)	(330)	(449)
M^0	(4.5)	(2.40)	(4.5)
M^2	(2.5)	(1.34)	(2.5)
M^4	(1.7)	(0.91)	(1.7)
P^2	(667)	(341)	(667)
P^4	(500)	(256)	(500)
P^6	(333.5)	(171)	(333.5)
B_0^2	-796	-1499	-1628
B_0^4	+555	+1456	+84
B_0^6	+722	+1326	-182
B_3^4	-89	+1470	-658
B_3^6	+607	+485	-192
B_6^6	-1545	-2205	-495
$N_v/\sqrt{4\pi}$	792	1444	820

^a Ref. [5] entnommen.

^b Ref. [1] entnommen.

^c Eingeklammerte Werte wurden während der Anpassungsprozeduren auf den entsprechenden Werten von $\text{LaCl}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ bzw. Sm) [10] konstant gehalten.

mutmaßlich ‘kalter’ Natur auf (vgl. Tabelle 1), die auf der langwelligen Seite häufig von schwachen Signalen mit durchschnittlichen Energieseparationen von 100

und 110 cm^{-1} begleitet sind. Wir gehen deshalb davon aus, daß diese Signale von angeregten Zuständen ausgehen, die bei Meßtemperatur noch merklich thermisch populiert sind. Im Raumtemperatur-Spektrum sind noch zusätzliche ‘heiße’ Signale zu beobachten, die auf die Existenz weiterer angeregter Niveaus ca. 160 und 460 cm^{-1} über dem KF-Grundzustand hinweisen.

Trotz Verwendung diverser Erregerlinien eines Ar^+ -Lasers konnten bei **1**—im Gegensatz zu zahlreichen anderen Er^{III} -Verbindungen—keinerlei Lumineszenz-Übergänge beobachtet werden.

Im EPR-Spektrum von **2** treten bei ca. 2.5 K im wesentlichen eine glockenkurvenartige Bande (entsprechend $|g_1| = 3.3$) und ein sigmoides Signal (entsprechend $|g_2| = 7.0$) auf. Angesichts der Auswahlregel $\Delta M_J = \pm 1$ für das Auftreten eines EPR-Signals und der gefundenen Werte der spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren ist es naheliegend, einen KF-Grundzustand zu postulieren, der große Anteile an $M_J = \pm 1/2$, $\pm 13/2$ und $\mp 11/2$ enthält. Diese Annahme wird durch vorläufige KF-Rechnungen unter Verwendung des KF-Parametersatzes von $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ und den Parametern des freien Ions von $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (vide infra) sowie durch die beobachteten μ_{eff}^2 -Werte von **1** im Tieftemperaturbereich (vgl. Abb. 1) bestätigt.

3.2. Interpretation der physikalisch-chemischen Messungen

Die Einsetzung der vorläufigen KF-Parameter von $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [5] und der Parameter des freien Ions von $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [1] (s. Tabelle 2) in die Energiematrix des f^1 -Systems Er^{3+} und deren anschließende Diagonalisierung ergibt tatsächlich einen KF-Grundzustand der oben angegebenen Zusammensetzung, jedoch sind die berechneten KF-Aufspaltungen der einzelnen Multipletts erheblich größer als die beobachteten. Die anschließende Halbierung der KF-Parameter von $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ führt dagegen zu Eigenwerten, die mit den experimentellen Energien vergleichbar sind. Die Parameter eines empirischen Hamilton-Operators [8,9] wurden den gefundenen Energien der somit rein rechnerisch identifizierten KF-Zustände angepaßt. Um die Zahl der offenen Parameter zu reduzieren, wurden diverse weniger bedeutsame Parameter des freien Ions von $\text{LaCl}_3:\text{Er}^{3+}$ übernommen (vgl. Tabelle 2) [10], die restlichen Parameter wurden frei variiert. Im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimale Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten KF-Aufspaltungsmuster (vgl. Tabelle 1) wurde bei Verwendung des in Tabelle 2 angegebenen Parametersatzes erzielt. Bei 46 Zuordnungen beträgt die reduzierte r.m.s.-Abweichung 31 cm^{-1} .

Auf der Grundlage der Wellenfunktion des KF-Grundzustands errechnen sich die spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren g_{\parallel} und g_{\perp} zu -3.4 und 6.8 . Offenbar ist g_{\parallel} mit dem experimentell ermittelten $|g_1| = 3.3$ und g_{\perp} mit $|g_2| = 7.0$ zu korrelieren.

Unter Verwendung der berechneten Wellenfunktionen und Eigenwerte wurde die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff}^2 mit Hilfe der van-Vleck-Beziehung berechnet. Berücksichtigt man etwaige Kovalenzeffekte durch einen Orbitalreduktionsfaktor k [11], so wird optimale Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten erzielt, falls $k = 0.985$ gesetzt wird (vgl. Abb. 1).

4. Diskussion und Schlußfolgerungen

Der Parameter

$$N_v/\sqrt{4\pi} = \sum_{k,q} \sqrt{\frac{(B_q^k)^2}{2k+1}}$$

wird als ein Maß für die von den Liganden verursachte Feldstärke betrachtet [12]. Die Einsetzung der bei **1** gefundenen KF-Parameter B_q^k in diese Beziehung führt zu $N_v/\sqrt{4\pi} = 792 \text{ cm}^{-1}$. In Tabelle 2 wird dieser Wert mit denen von $\text{Cp}_3\text{Sm}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ verglichen. Offenbar ist die vom Cp-Liganden hervorgerufene Feldstärke bei Elementen der zweiten Halbserie der Lanthaniden deutlich kleiner als bei Elementen der ersten Halbserie. Dagegen sind die von den f-Elektronen 'wahrgenommenen' summarischen Ligandenfeldstärken von **1** und $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ vergleichbar (vgl. Tabelle 2).

Verlässliche Parameter des freien Ions sind für Er^{3+} nicht bekannt, so daß die numerischen Werte nephelauxetischer und relativistischer nephelauxetischer Parameter nicht bestimmt werden können. Der Tabelle 2 ist jedoch zu entnehmen, daß sowohl der Slater-Parameter F^2 als auch der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ζ_{4f} bei **1** kleiner ist als bei $\text{Er}[\text{HC}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, was auf eine größere Kovalenz bei **1** hinweist.

Mit der Kenntnis der KF-Parameter von **1** sollten nicht nur die bereits bestimmten optischen, magnetochemischen und EPR-spektroskopischen Eigenschaften weiterer $\text{Cp}_3\text{Er}\cdot\text{B}$ -Addukte, sondern möglicherweise auch von anderen Ln-Elementen der zweiten Halbserie interpretierbar sein.

Anerkennung

H.-D.A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Sachbeihilfen. This work was supported in part by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US Department of Energy under contract no. DE-ACO3-765F00098.

Literatur

- [1] H. Reddmann, C. Guttenberger, H.-D. Amberger, J. Organomet. Chem., in press.
- [2] H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, Chem. Rev. 95 (1995) 865 und dort angegebene Literaturzitate.
- [3] H.-D. Amberger, H. Schultze, N.M. Edelstein, Spectrochim. Acta A 42 (1986) 657 und dort angegebene Literaturzitate.
- [4] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, J. Organomet. Chem. 411 (1991) 331 und dort angegebene Literaturzitate.
- [5] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, J. Alloys Comp. 180 (1992) 337 und dort angegebene Literaturzitate.
- [6] H.-D. Amberger, H. Schulz, H. Reddmann, S. Jank, N.M. Edelstein, C. Qian, B. Wang, Spectrochim. Acta Part A 52 (1996) 429 und dort angegebene Literaturzitate.
- [7] E.O. Fischer, H. Fischer, J. Organomet. Chem. 6 (1966) 141.
- [8] W.T. Carnall, J.V. Beitz, H. Crosswhite, K. Rajnak, J.B. Mann, in: S.P. Sinha (Ed.), Systematics and Properties of the Lanthanides, Reidel, Dordrecht, 1982, p. 389.
- [9] B.G. Wybourne, in: Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wiley, New York, 1965, p. 164.
- [10] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , ANL Report, 1977 unveröffentlicht.
- [11] K.W.H. Stevens, Proc. R. Soc. (London) A219 (1954) 542.
- [12] F. Auzel, O.L. Malta, J. Phys. (Paris) 44 (1983) 201.