

Spin-Bahn-Wechselwirkung und Jahn-Teller-Effekt. Analyse der ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ -Schwingungsprogression bei Crha_6J_3 *

H. J. SCHENK und W. H. E. SCHWARZ

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn,
Wegeler Straße 12, D-5300 Bonn, Deutschland

Eingegangen am 30. August 1971

Spin-Orbit Interaction and Jahn-Teller-Effect. Analysis of the ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ -Vibrational Progression of Crha_6J_3

Der ${}^4A_2 - {}^2E$ -transition of CrUr_6I_3 -single crystals has been measured in absorption with high resolution. Furthermore vibronic spectra have theoretically been calculated under the combined effect of spin-orbit coupling and Teller distortion. Comparison of these results with the experimental spectrum allows the assignment of the band system.

Der ${}^4A_2 - {}^2E$ -Übergang in Crha_6J_3 -Einkristallen wurde mit hoher Auflösung in Absorption gemessen. Weiterhin wurden vibronische Spektren unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Teller-Verzerrung theoretisch berechnet. Ein Vergleich des experimentellen Spektrums mit diesen Resultaten ermöglicht eine Zuordnung des Liniensystems.

Mesure haute résolution de l'absorption correspondant à la transition ${}^4A_2 - {}^2E$ dans des monocristaux de CrUr_6I_3 . Par ailleurs on a calculé théoriquement les spectres vibroniques obtenus sous l'effet combiné du couplage spin-orbite et de la distorsion de Teller. La comparaison de ces résultats avec le spectre expérimental permet l'attribution du système de bandes.

1. Einleitung

Struktur und Spektrum komplex gebundener d^3 -Cr(III)-Ionen auf trigonal verzerrten Oktaederplätzen sind sowohl theoretisch wie experimentell intensiv untersucht worden (z. B. [1–7]). Neben oxidischen Verbindungen haben speziell Hexa-Harnstoff-Derivate Interesse gefunden, da von ihnen besonders gute Einkristalle präparativ zugänglich sind und die Spektren fast ausschließlich von lokalen Anregungen herrühren.

Von dem von uns untersuchten $[\text{Crha}_6]\text{J}_3$ der Makrosymmetrie D_{3d} kann angenommen werden [5], daß das Chrom auf Plätzen der Symmetrie D_3 sitzt, wobei die entsprechende C_3 -Achse der Kristallachse parallel ist. Die tiefsten Niveaus des Cr^{3+} im Ligandenfeld, die bei unserer Diskussion eine Rolle spielen werden, liegen wie in Fig. 1. Nach Lit. [1] und [7] sind die Parameter $D \cdot q = 1660 \text{ cm}^{-1}$, $v = 1400 \text{ cm}^{-1}$, $v' = 200 \text{ cm}^{-1}$, $B = 625 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ($4,2^\circ \text{ K}$).

* Dem Andenken an Herrn Prof. Dr. K. H. Hansen gewidmet.

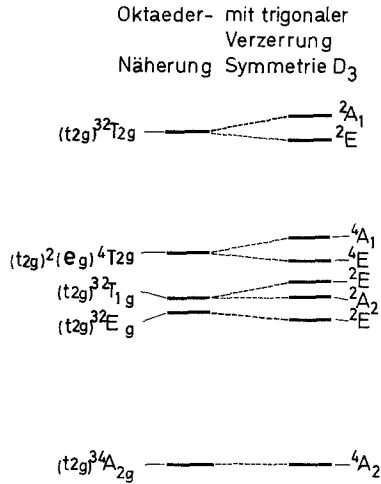


Fig. 1. Schematisches Niveau-Schema vom d^3 - Cr^{3+} -Ion im oktaedrisch-trigonalen Ligandenfeld

Während die Übergänge vom $4A_2$ -Grundzustand, der mit ziemlicher Sicherheit praktisch nicht Spin-aufgespalten ist (s. u.), zu den höheren Quartett-Zuständen breite strukturierte Banden liefern, in die die höheren Quartett-Dublett-Übergänge eingebettet sind, gibt der bei 14 kK liegende erste angeregte $2E$ -Zustand Anlaß zu einem zwar schwachen, aber gut auflösbaren und interpretierbaren Bandensystem.

In Kap. 2 teilen wir unsere neuen absorptionspektrometrischen Ergebnisse mit. In Kap. 3 berechnen wir modellmäßig vibronische Spektren unter kombinierter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und Jahn-Teller-Effekt. In Kap. 4 nutzen wir diese Resultate aus, um das experimentelle Spektrum zu signieren und Angaben über Spin-Bahn-Wechselwirkung und Jahn-Teller-Stabilisierung im $t^3 - 2E$ -Zustand zu machen.

2. Das $Cr_{60}J_3$ -Absorptionsspektrum unterhalb 14650 K

Details über die Präparation der $Cr_{60}J_3$ -Einkristalle und die spektroskopische Technik finden sich in Lit. [4, 6, 7]. Das am besten aufgelöste Spektrum (mit unpolarisiertem Licht bei Helium-Temperatur) ist in Fig. 2 abgebildet. Die Intensitätsverhältnisse bei Durchstrahlung einer parallel zur C_3 -Achse geschnittenen Kristallplatte mit polarisiertem Licht bei Stickstoff- und Helium-Temperatur entnimmt man der Tab. 1. Zu höheren Energien schließt sich ein sehr stark ansteigendes strukturiertes Spektrum an, das wir auf den Franck-Condon-verschobenen $4A_{2g} - 4T_{2g}$ sowie den $4A_{2g} - 2T_{1g}$ -Übergang zurückführen [7], vgl. auch [5].

Mit Ausnahme der Linie C (und der außerordentlich schwachen Linie D) lassen sich alle Peaks in zwei genau um 65 cm^{-1} gegeneinander verschobene Progressionen anordnen. Beide Progressionen lassen sich genauer als auf $\pm 1\text{ cm}^{-1}$

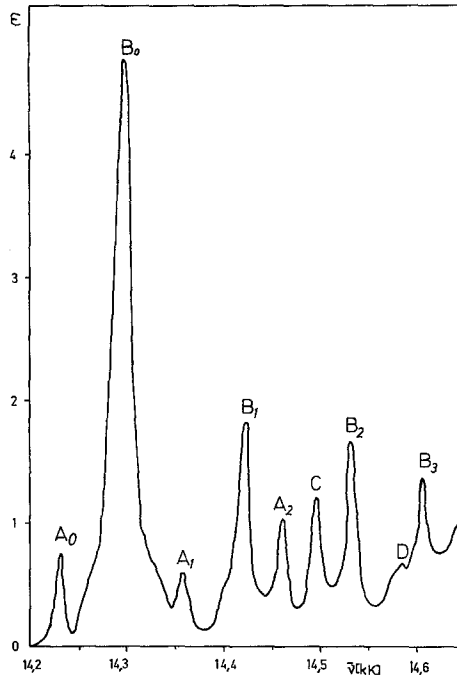


Fig. 2. Unpolarisiertes Absorptionsspektrum von $[\text{Crha}_6]\text{J}_3$ bei der Temperatur des flüssigen Heliums im Energiebereich unter 14,65 kK

Tabelle 1. Polarisierte Absorptionsspektren unterhalb 14,65 kK einer parallel zur C_3 -Achse geschnittenen Kristallplatte von $[\text{Crha}_6]\text{J}_3$ bei den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und Heliums. Dekadische Extinktionskoeffizienten der Peaks in $[10^3 \cdot \text{cm}^2/\text{Mol}]$

$\bar{\nu}$ [K]	N ₂ -Temp.		He-Temp.		Zuordnung
	π	σ	π	σ	
14230	2,20	2,69	0,44	0,48	A0 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E_{1/2}$
14295	6,50	2,60	5,08	2,23	B0 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E_{3/2}$
14357	~0,7	~0,4	0,58	0,31	A1 $A0 + \omega$
14422	2,92	1,32	1,46	0,88	B1 $B0 + \omega$
14461	1,68	~0,6	1,04	0,40	A2 $A0 + 2 \times \omega$
14496	1,42	0,97	1,06	0,66	C ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 (v=0)$
14526	1,54	1,42	1,36	1,32	B2 $B0 + 2 \times \omega$
14573	~0,2	~0,1	~0,2	~0,1	D
14603	1,63	1,19	1,36	1,11	B3 $B0 + 3 \times \omega$

durch die Formel

$$139 \cdot v - 12 \cdot v^2 [\text{cm}^{-1}] \quad v=0, 1, 2, 3$$

reproduzieren. In diesem Zusammenhang erwähnen wir, daß unsere Kristalle im IR bei 60, 127 und 180 cm^{-1} absorbieren, wobei es sich um lokalisierte (t_{2g})³Cr-Liganden-Schwingungen vom Typ a_2 oder e handeln dürfte. Die 127 K-Linie

entspricht übrigens bei einer reduzierten Masse von 50 einer Kraftkonstanten von $\frac{1 \text{ m dyn}}{2 \text{ \AA}}$.

Die Intensität der Linien nimmt, grob gesprochen, mit steigendem ν ab, wobei allerdings die Linien mit ungeradem ν jeweils etwas schwächer sind. Weiterhin ist die π -Absorption insgesamt etwas stärker als die σ -Absorption. Abgesehen von einer beträchtlichen Linienverschärfung fällt bei Temperaturabnahme im wesentlichen die Intensitätsabnahme der A0-Linie auf.

3. Vibronische Niveaus bei Spin-Bahn-Wechselwirkung und Jahn-Teller-Effekt

Wir wollen nun zunächst mit Hilfe des „linearen Modells für nicht-adiabatische Phänomene“ [8] die vibronischen Niveaus eines trigonalen 2E -Elektronenzustandes berechnen. Hier sind vornehmlich Anregungen von e -Schwingungen von Interesse, da sie Anlaß für den dynamischen Teller-Effekt sind [9].

Wir machen also den Ansatz

$$H\Psi = [T_{X,Y} + h_{el}(X, Y)] \cdot \Psi = E\Psi. \quad (1)$$

$T_{X,Y} = -\frac{1}{2}(D_X^2 + D_Y^2)$ ist die kinetische Energie in der entarteten Schwingung mit den beiden Koordinaten X, Y . h_{el} , h_{el}^0 seien der elektronische Born-Oppenheimer-Hamiltonoperator mit bzw. ohne Spin-Bahn-Operator;

$$h_{el}^0 \psi_{\pm}^0 = \varepsilon_{\pm}^0 \psi_{\pm}^0. \quad (2)$$

ψ_{\pm}^0 sind die beiden – in trigonaler Symmetrie ($X = Y = 0$) entarteten – adiabatischen elektronischen Eigenfunktionen. Mit

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2}, \quad \text{tg} \phi = Y/X \quad (3)$$

läßt sich aus Symmetriegründen

$$\begin{aligned} \psi_+^0 &= \cos \phi/2 \cdot \psi_1 - \sin \phi/2 \cdot \psi_2 \\ \psi_-^0 &= \sin \phi/2 \cdot \psi_1 + \cos \phi/2 \cdot \psi_2 \end{aligned} \quad (4)$$

schreiben, wobei wir in guter Näherung die reellen, orthonormierten *diabatischen* Funktionen $\psi_{1,2}$ als von R, ϕ unabhängig annehmen können. Weiterhin nehmen wir für die elektronische Energie die harmonische Näherung an:

$$\langle \psi_{\pm}^0 | h_{el}^0 | \psi_{\pm}^0 \rangle = k/2(R \pm R_0)^2. \quad (5)$$

Eine Spin-Bahn-Wechselwirkung macht sich in erster Näherung nur durch ein Nichtdiagonalelement in der Hamiltonmatrix auf adiabatischer Basis bemerkbar. In dieser reellen Basis kann das Matrixelement weiterhin mit guter Näherung als rein imaginäre Konstante angenommen werden:

$$\langle \psi_+ | h_{el} | \psi_- \rangle = iA. \quad (6)$$

Die adiabatischen Potentialkurven ergeben sich dann zu

$$\varepsilon_{\pm} = k/2(R^2 + R_0^2) \pm \sqrt{(kR_0R)^2 + A^2}. \quad (7)$$

Für die weitere Rechnung geeigneter ist die komplexe diabatische Basis

$$\psi_{1,2}^k = 1/\sqrt{2}(\psi_1 \pm i\psi_2), \quad (8)$$

die den Spinhamiltonoperator h_{el} im Symmetriepunkt $R=0$ diagonalisiert:

$$[h_{el}] = \begin{pmatrix} k/2(R^2 + R_0^2) - A & kR_0 \operatorname{Re}^{i\phi} \\ kR_0 \operatorname{Re}^{-i\phi} & k/2(R^2 + R_0^2) + A \end{pmatrix}. \quad (9)$$

In Zweizustandsnäherung stellen wir die Gesamtwellenfunktion dar als

$$\Psi = \psi_1^k \cdot \chi_1(R, \phi) + \psi_2^k \cdot \chi_2(R, \phi), \quad (10)$$

was auf

$$(T + (k/2)(R^2 + R_0^2) \mp A - E) \cdot \chi_{1,2} + kR_0 \operatorname{Re}^{\pm i\phi} \cdot \chi_{2,1} = 0 \quad (11)$$

führt. Dies gekoppelte Gleichungssystem wurde in der Basis der Eigenfunktionen des zweidimensionalen Oszillators numerisch gelöst. Die Integrale über die verallgemeinerten Laguerre-Funktionen wurden Lit. [10] entnommen.

In Fig. 3 sind vibronische Energieniveaus in Abhängigkeit von Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter $\lambda = A/\omega$ und Jahn-Teller-Parameter $q = \sqrt{(k/\omega)} \cdot R_0$ graphisch dargestellt ($\omega = \sqrt{k/\mu}$ ist die harmonische Kreisfrequenz). Und zwar wurden nur diejenigen Niveaus eingetragen, zu denen ein Übergang von einem senkrecht darunterliegenden schwingungslosen A -Zustand möglich ist (vgl. Longuet-Higgins *et al.*, Lit. [11]). Als Energie-Nullpunkt ist jeweils der tiefste vibronische Zustand gewählt. Dessen Stabilisierung durch Jahn-Teller-Effekt und Spin-Bahn-Wechselwirkung wird durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben (die elektronische Jahn-Teller-Stabilisierung ohne Spin-Bahn-Effekt ist $(k/2)R_0^2 = (\omega/2)q^2$).

Man erkennt das sehr komplexe Wechselspiel beider Effekte gegeneinander. Wenn sie von vergleichbarer Größenordnung sind, ist das Spektrum sehr kompliziert und das Bild der adiabatischen Potentialkurven völlig unbrauchbar. Ist dagegen einer der beiden Effekte der wesentlich größere, wird der Einfluß des anderen praktisch gänzlich unterdrückt, und man erhält wieder ein harmonisches Niveauschema.

In Fig. 4 sind die Intensitätsverhältnisse (d. h. Franck-Condon-Faktoren) für die $A(v=0) \rightarrow E(v)$ -Übergänge dargestellt. Die Resultate für verschwindende Spin-Bahn-Kopplung entsprechen denen von Longuet-Higgins [11]. Die elektronischen Übergangsmomente zu den beiden Komponenten des 2E -Terms, die als Faktoren in die Absorptionsintensitäten eingehen, sind durch Strichelung bzw. ausgezogene Linien unterschieden.

Die für den reinen Jahn-Teller-Effekt bekannten Intensitätsverhältnisse [9, 11] werden durch die Spin-Bahn-Kopplung folgendermaßen modifiziert: Die aus dem unteren der beiden 2E -Kramers-Dubletts hervorgehenden vibronischen Niveaus gewinnen Intensität für den $0-0$ -Übergang; bei der anderen Progression verstärken sich kürzerwellige Übergänge. Bei überwiegender Spin-Bahn-Kopplung bleiben schließlich nur noch zwei Linien übrig, die als $0-0$ -Übergänge zu den beiden elektronischen Spin-Zuständen bei unterdrücktem Jahn-Teller-Effekt zu deuten sind.

Diese qualitativen Aussagen treffen auch noch für mäßig abgeänderte Modelle zu: Spin-Bahn-Parameter mit reellem bzw. mit R^2 -abhängigem Anteil, anharmonischer Term in der Born-Oppenheimer-Energie, quadratischer Teller-Effekt (d. h. Teller-Renner-Effekt).

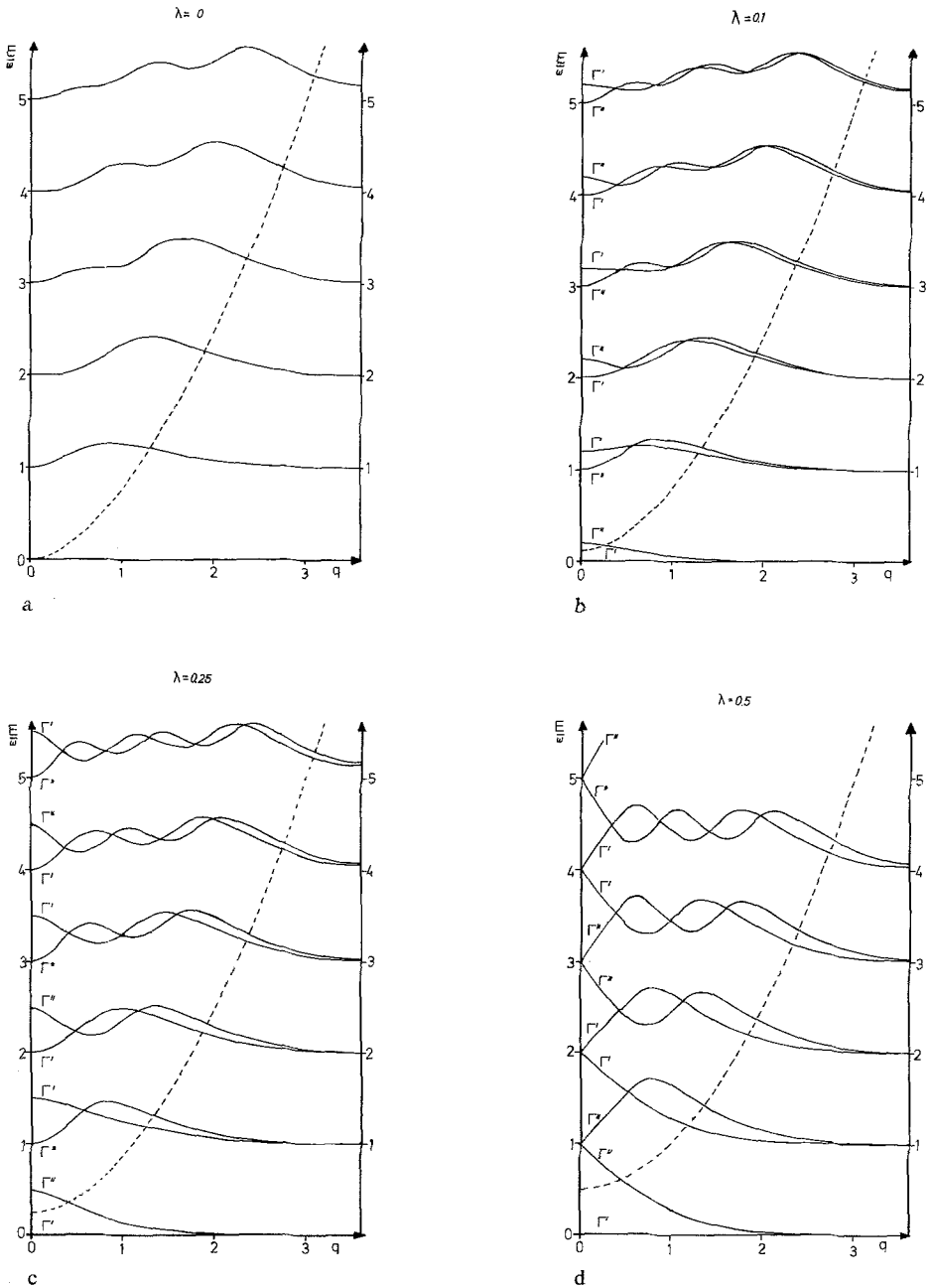


Fig. 3a—d

Fig. 3a-f. Vibronische Energieniveaus eines e -schwingungsangeregten (mit $m=0$ -Anteil) elektronischen trigonalen 2E -Terms in Abhängigkeit vom Jahn-Teller-Parameter q für verschiedene Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Parameter λ (ausgezogene Kurven, Energienullpunkt im untersten Zustand; dessen Stabilisierung wird durch die gestrichelte Linie beschrieben)

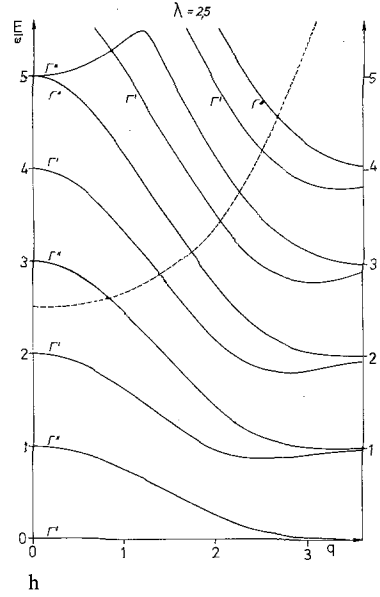
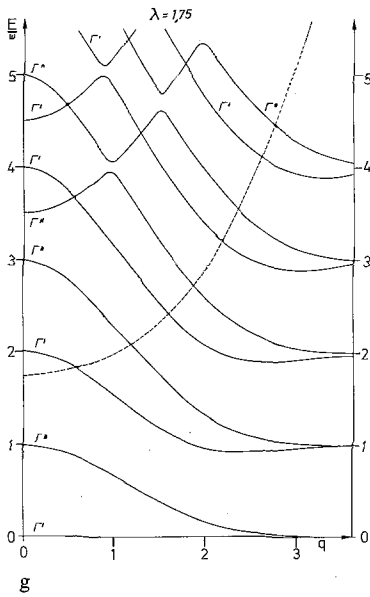
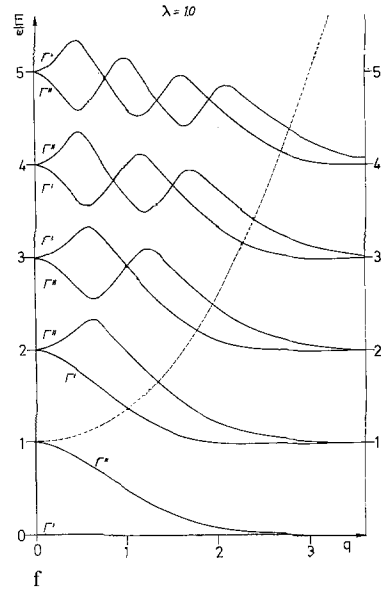
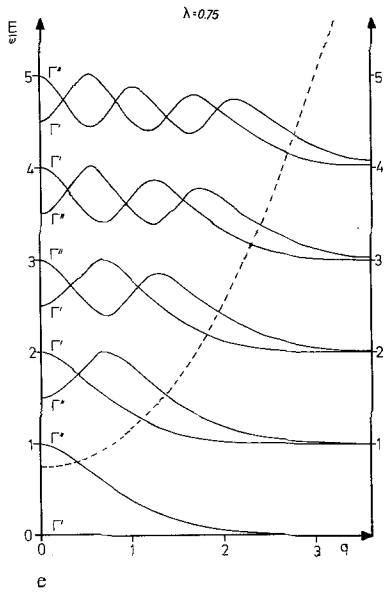


Fig. 3e-f

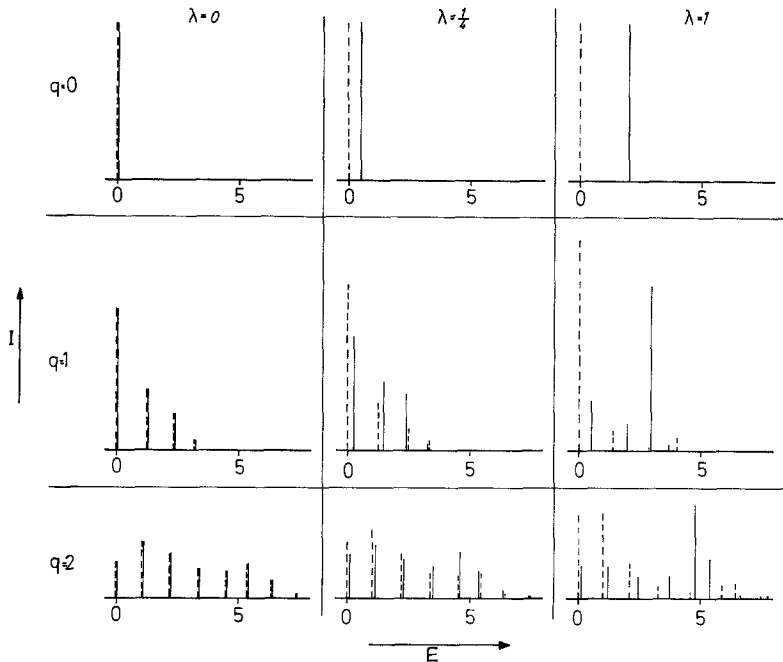


Fig. 4. Spektrum und Franck-Condon-Faktoren für den $A(v=0) \rightarrow {}^2E$ -Übergang bei verschiedener Spin-Bahn-Kopplung λ und Jahn-Teller-Parameter q . Intensitäten, in die das elektronische Übergangsmoment zum unteren bzw. oberen Spin-Zustand eingeht, sind gestrichelt bzw. ausgezogen

4. Diskussion

Die für die beiden Banden A0, B0 vorgeschlagene Zuordnung als 0-0-Übergänge zu den beiden Kramers-Dublett-Komponenten ${}^2E_{1/2}(E)$ und ${}^2E_{3/2}(2A)$ wird durch das Auftreten dieser Linien im Lumineszenzspektrum (bei 14229 bzw. 14299 K), deren Intensitäten-Temperaturabhängigkeit sowie ihrer Isotopie-Unabhängigkeit gestützt [12]. Weiterhin ist nach Sugano und Tanabe [2] die ${}^2E_{1/2} - {}^2E_{3/2}$ -Aufspaltung ein Effekt zweiter Ordnung, der näherungsweise durch

$$\Delta E = \frac{4}{3} \frac{v \cdot \zeta}{E({}^2T_{2g}) - E({}^2E_g)}$$

gegeben ist. Setzt man hier für ζ den um 16% verkleinerten Wert des freien Ions ($\zeta = 275 \text{ cm}^{-1}$) ein sowie die gemessene Termdifferenz $E({}^2T_{2g}) - E({}^2E_g)$ von 6700 cm^{-1} [7], gelangt man gerade zu $\Delta E = 65 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität des ${}^4A_2 - {}^2E$ -Übergangs stammt vornehmlich vom ${}^4A_2 - {}^4T_2$ -Übergang [2], welcher stark π -bevorzugt ist [7], was der hier gemessenen stärkeren π -Adsorption entspricht. Weiterhin sollten nach Sugano und Tanabe [2] der ${}^4A_2 - {}^2E_{3/2}$ -Übergang im π -Spektrum der dreimal intensivere sein, während im σ -Spektrum der ${}^4A - {}^2E_{1/2}$ -Übergang etwas bevorzugt sein sollte, wie es bei N_2 -Temperatur tatsächlich der Fall ist. Warum bei Abkühlung auf Heliumtemperatur die A0-Bande danach um etwa den Faktor 5 zu schwach wird, können wir nicht erklären. Für eine Sättigung des ${}^2E_{1/2}$ -Niveaus jedenfalls reicht die eingestrahlte Intensität nicht aus. Des-

gleichen scheidet als Erklärung eine thermische Besetzungsstatistik der Spaltterme des 4A -Grundzustands aus. Die Nullfeldaufspaltung müßte dann nämlich größenordnungsmäßig 10 K betragen und sollte sich im Spektrum bemerkbar machen, was aber nicht der Fall ist.

Da die übrigen Linien der beiden Progressionen ebenfalls genau den Abstand 65 cm^{-1} haben, kann nur gefolgert werden, daß entweder die Schwingung vom a_2 -Typ ist, oder von einem e -Typ, der nur minimale Jahn-Teller-Stabilisierung ermöglicht (nach Fig. 3c müßte $\Delta E_{J.T.} < 1\text{ cm}^{-1}$ sein). Zu denken wäre etwa an die Knickschwingung des quasilinearen $ha_3\text{-Cr-ha}_3$ -Systems, welche nur zu einem 2D -Renner-Effekt Anlaß geben könnte. Da alle Peaks sehr scharf und nicht aufgespalten sind, ist der Zuordnung a_2 der Vorzug zu geben. Außerdem kann daraus gefolgert werden, daß die Nullfeld-Aufspaltung des Grundzustandes unter 1 cm^{-1} liegt. Die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden – insbesondere, daß auf die $v = \text{ungerade}$ -Linien etwa 30% der Intensität entfallen – ist qualitativ verständlich bei Berücksichtigung der starken Anharmonizität (die auch von anderer Seite her bekannt ist [12]), einer leichten Dehnung im angeregten Zustand und nichtadiabatischer Kopplungen.

Die C-Linie bei $14230 + 266\text{ cm}^{-1}$ entspricht vermutlich dem $^4A_2 - ^4E(^4T_{2g})_0 - 0$ -Übergang, der nach Hansen und Vierke [13] 264 cm^{-1} über der A0-Linie liegen sollte. Hinweise auf eine Ion-Ion-Wechselwirkung konnten wir nicht finden.

Wir danken für die auf der IBM 7090 der GMD Bonn bereitgestellte Rechenzeit sowie der DFG für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Literatur

1. Tanabe, Y., Sugano, S.: J. physic. Soc. Japan **9**, 753, 766 (1954).
2. Sugano, S., Tanabe, Y.: J. physic. Soc. Japan **13**, 880 (1958).
3. Macfarlane, R. M.: J. chem. Physics **39**, 3118 (1963).
4. Schenk, H. J.: Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1968).
5. Dingle, R.: J. chem. Physics **50**, 1952 (1969).
6. Schenk, H. J.: Dissertation, Universität Bonn (1971).
7. Hansen, K. H., Schenk, H. J.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **24**, 207 (1972).
8. Nikitin, E. E.: in Chemische Elementarprozesse, p. 43. Ed. by H. Hartmann. Berlin: Springer 1968.
9. Herzberg, G.: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Princeton: Van Nostrand 1966.
10. Schrödinger, E.: Ann. Physik **80**, 483 (1926).
Kemble, E. C.: The Fundamental Principles of Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill 1937.
11. Longuet-Higgins, H. C., Öpik, U., Pryce, M. H. L., Sack, R. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **244 A**, 1 (1958).
12. Hansen, K. H., Koglin, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **24**, 216 (1972).
13. — Vierke, G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 272 (1966).

Dr. W. H. Eugen Schwarz
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Universität
D-5300 Bonn, Wegeler Str. 12
Deutschland