

# Zur Elektronenstruktur von metallorganischen Komplexen der *f*-Elemente

## I. Uranocen

H.-D. Amberger und R. D. Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

B. Kanellakopulos

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Received August 2, 1974

### *The Electronic Structure of Organometallic Complexes Involving *f*-Electrons*

#### *I. Uranocene*

The temperature dependence of the magnetic susceptibility of Uranocene ((C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>U(IV)) between 1.25 and 298 K has been measured for the first time and the results correlated with a systematic study of the crystal field splitting. Independent estimates of the three crystal field parameters  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  and  $B_6^0$  were obtained by adopting the purely electrostatic approach, the angular-overlap-model and the MHW-MO-method. Subsequently the crystal field splitting pattern was calculated by a simultaneous diagonalisation of the complete  $f^2$ -matrix.

Assuming rigorous  $D_{8h}$ -crystal field symmetry, a crystal field splitting pattern involving a singlet ground state and a low lying first excited doublet state ( $\Delta E = 17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|\Delta J_z| = 1$ ) gives the best agreement with both the MO-results and the experimental findings. The experimental  $1/\chi$ -vs- $T$ -curve is reproduced to a good approximation by a calculation employing the optimal parameter set:  $B_2^0 = -5610$ ,  $B_4^0 = -1426$ ,  $B_6^0 = -730 \text{ cm}^{-1}$ .

A crystal field of slightly lowered symmetry having a significantly split doublet ground state and hence positive  $B_2^0$ -values cannot be completely ruled out.

*Key word:* Uranocene, susceptibility, crystal field splitting pattern, and electronic structure of ~

## 1. Einführung und Problemstellung

Das in den letzten Jahren besonders aufgelebte Interesse an metallorganischen Verbindungen der Lanthanoiden- und Actinoidenelemente [1, 2] ist nicht zuletzt auf die 1968 geglückte Synthese des Sandwich-Komplexes Dicyclooctatetraenyl-uran(IV) =  $(\text{h}^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U(IV)}$  [3] (bzw. „Uranocen“ =  $\text{U(COT)}_2$ ) zurückzuführen. Die Darstellung dieses Komplexes regte eine Fülle weiterer Arbeiten an, welche die Aufklärung der chemischen Eigenschaften, der Molekül- und Elektronenstrukturen der *f*-Elektronen-Metallorganyle zum Ziele hatten. Während inzwischen das rein chemische Verhalten von Uranocen und seinen Actinoiden-Homologen näher bekannt ist [4, 5], und die Frage nach der geo-

metrischen Struktur der Actinoiden-Metallocene durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von  $U(COT)_2$  [6, 7] und  $Th(COT)_2$  [7] beantwortet worden ist (im Kristallverband liegt eine monokline Elementarzelle vor, die zwei Sandwich-Moleküle der Punktsymmetrie  $D_{8h}$  umfaßt), erscheint uns die Frage nach der Elektronenstruktur dieser Verbindungsklasse auch heute noch nicht endgültig gelöst. Die spekulativen Annahmen über die mögliche Beteiligung der  $5f$ -Funktionen an der Bindung zwischen dem Zentralion und den COT-Liganden reichen von der Hypothese äußerst schwacher, rein elektrostatischen Wechselwirkungen [8] (die zu einer Totalaufspaltung des Ionen-Grundzustandes  $^3H_4$  von nur  $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$  führen), bis zum Postulat von signifikanten Überlappungen zwischen den Orbitalen  $f_{xyz}$  bzw.  $f_{z(x^2-y^2)}$  des Zentralions und entsprechenden Liganden-Linearcombinationen der Symmetrie  $e_{2u}$  [3, 4].

Einen rein empirischen Beitrag zu den Bindungsvorstellungen lieferte der Befund, daß  $U(COT)_2$  im Vergleich zu  $Th(COT)_2$  eine erhöhte Hydrolysestabilität aufweist, was nach Avdeef *et al.* [7] möglicherweise auf stabilisierende Rückbindungseffekte der  $5f$ -Elektronen zurückzuführen ist. Eine Bestätigung dieser Annahme sahen Karraker *et al.* [9] vor allem in der hohen positiven Isomerieverschiebung des Zentralions im  $^{237}\text{Np}$ -Mößbauer-Spektrum von  $\text{Np}(COT)_2$  (ca.  $2,5\text{ cm/sec}$  gegenüber  $\text{Np}^{4+}$  in  $\text{NpO}_2$ ). Dieser Befund deutet darauf hin, daß eine ungewöhnlich starke Abschirmung des  $6s$ -Orbitals aufgrund kovalenter Beiträge der Liganden vorliegen dürfte.

Die von Edelstein *et al.* [10] und Streitwieser *et al.* [11] vorgenommenen Aufgliederungen der isotropen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen von Uranocen und  $1,3,5,7,1', 3', 5', 7'$ -Octamethyluranocen in die entsprechenden Pseudokontakt- und Kontaktanteile (die im Sinne merklicher Kovalenzbeziehungen zwischen  $5f$ - und Ligandenorbitalen interpretiert wurden) beruhten auf einer ersten Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität (=Sz) von polykristallinem  $U(COT)_2$  bei Temperaturen zwischen  $4,2$  und  $40\text{ K}$  [9]. Die damaligen Sz-Daten gaben zu einer Curie-Weiß-Geraden ( $\theta = -9,56^\circ$ ,  $C = 0,735$ )<sup>1</sup> Anlaß, die von Karraker *et al.* [9] so interpretiert wurde, daß ein energetisch ausreichend isolierter, durch die Quantenzahl  $J_z = \pm 4$  charakterisierter, magnetisch aktiver Grundzustand (=GZ) vorliegt. Akzeptiert man diesen Deutungsversuch, so sollte sich jedoch die Temperaturabhängigkeit der Sz – im Gegensatz zu den experimentellen Befunden – in guter Näherung durch eine Curie-Gerade beschreiben lassen [12]. Der vergleichsweise große Betrag der Weißschen Konstanten ( $\theta = -9,56^\circ$ ) legt demnach die Vermutung nahe, daß innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches mindestens zwei dicht aufeinanderfolgende Kristallfeld (=KF)-Niveaus merklich populiert sein sollten [12]. Die früheren Auswertungsversuche der  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnisse, die letztlich auf der Annahme:  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \gg 0$ ,  $\chi_{\perp} \approx 0$  basierten, entbehren somit ihrer gesicherten Grundlage.

Während der Durchführung unserer eigenen Arbeiten wurden die Ergebnisse von ersten MO-Rechnungen [13] sowie eine Neuvermessung der Sz von  $U(COT)_2$  im Bereich zwischen  $4$  und  $42\text{ K}$  [8] bekannt.

Unter dem Einfluß des Ligandenfeldes (charakterisiert durch die Aufspaltungsparameter  $A_2^0 \langle r^2 \rangle = 985,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_4^0 \langle r^4 \rangle = -829,6\text{ cm}^{-1}$  und  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ )

<sup>1</sup> Gemäß  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ , Dimension von C:  $\left[ \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{grad}}{\text{Mol}} \right]$ .

=493,2 cm<sup>-1</sup>) sollte nach Hayes *et al.* [13] der Ionen-Grundzustand <sup>3</sup>H<sub>4</sub> des sphärischen *f*<sup>2</sup>-Systems U<sup>4+</sup> eine Totalaufspaltung von ca. 1860 cm<sup>-1</sup> erfahren. Der KF-GZ sollte dabei durch die Quantenzahl  $J_z = \pm 3$  charakterisiert und ca. 1200 cm<sup>-1</sup> vom ersten angeregten Zustand (=AZ)  $|\pm 2\rangle$  separiert sein.

Das Ergebnis der zweiten von Karraker [8] bekanntgegebenen Bestimmung der Sz von U(COT)<sub>2</sub> bestätigte unsere Vermutung, daß innerhalb des Bereiches 4 < T < 42 K gemäß unserer Forderung tatsächlich zwei KF-Niveaus thermisch merklich populierte sind, da sich nach Karraker die Sz-Daten (in der 1/χ-gegen-T-Darstellung) in den Intervallen 4–10 K bzw. 10–42 K näherungsweise durch zwei Curie-Weiß-Geraden wiedergeben lassen. ( $\theta_{4-10} = -9,4^\circ$ ,  $C_{4-10} = 1,40$ ,  $\theta_{10-42} = -0,69^\circ$ ,  $C_{10-42} = 0,9$ ). Karraker [8] und Hayes *et al.* [13] führten diesen Befund auf die Wirkung eines monoklinen Störfeldes zurück (das dem eigentlichen Starkfeld der Symmetrie D<sub>8h</sub> überlagert ist), das nach Ansicht der Autoren in der Lage sein sollte, ein ursprünglich zweifach entartetes Nicht-Kramers-Paar  $|\pm J_z\rangle$  in zwei KF-Zustände aufzuspalten, deren Energieseparation ca. 6 cm<sup>-1</sup> beträgt. Nach Veranschaulichung der Sz-Daten in einem χT-gegen-T-Diagramm resultierte im Bereich 4 < T < 10 gleichfalls eine Gerade, deren Extrapolation für T → 0 einerseits die χT-Achse bei einem Wert von 0,14 schnitt [entsprechend einem quadrierten effektiven magnetischen Moment,  $\mu_{\text{eff}}^2$  von 1,12 (B.M.)<sup>2</sup>]<sup>2</sup>, andererseits bestimmten die Autoren aus der Steigung der Curie-Weiß-Geraden in demselben Temperaturbereich ein  $\mu_{\text{eff}}^2$  von ca. 11,1 (B.M.)<sup>2</sup>.

Diese ausgeprägten Widersprüche zwischen den beiden alternativen Auswertungen derselben Meßdaten könnten zwei denkbare Ursachen haben: entweder waren die Messungen noch nicht von der für theoretische Interpretationen notwendigen Qualität, oder die erhaltene 1/χ-gegen-T-Kurve entspricht bei extrem tiefen Temperaturen keinem Curie-Weiß-Gesetz, sondern mündet bei hinreichend tiefen Temperaturen in eine Horizontale ein, was auf das Vorliegen von temperaturunabhängigem Paramagnetismus (=TUP) hindeuten würde. Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen von TUP sahen wir auch in der für magnetisch aktive Grundzustände unrealistisch großen Weißschen Konstanten [14] ( $\theta_{4-10} = -9,4^\circ$ ).

Die oben beschriebenen Unstimmigkeiten bildeten den Anlaß für eine erneute Vermessung der paramagnetischen Sz von polykristallinen Uranocenproben im Bereich zwischen 1,25 und 298 K, bei der besonderer Wert auf eine möglichst dichte Folge der Meßpunkte im Intervall 1,25 K < T < 10 K, sowie auf eine Ausdehnung des Meßbereiches bis Raumtemperatur gelegt wurde.

## 2. Experimentelle Befunde

### 2.1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

Wie das 1/χ-gegen-T-Diagramm erkennen läßt, liegt bei den tiefsten Temperaturen (im Bereich zwischen 1,25 und 6 K) praktisch TUP vor. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Grundniveau magnetisch inaktiv ist, und daß zwischen dessen Eigenfunktionen und denen eines AZ Nichtdiagonalelemente (=NDE) hinsichtlich des Magnetfeldoperators  $\beta H(\hat{L} + 2\hat{S})$  auftreten. Der un-

<sup>2</sup> 1 B.M. entspricht  $1,1653 \cdot 10^{-29}$  Wb · m.

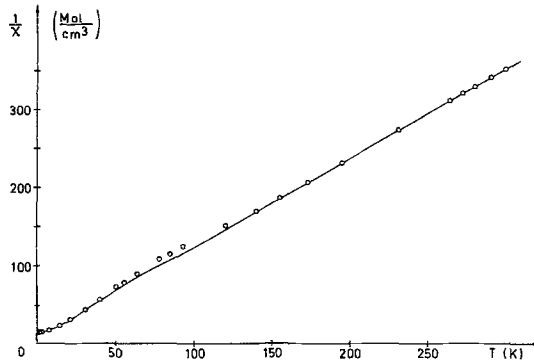


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität. (○ ○ ○: Meßpunkte; —: Ergebnis der „optimalen Anpassung“ für das KF-Aufspaltungsmuster A)

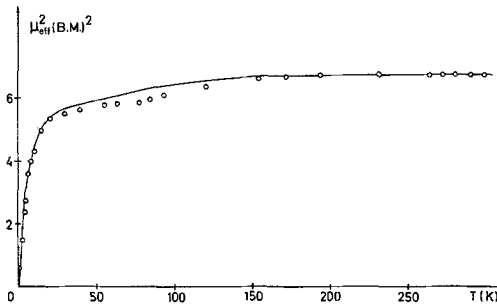


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$ . (○ ○ ○: Meßpunkte; —: Ergebnis der „optimalen Anpassung“ für das KF-Aufspaltungsmuster A)

gewöhnlich große Betrag des TUP von ca.  $0,075 \text{ (cm}^3 \text{ Mol}^{-1})$  läßt den Schluß zu, daß das dafür verantwortliche NDE groß, und die Energieseparation zwischen dem GZ und dem AZ vergleichsweise klein sein muß. Im  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Diagramm äußert sich die vorliegende Situation dadurch, daß die Meßpunkte im Bereich zwischen 1,25 und 6 K auf einer steilen Geraden liegen, deren Extrapolation für  $T \rightarrow 0$  exakt durch den Koordinatenursprung verläuft. Dieser steile, quasi-lineare Anstieg der Meßkurve kann nur so interpretiert werden, daß sich NDE hinsichtlich  $\hat{L} + 2\hat{S}$  zwischen Funktionen des GZ und des ersten AZ ergeben müssen. Bei Erhöhung der Temperatur über 10 K hinaus geht die Meßkurve im  $1/\chi$ -gegen- $T$ -Diagramm über ein hyperbelähnliches Zwischenstück (im Bereich zwischen 6 und 12 K) in eine Curie-Weiß-Gerade über (im Intervall zwischen 12 und 70 K nehmen  $\theta$  und  $C$  die Werte  $-2,9^\circ$  bzw.  $0,725$  an), aus deren Steigung sich ein maximales  $\mu_{\text{eff}}^2$  von ca.  $5,8 \text{ (B.M.)}^2$  errechnet. Die Ausbildung einer weiteren Curie-Weiß-Geraden ( $\theta = 3^\circ$ ,  $C = 0,85$ ) zwischen ca. 180 K und Raumtemperatur läßt den Schluß zu, daß ab ca. 180 K eine weitere Gruppe von KF-Niveaus thermisch merklich populiert ist. Die beginnende thermische Population dieser Gruppe äußert sich im  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Diagramm recht ungewöhnlich. Die Meßkurve steigt ab ca. 80 K stufenförmig an (innerhalb dieser „Stufe“ ist eine geringfügige Feldabhängigkeit der Sz zu verzeichnen) und mündet

bei ca. 180 K in eine Quasi-Horizontale ein, die sich bis Raumtemperatur fortsetzt.

Die Ergebnisse von Karrakers [8] zweiter Sz-Untersuchung an polykristallinen Uranocenproben im Bereich zwischen 4 und 42 K erwiesen sich – von geringfügigen Unterschieden abgesehen – mit unseren Meßdaten als identisch. Da die Deutungsversuche früherer Messungen nur anhand von  $1/\chi$ -gegen- $T$ -Darstellungen vorgenommen wurden (die insbesondere bei tiefen Temperaturen Änderungen im Sz-Verlauf nur unzureichend widerspiegeln), läßt sich die frühere irrtümliche Annahme von Curie-Weiß-Magnetismus [8, 9] bei den tiefsten Temperaturen erklären.

## 2.2. Interpretationsmöglichkeiten

Die erhaltenen Meßkurven sind mit dem Vorliegen dreier verschiedener KF-Aufspaltungsmuster  $A$ ,  $B_1$  und  $B_2$  vereinbar.

*Kristallfeldaufspaltungsmuster A:*

Im Fall  $A$  wird angenommen, daß die für den gefundenen Paramagnetismus verantwortlichen ungepaarten  $5f$ -Elektronen einem KF der strengen Symmetrie  $D_{8h}$  ausgesetzt sind. Die bei geradzahligen Elektronensystemen nach dem Jahn-Teller-Theorem [16] erwarteten Nullfeldaufspaltungen (bei entartetem KF-GZ) sollen sich somit in zusätzlichen Effekten äußern, die außerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit liegen.

Unter dieser Voraussetzung ist das magnetisch inaktive Grundniveau (vgl. Abschnitt 2.1.) eindeutig durch die Quantenzahl  $|J_z = 0\rangle$  charakterisiert. Der bei den tiefsten Temperaturen experimentell nachgewiesene starke TUP kann dann nur durch NDE des Typs  $\langle J_z | \hat{L} + 2\hat{S} | J_z \pm 1 \rangle$  zwischen dem GZ  $|0\rangle$  und dem ersten AZ  $|\pm 1\rangle$  erklärt werden. Aus der Steigung der ersten, bzw. der zweiten Curie-Weiß-Geraden errechnen sich maximale  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Werte von ca. 5,8 resp. 6,8 (B.M.)<sup>2</sup>. Um diesen Zuwachs an  $\mu_{\text{eff}}^2$  bei gleichzeitiger Zunahme des Gesamtentartungsgrades zu erzielen, sind in der Energiematrix hinsichtlich  $\hat{L} + 2\hat{S}$  entweder zusätzliche große Diagonalelemente, oder Diagonalelemente und weitere NDE erforderlich. Der zweite AZ könnte also durch  $|\pm 3\rangle$  oder  $|\pm 4\rangle$  (erste Möglichkeit), oder  $|\pm 2\rangle$  (zweite Möglichkeit) charakterisiert sein. Mit dem Vorliegen der Quasi-Horizontalen zwischen 180 K und Raumtemperatur ist jedoch eher die zweite Möglichkeit vereinbar, so daß uns die Sequenz

$$E(J_z = 0) < E(J_z = \pm 1) < E(J_z = \pm 2)$$

als die naheliegendere erscheint. Die Ausbildung der Quasi-Horizontalen deutet weiterhin an, daß die Zeeman-Wechselwirkungen zweiter Ordnung zwischen den Zuständen  $|\pm 2\rangle$  und  $|\pm 3\rangle$  nahezu vernachlässigbar sind, und somit die Energieseparation dieser beiden Niveaus sehr groß sein muß.

*Kristallfeld-Aufspaltungsmuster  $B_1$  und  $B_2$ :*

Dem Zustandekommen der Aufspaltungsmuster  $B_1$  und  $B_2$  sollen die folgenden Voraussetzungen zugrundeliegen:

Die ungepaarten  $5f$ -Elektronen sind sowohl einem starken KF der Symmetrie  $D_{8h}$ , als auch einem Zusatzfeld der Symmetrie  $C_2$  ausgesetzt, das Nullfeldaufspaltungen in der Größenordnung von ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  bewirkt.

Während der KF-Hamilton-Operator im Fall von  $D_{8h}$ -Symmetrie lediglich die drei KF-Parameter  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  und  $B_6^0$  ( $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle$ ) umfaßt, sind nach der Einbeziehung des  $C_2$ -Zusatzfeldes noch die weiteren Parameter  $B_2^2, B_2^{-2}, B_4^2, B_4^{-2}, B_4^4, B_4^{-4}, B_6^2, B_6^{-2}, B_6^4, B_6^{-4}, B_6^6$ , und  $B_6^{-6}$  zu berücksichtigen. Unter dem Einfluß dieser zusätzlichen Parameter spaltet das ursprünglich nicht-Kramers entartete Paar

$$\begin{aligned} | +J_z \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} | +J_z \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | -J_z \rangle \\ | -J_z \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} | +J_z \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} | -J_z \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

in zwei Komponenten auf, deren nur geringfügig modifizierte Eigenvektoren  $| +J_z' \rangle$  und  $| -J_z' \rangle$  um weitere Glieder mit  $| J_z^* \rangle$  erweitert werden, für die gilt:

$$| J_z^* \rangle = | J_z - 2n \rangle ; \quad n = 1, 2, 3, \dots ; \quad (J_z^*) > (-J_z).$$

Sowohl die Komponente  $| +J_z' \rangle$  als auch die Komponente  $| -J_z' \rangle$  ist für sich allein betrachtet magnetisch inaktiv, jedoch bestehen zwischen den beiden Funktionen NDE hinsichtlich  $\hat{L}_z + 2\hat{S}_z$ . Der beobachtete Sz-Wert im TUP-Bereich, bzw. die Steigung der Curie-Weiß-Geraden im Bereich zwischen 12 und 70 K (die einer nahezu erschöpfenden thermischen Population der beiden energetisch am tiefsten gelegenen KF-Eigenfunktionen  $| +J_z' \rangle$  und  $| -J_z' \rangle$  entspricht) lassen sich unter Verwendung von KF-Funktionen erster Ordnung am ehesten mit der Annahme:  $J_z(\text{ungestört}) = \pm 3$  korrelieren. Der geringfügige Zuwachs von  $\mu_{\text{eff}}^2$  zwischen  $70 < T < 180$  K läßt sich am ehesten dadurch erklären, daß innerhalb dieses Temperaturbereiches die Zustände  $| +2' \rangle$  und  $| -2' \rangle$  zusätzlich populiert werden (KF-Aufspaltungsmuster  $B_1$ ).

Während für den KF-GZ die Möglichkeit  $J_z(\text{ungestört}) = \pm 1$  bzw.  $\pm 2$  aufgrund der Steigung der ersten Curie-Weiß-Geraden auf alle Fälle ausgeschlossen werden kann, ist die Möglichkeit  $J_z(\text{ungestört}) = \pm 4$  unter der Annahme relativ großer KF-Parameter in Betracht zu ziehen. In einem solchen Fall wäre mit einer signifikanten Durchmischung von KF-Zuständen gleicher Symmetrie, jedoch unterschiedlicher Quantenzahl  $J$  zu rechnen. Eine derartige „ $J$ -Kopplung über das KF“ liefert häufig stark veränderte Eigenfunktionen (gegenüber denen erster Ordnung), die letztlich auch zu einer Reduktion der berechneten Sz-Werte führen können [15]. Unter diesen Voraussetzungen könnte der beobachtete TUP auch auf NDE zwischen den Eigenfunktionen  $| +4' \rangle$  und  $| -4' \rangle$ , und der Zuwachs von  $\mu_{\text{eff}}^2$  um ca. 1,0 (B.M.)<sup>2</sup> im Bereich  $70 < T < 180$  K auf eine stark zunehmende Population der Zustände  $| +3' \rangle$  und  $| -3' \rangle$  zurückzuführen sein (KF-Aufspaltungsmuster  $B_2$ ).

In beiden Aufspaltungsmustern vom Typ  $B$  deutet die Ausbildung der Quasi-Horizontalen für  $T > 180$  K (im  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Diagramm) darauf hin, daß hier die Zeeman-Wechselwirkungen zweiter Ordnung zwischen den bereits thermisch populierten Niveaus und den höheren Zuständen  $| +4' \rangle, | -4' \rangle, | +1' \rangle, | -1' \rangle (B_1)$  bzw.  $| +2' \rangle, | -2' \rangle (B_2)$  nahezu vernachlässigbar sind und daß somit deren Energieseparationen von den bereits populierten Zuständen sehr groß sein müssen.

## 2.3. Quantitative Anpassung der Meßkurven

KF-Aufspaltungsmuster *A*:

Ausgehend von der fundamentalen van Vleck-Beziehung [17] für die paramagnetische  $S_z$ , läßt sich die  $S_z$  von Uranocen als Funktion der Temperatur und verschiedener, teils durch die Annahme des KF-Aufspaltungsmusters *A* vorgegebener ( $G_i$ ), teils frei variabler Parameter ( $Z_i^I, Z_i^{II}$ ) formulieren:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g_L^2 \left[ \left( \frac{Z_0^I}{kT} - Z_0^{II} \right) + \left( \frac{Z_1^I}{kT} - Z_1^{II} \right) \exp(-\Delta E_1/kT) + \left( \frac{Z_2^I}{kT} - Z_2^{II} \right) \cdot \exp(-\Delta E_2/kT) + \left( \frac{Z_3^I}{kT} - Z_3^{II} \right) \exp(-\Delta E_3/kT) + \left( \frac{Z_4^I}{kT} - Z_4^{II} \right) \exp(-\Delta E_4/kT) \right]}{G_0 + G_1 \exp(-\Delta E_1/kT) + G_2 \exp(-\Delta E_2/kT) + G_3 \exp(-\Delta E_3/kT) + G_4 \exp(-\Delta E_4/kT)} \quad (2)$$

Wie üblich, wurde hier mit  $N$  die Loschmidtsche, mit  $k$  die Boltzmannsche Konstante, mit  $\beta$  das Bohrsche Magneton und mit  $g_L$  der Landésche Faktor bezeichnet. Die Größe  $\Delta E_i$  steht für die Energieseparation des  $i$ -ten angeregten KF-Zustandes vom KF-GZ.

Aufgrund der oben erfolgten qualitativen Interpretation der  $S_z$ -Daten für den Fall *A* muß  $Z_0^I$  der Wert 0,  $G_0$  der Wert 1 und  $G_1, G_2, G_3$  und  $G_4$  jeweils der Wert 2 zugeordnet werden. Die augenfällige Aufgliederung der  $1/\chi$ -gegen- $T$ - bzw. der  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve in mehrere quasi-lineare Abschnitte weist den Parametern  $\Delta E_1, \Delta E_2$  und  $\Delta E_3$  bzw.  $\Delta E_4$  Werte innerhalb der Bereiche 15–20, 150–250 und größer als  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu. Die Glieder  $(Z_3^I/kT) \cdot \exp(-\Delta E_3/kT)$  bzw.  $(Z_4^I/kT) \cdot \exp(-\Delta E_4/kT)$  können somit innerhalb des hier untersuchten Temperaturbereiches in guter Näherung vernachlässigt werden, und die Glieder  $Z_3^{II} \cdot \exp(-\Delta E_3/kT)$  bzw.  $Z_4^{II} \cdot \exp(-\Delta E_4/kT)$  reduzieren sich auf nahezu temperaturunabhängige Konstanten. Außerdem beschränkt der durch das Experiment vorgegebene TUP von ca.  $0,075 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  (im Bereich zwischen 1,25 und 6 K) den Betrag von  $Z_0^{II}$  auf das Intervall zwischen 0,4 und 0,5.

Mit Hilfe des angepaßten Parametersatzes:

$$Z_0^{II} = -0,431, \quad Z_1^I = 0,31, \quad Z_1^{II} = 0,388, \quad Z_2^I = 1,22, \quad Z_2^{II} = 0,042, \quad Z_3^I + Z_4^I = 0,001$$

$$\Delta E_1 = 17 \pm 2, \quad \Delta E_2 = 200 \pm 50 \quad \text{und} \quad \Delta E_3 = 3000 \pm 2000 \text{ cm}^{-1}$$

konnte innerhalb des gesamten Temperaturbereiches sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der angepaßten  $1/\chi$ -gegen- $T$ -Kurve erzielt werden, während die Übereinstimmung der korrespondierenden  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurven im magnetfeldabhängigen Bereich weniger gut war. Selbst durch vielfältige Variation der Parameter  $Z_2^I, Z_2^{II}$  und  $\Delta E_2$  ließ sich keine simultane Anpassung an den stufenförmigen Kurvenabschnitt (für  $80 < T < 180 \text{ K}$ ) und an den quasi-horizontalen Verlauf oberhalb  $T = 180 \text{ K}$  erreichen. Es erscheint daher denkbar, daß im Falle einer experimentellen Eliminierung der Feldabhängigkeit (z. B. durch starke magnetische Verdünnung) sich auch der Kurvenverlauf in diesem Temperaturbereich dem berechneten annähern sollte.

### Kristallfeld-Aufspaltungsmuster $B_1$ und $B_2$ :

Da die explizite Form der in Abschnitt 2.2. beschriebenen Eigenfunktionen  $|+J_z\rangle$  und  $|-J_z\rangle$  unbekannt ist, erscheint es uns insbesondere bei den tiefsten Temperaturen wenig aussichtsreich, die Anpassung einer theoretischen  $1/\chi$ -gegen- $T$ -Kurve bzw.  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve an die Meßdaten vorzunehmen.

Unter Verwendung von KF-Funktionen erster Ordnung des ungestörten  $D_{8h}$ -Systems erhält man im Falle des KF-Aufspaltungsmusters  $B_1$  bei erschöpfender Population der Zustände  $|+3'\rangle$  und  $|-3'\rangle$  ein  $\mu_{\text{eff}}^2$  von 5,76 (B.M.)<sup>2</sup> und für eine erschöpfende Population der Zustände  $|+3'\rangle$ ,  $|-3'\rangle$ ,  $|+2'\rangle$  und  $|-2'\rangle$  ein  $\mu_{\text{eff}}^2$  von 8,64 (B.M.)<sup>2</sup>, während experimentell ca. 5,8 bzw. 6,8 (B.M.)<sup>2</sup> gefunden wurden. Unter denselben Voraussetzungen entsprechen im Falle des Aufspaltungsmusters  $B_2$  der erschöpfenden Population der Zustände  $|+4'\rangle$  und  $|-4'\rangle$  bzw. der Zustände  $|+4'\rangle$ ,  $|-4'\rangle$ ,  $|+3'\rangle$  und  $|-3'\rangle$   $\mu_{\text{eff}}^2$ -Werte von 10,24 bzw. 10,56 (B.M.)<sup>2</sup>.

### 3. Abschätzung der Kristallfeld(=KF)-Parameter $B_n^0$ nach verschiedenen Modellvorstellungen

Geht man davon aus, daß sämtliche, die Symmetrie  $D_{8h}$  verändernden Einflüsse (mit Hilfe der vergleichsweise unempfindlichen Röntgenstrukturanalyse wurde exakte Symmetrie  $D_{8h}$  festgestellt [7]) sehr schwach bleiben, so wird das KF-Aufspaltungsmuster von Uranocen – auch unter der Annahme eines gestörten  $D_{8h}$ -Systems – bevorzugt durch die Parameter  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  und  $B_6^0$  beschrieben.

Wir berechneten nach den Modellvorstellungen des elektrostatischen Punktladungsansatzes, des angular-overlap-Modells und eines vereinfachten Molecular-Orbital-Ansatzes die KF-Parameter  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  und  $B_6^0$  eines hypothetischen  $f^1$ -Systems  $M(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ , dessen einziges, spinfrei gedachtes Elektron dem KF des Ligandengerüsts von Uranocen ausgesetzt ist. Wir hofften durch Vergleich der rein rechnerisch und der empirisch (aus Sz-Messungen, vgl. Abschnitt 2.2.) erhaltenen KF-Aufspaltungsmuster  $A$ ,  $B_1$  und  $B_2$  zu weiteren Aussagen über die Elektronenstrukturen der Actinoiden-Metallocene zu gelangen.

#### 3.1. Elektrostatischer Punktladungsansatz (=EPL)

Im Rahmen des EPL sind die KF-Parameter  $B_n^0$  durch die folgende Beziehung gegeben [18]:

$$B_n^0 = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_j e_j \cdot e \cdot r^{-n-1} Y_n^0(\theta_j; \phi_j) \cdot \langle r^n \rangle \quad (3)$$

worin die  $\langle r^n \rangle$  die üblichen quantenmechanischen Erwartungswerte für  $r^n$  darstellen, und  $Y_n^0(\theta_j; \phi_j)$  für den Funktionswert der Kugelflächenfunktion  $Y_n^0$  am Ort des Liganden  $j$  mit den Koordinaten  $\theta_j$  und  $\phi_j$  steht. Die Summierung  $j$  läuft über alle 16 Liganden, die jeweils die effektive Partialladung  $\frac{4e^3}{16}$  tragen sollen. Unter Verwendung der von Avdeef [7] angegebenen Kernkoordinaten

<sup>3</sup> Unter  $e$  soll die Elementarladung verstanden werden.



von  $U(COT)_2$  und der von Lenander [19] berechneten Werte von  $\langle r^n \rangle$  ergaben sich die KF-Parameter zu:

$$B_2^0 = 5433 \text{ cm}^{-1}, \quad B_4^0 = -633 \text{ cm}^{-1}, \quad B_6^0 = -56 \text{ cm}^{-1}.$$

### 3.2. Angular-Overlap-Modell (= AOM) [20, 21]

Der sog. axiale Satz der *f*-Orbitale [22] transformiert sich in einem Feld der Symmetrie  $D_{8h}$  wie die irreduziblen Darstellungen  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  und  $e_{3u}$  [3]. Für diese Zustände erhielten wir im Rahmen eines KF-Ansatzes erster Ordnung [23] mit Hilfe der Methode der Operator-Äquivalente [24] die folgenden KF-Energien:

$$\begin{aligned} E(a_{2u}) &= +0,533 B_2^0 + 1,454 B_4^0 + 3,730 B_6^0 \\ E(e_{1u}) &= +0,400 B_2^0 + 0,243 B_4^0 - 2,797 B_6^0 \\ E(e_{2u}) &= -1,697 B_4^0 + 1,119 B_6^0 \\ E(e_{3u}) &= -0,666 B_2^0 + 0,727 B_4^0 - 0,187 B_6^0. \end{aligned} \quad (4)$$

Verfügt ein Ligandensystem zur Bindung mit dem Zentralion nur über *p*-Orbitale, so lassen sich (unter Vernachlässigung von Ligand-Ligand-Wechselwirkungen) die Energien der resultierenden KF-Folgesterme des Zentralions als Funktion zweier Parameter, der sog. AO-Parameter  $e_\sigma$  und  $e_\pi$  ausdrücken. Unter Benützung der von Avdeef [7] angegebenen Ligandenkoordinaten ergaben sich die bindenden bzw. antibindenden Effekte  $E(\gamma_i)$  auf die *f*-Orbitale zu:

$$\begin{aligned} E(a_{2u}) &= 0,145 e_\sigma + 3,595 e_\pi \\ E(e_{1u}) &= 2,010 e_\sigma + 1,183 e_\pi \\ E(e_{2u}) &= 1,863 e_\sigma + 0,380 e_\pi \\ E(e_{3u}) &= 0,278 e_\sigma + 0,416 e_\pi. \end{aligned} \quad (5)$$

Bezieht man diese Energien auf den gemeinsamen Schwerpunkt aller KF-Zustände der betrachteten  $f^1$ -Konfiguration, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} E(a_{2u}) &= -1,062 e_\sigma + 2,516 e_\pi \\ E(e_{1u}) &= +0,803 e_\sigma + 0,104 e_\pi \\ E(e_{2u}) &= +0,657 e_\sigma - 0,699 e_\pi \\ E(e_{3u}) &= -0,929 e_\sigma - 0,663 e_\pi. \end{aligned} \quad (6)$$

Durch Gleichsetzen von Energiedifferenzen  $E(\gamma_i) - E(\gamma_j)$  ans (4) und (6) erhält man:

$$\begin{aligned} B_2^0 &= +0,881 e_\sigma + 1,546 e_\pi \\ B_4^0 &= -0,523 e_\sigma + 0,566 e_\pi \\ B_6^0 &= -0,207 e_\sigma + 0,233 e_\pi. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit Hilfe von zum Teil schon länger bekannten Beziehungen für kubische Systeme [25] hatte die Anwendung des AOM auf die experimentell ermittelten Aufspaltungsmuster der kubischen  $f^q$ -Systeme  $[N(CH_3)_4]_2UCl_6$  [26] ( $q = 2,$

Koordinationszahl 6) und  $\text{ThO}_2:\text{Np}^{4+}$  [27] ( $q=3$ , Koordinationszahl 8) zu Werten von 0,367 bzw. 0,439 für den Quotienten  $e_\pi/e_\sigma$  geführt [12]. Nimmt man für Uranocen und seine  $f^q$ -Homologen versuchsweise  $e_\pi/e_\sigma=0,5$  an, so erhält man aus (7)

$$B_2^0 = 1,654 e_\sigma, \quad B_4^0 = -0,240 e_\sigma, \quad B_6^0 = -0,091 e_\sigma$$

wobei die Größe  $e_\sigma$  im Falle von „antibindenden Effekten“ positive, im Falle von „bindenden Effekten“ jedoch negative Werte annimmt.

### 3.3. Mulliken-Helmholz-Wolfsberg-Molecular-Orbital (=MHW-MO)-Ansatz

Die gesuchten Orbitalenergien  $E(\gamma_r)$  des oben erwähnten Einelektronenproblems ergeben sich für jede der irreduziblen Darstellungen  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  und  $e_{3u}$  als Eigenwerte eines  $2 \times 2$  Säkularproblems (da jede irreduzible Darstellung  $\gamma_r$  singulär vorkommt):

$$|H_{ij}(\gamma_r) - G_{ij}(\gamma_r) E(\gamma_r)| = 0. \quad (8)$$

Im Rahmen der MHW-MO-Näherung [28] werden die Coulomb-Integrale  $H_{ii}$  und  $H_{jj}(\gamma_r)$  häufig den Ionisierungsenergien der Bindungspartner in geeigneten Valenzzuständen gleichgesetzt, während man das Resonanzintegral  $H_{ij}(\gamma_r)$  nach der folgenden Beziehung abschätzt:

$$H_{ij}(\gamma_r) = k \cdot G_{ij}(\gamma_r) \cdot (H_{ii} + H_{jj}(\gamma_r))/2. \quad (9)$$

$k$  stellt einen semiempirischen Proportionalitätsfaktor dar, dem üblicherweise der Wert 2 zugeordnet wird [28, 30].  $G_{ij}(\gamma_r)$  steht für das Gruppen-Überlapp-Integral der  $f$ -Orbitale  $f(\gamma_r)$  mit den entsprechenden symmetrieadaptierten Liganden-Linear kombinationen. Die Coulomb-Integrale  $H_{jj}(\gamma_r)$  des Hückelschen  $10\pi$ -Elektronensystems  $\text{COT}^{--}$  wurden von Fischer [29] zu  $H_{jj}(a_1) = -15$  eV,  $H_{jj}(e_1) = -13$  eV,  $H_{jj}(e_2) = -9$  eV und  $H_{jj}(e_3) = -5$  eV abgeschätzt. Die Energien der  $5f$ -Orbitale von Actinoid-Ionen der Oxidationsstufe +4 sind bis heute weder experimentell noch rechnerisch verlässlich bestimmt worden; sie dürften zwischen den Energien der  $d$ -Übergangselemente (ca.  $-6$  bis  $-9$  eV [30]) und denen der Lanthanoiden ( $-11$  bis  $-24$  eV [31]) liegen. Die berechnete Energie der  $f$ -Orbitale von U(0) liegt bei ca.  $-11,3$  eV [13].

Angesichts dieser Unsicherheit bezüglich des sinnvollsten Wertes von  $H_{ii}$  führten wir eine Reihe von MO-Rechnungen mit  $H_{ii}$ -Werten zwischen  $-8$  und  $-14$  eV durch.

Hayes *et al.* [13] hatten die zur Berechnung der Gruppen-Überlapp-Integrale

$$G_{ij}(\gamma_r) = \sum_{\lambda} F_{ij\lambda}(\gamma_r) \bar{S}_{\lambda} \quad (\lambda = \sigma, \pi) \quad (10)$$

benötigten Zweizentren-Überlapp-Integrale  $\bar{S}_{\lambda}$  den arithmetischen Mittelwerten von  $S_{\lambda}(5/2)$  und  $S_{\lambda}(7/2)$  gleichgesetzt. Diese Überlapp-Integrale wurden auf der Basis relativistischer Dirac-Fock-Radialfunktionen  $R_{5f}(5/2)$  und  $R_{5f}(7/2)$  für das freie  $\text{U}^{4+}$ -Ion [13] und Hartree-Fock-Funktionen für atomaren Kohlenstoff [32] unter Verwendung des experimentell gefundenen mittleren  $\overline{\text{UC}}$ -Abstandes von 264,7 pm [7] berechnet. In der vorliegenden Arbeit werden anstelle der rein

Tabelle 1. KF-Aufspaltungsparameter eines fiktiven  $f^1$ -Systems  $M(C_8H_8)_2$ , berechnet nach dem MHW-MO-Ansatz unter Variation von  $H_{ii}(5f)$ 

$H_{ii}$ [eV]	$B_n^0$ [ $cm^{-1}$ ]	$B_n^0$ [ $cm^{-1}$ ]	$B_n^0$ [ $cm^{-1}$ ]
- 8	+1300	-145	-271
- 9,5	+1417	+ 40	-338
-11	+1733	+302	-475
-12,5	+2797	+370	-790
-13,1	-2396	-148	+919
-13,2	-2190	-126	+857
-14	- 894	+ 32	+268
-13,1 <sup>4</sup>	-2126	-150	+776

arithmetischen Mittel die bezüglich der Entartungsgrade gewichteten Mittelwerte  $\bar{S}_\sigma = 0,04110$  und  $\bar{S}_\pi = 0,02881$  benützt. Die Beträge der zur Berechnung der  $G_{ij}(\gamma_r)$  benötigten rein winkelabhängigen Koeffizienten  $F_{ij\lambda}(\gamma_r)$  wurden der Beziehung (5) entnommen (nach Schäffer [21] sind deren Quadrate gleich den Koeffizienten vor den Parametern  $e_\lambda$  der Beziehung (5)), während sich die individuellen Vorzeichen anhand der Tabelle von Fischer [29] ergaben. Die so erhaltenen Gruppen-Überlapp-Integrale nahmen letztlich die folgenden Werte an:

$$\begin{aligned}
 G_{ij}(a_{2u}) &= +0,03898 \quad (0,0952) \\
 G_{ij}(e_{1u}) &= -0,08960 \quad (0,0028) \\
 G_{ij}(e_{2u}) &= +0,03835 \quad (0,0784) \\
 G_{ij}(e_{3u}) &= -0,00307 \quad (0,0512) .
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Die von uns erhaltenen Beträge der Gruppen-Überlapp-Integrale unterscheiden sich erheblich von denen, die von Hayes *et al.* [13] bekanntgegeben wurden [in Beziehung (11) in Klammern angegeben]. Die Daten sind außerdem nicht mit dem von Streitwieser wiederholt geäußerten Postulat [3, 4] einer signifikanten Metall-Ligand-Wechselwirkung der Orbitale  $f_{xyz}$  und  $f_{z(x^2-y^2)}$  mit entsprechenden Ringorbitalen der Rasse  $e_{2u}$  vereinbar. Die von uns verwendeten Koeffizienten  $F_{ij\lambda}(\gamma_r)$  wurden anhand des Theorems von Unsöld [33] auf ihre Korrektheit überprüft.

$$\sum_{\lambda, \gamma_r} [F_{ij\lambda}(\gamma_r)]^2 = \text{Zahl der Liganden} .
 \tag{12}$$

Die einzelnen MHW-Rechnungen ergaben letztlich nach weiterer Auswertung der primär erhaltenen Orbitalenergien mit Hilfe der Beziehung (5) die in Tab. 1 angeführten Parametersätze<sup>4</sup>. Besonders auffällig ist die Variation des Vorzeichens der  $B_n^0$ -Werte als Funktion des Coulomb-Integrals  $H_{ii}$ . Insbesondere beim Übergang von  $H_{ii} = -12,5$  eV nach  $H_{ii} = 13,1$  eV ergibt sich ein Vorzeichenwechsel aller KF-Parameter. Grundsätzlich sind derartige ungewöhnlich sprunghafte Vorzeichenwechsel (Ausbildung von Polen) von Größen, die von bindenden

<sup>4</sup> Die letzte Zeile in Tab. 1 bezieht sich – abweichend von allen anderen Fällen – darauf, daß hier die gegenseitigen  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Überlappungen innerhalb der Ringliganden berücksichtigt wurden [29], wodurch sich die einzelnen Koeffizienten  $F_{ij\lambda}(\gamma_r)$  geringfügig ändern.

oder antibindenden Effekten abhängen, im Rahmen der MO-Theorie immer dann zu erwarten, wenn sich die Relation  $H_{ii} > H_{jj}$  in  $H_{ii} < H_{jj}$  umkehrt. Ähnliche Verhältnisse hatten sich schon früher abgezeichnet, als versucht wurde, der  $\pi$ -Wechselwirkung innerhalb der Ringliganden im Rahmen eines modifizierten AO-Ansatzes Rechnung zu tragen [12].

#### 4. Übergang zum $f^2$ -Problem

##### 4.1. Aufstellung der Energiematrix des $f^2$ -Problems unter Mitberücksichtigung von J-J-Kopplung über das KF

Die nach dem EPL- bzw. dem MO-Ansatz zu erwartende energetische Störung des freien Ions erweist sich als vergleichbar mit den Einflüssen der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung. Dieser Befund erfordert, im Gegensatz zur Behandlung der Mehrzahl der  $4f^n$ -Probleme [23], im Fall von  $5f^n$ -Systemen eine simultane Diagonalisierung bezüglich der drei genannten Einflüsse.

Die  $f^2$ -Grundkonfiguration des freien  $U^{4+}$ -Ions zerfällt unter dem Einfluß der interelektronischen Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung in insgesamt 13 Zustände, deren tiefster, durch die Quantenzahl  $J=4$  (im Russell-Saunders-Grenzfall durch das Symbol  ${}^3H_4$ ) charakterisiert ist. Wir stellten eine  $65 \times 65$  Stufenmatrix auf, die in fünf Blöcke (für  $J_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  und  $\pm 4$ ) der Dimension 13 zerfällt. Die Matrixelemente hinsichtlich der interelektronischen Wechselwirkung wurden von Condon und Shortley [34] und die Matrixelemente hinsichtlich des Spin-Bahn-Kopplungs-Operators von Spedding [35] übernommen, während die  $169 \times 5 \times 3$  Matrixelemente  $\langle J; M | V_n^0 | J'; M \rangle$  hinsichtlich des KF-Operators nach der folgenden Beziehung bestimmt wurden [36].

$$\langle J; M | V_n^0 | J'; M \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & n & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} (-1)^{S+n+J+L} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & n \end{Bmatrix} (S; L \| U_n \| S; L) N(U_n^0). \quad (13)$$

Die Faktoren  $N(U_n^0)$  nehmen für  $n=2, 4$  und  $6$  die Werte  $-2,7325202$ ,  $9,0252172$  und  $-20,4380923$  an [36]. Die  $3-j$ - und  $6-j$ -Symbole wurden mit Hilfe der Tabellen von Rotenberg [37] ausgewertet, und die doppelt reduzierten Matrixelemente  $(S; L \| U_n^0 \| S; L)$  dem Tabellenwerk von Nielson und Koster [38] entnommen.

Zur Überprüfung unserer Beziehungen substituierten wir die von McLaughlin [39] für  $U^{4+}$  (in  $UCl_4$ ) angegebenen Parameter  $F_2 = 206,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_4 = 30,09 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_6 = 4,516 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{5f} = 1638 \text{ cm}^{-1}$  und die von Hayes *et al.* [13] für Uranocen vorgeschlagenen KF-Parameter  $B_2^0 = 985,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -829,55 \text{ cm}^{-1}$  und  $B_6^0 = 493,2125 \text{ cm}^{-1}$  in unsere Energiematrix und verglichen die so erhaltenen Werte mit den von Hayes *et al.* [13] angegebenen Daten. Bei einer Energieseparation von ca.  $1900 \text{ cm}^{-1}$  zwischen dem KF-GZ und dem vierten AZ ergab sich für die Lagen der Zustände  $|\pm 1\rangle$ ,  $|\pm 2\rangle$ ,  $|\pm 3\rangle$  und  $|\pm 4\rangle$  eine maximale Abweichung von  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ , während bei dem Zustand  $|0\rangle$  eine Abweichung von ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen war.

Tabelle 2. Sequenz der fünf energieärmsten KF-Zustände von  $U(\text{COT})_2$ , berechnet nach verschiedenen Modellvorstellungen

Modell	$H_{ii}$ bzw. $e_\sigma$	$E(J_z = 0)$	$E(J_z = \pm 1)$	$E(J_z = \pm 2)$	$E(J_z = \pm 3)$	$E(J_z = \pm 4)$
EPL		+1042	+1185	+283	-486	-1503
AOM	+1000 $\text{cm}^{-1}$	+828	+593	-33	-335	-638
AOM	-1000 $\text{cm}^{-1}$	-916	-654	-137	+460	+789
MO	-8 eV <sup>a</sup>	+667	+596	+11	-1192	+252
MO	-8 eV	+724	+452	-170	-108	-536
MO	-9,5 eV	+526	+376	-44	+135	-730
MO	-11 eV	+222	+300	+129	+509	-1049
MO	-12,5 eV	+240	+488	+126	+688	-1422
MO	-13,1 eV <sup>b</sup>	-1669	-1114	+341	+5	+1616
MO	-13,1 eV	-1995	-1404	+436	+98	+1868
MO	-13,2 eV	-1824	-1236	+401	+40	+1707
MO	-14 eV	-632	-338	+94	+11	+549

<sup>a</sup> Nach Hayes *et al.* [13].

<sup>b</sup> Hier wurden die gegenseitigen  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Überlappungen innerhalb der Ringliganden berücksichtigt [29].

#### 4.2. Berechnung der KF-Aufspaltungsmuster von Uranocen

Die in den Abschnitten 3.1., 3.2. und 3.3. abgeschätzten KF-Parametersätze wurden nacheinander in die Energiematrix des  $U^{4+}$ -Problems eingesetzt, wobei wir dem AO-Parameter  $e_\sigma$  versuchsweise die Werte  $+1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $-1000 \text{ cm}^{-1}$  zuordneten (die Auswertung experimenteller Daten von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{UCl}_6$  [26] bzw.  $\text{ThO}_2:\text{Np}^{4+}$  [27] auf der Grundlage des AOM hatte  $e_\sigma = 1445 \text{ cm}^{-1}$  resp.  $715 \text{ cm}^{-1}$  ergeben [12]).

Die Energien der fünf energieärmsten KF-Zustände – jeweils auf ihren gemeinsamen Schwerpunkt bezogen – sind in Tab. 2 angeführt.

#### 4.3. Vergleich der berechneten und der aus experimentellen Suszeptibilitäts-Befunden gefolgerten Aufspaltungsmuster

Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die nach dem Aufspaltungsmuster *A* (vgl. Abschnitt 2.2.) geforderte Sequenz der KF-Zustände nur durch die Modellrechnung des AOM mit  $e_\sigma = -1000 \text{ cm}^{-1}$  reproduziert wird. Im Rahmen des MO-Ansatzes lassen sich zwar ebenfalls die Zustände  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  als GZ und erster AZ erhalten, sofern die Bedingung:  $H_{jj}(e_1) > H_{ii}(U^{4+}) > H_{jj}(a_1)$  gilt. Jedoch kommt dann dem zweiten AZ die Quantenzahl  $|J_z = \pm 3\rangle$  und nicht  $|\pm 2\rangle$  zu.

Die schlechte Übereinstimmung zwischen dem günstigsten berechneten und dem postulierten Aufspaltungsmuster *A* läßt sich teilweise auf eine gewisse Überbewertung des Parameters  $B_6^0$  gegenüber den Parametern  $B_4^0$  und  $B_2^0$  im Rahmen der MO-Näherung zurückführen. Hält man versuchsweise  $B_2^0$  und  $B_4^0$  konstant und verringert sukzessive den Parameter  $B_6^0$  ( $H_{ii} = -13,1 \text{ eV}$ ), so werden die berechneten Aufspaltungsmuster dem vom Typ *A* zunehmend ähnlicher. Für  $B_2^0 = -2396 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -148 \text{ cm}^{-1}$  und  $B_6^0 = -55 \text{ cm}^{-1}$  erhielten wir z. B. die folgende Sequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $E(J_z = 0) = -886$ ,  $E(J_z = \pm 1) = -826$ ,  $E(J_z = \pm 2) = -474$ ,  $E(J_z = \pm 3) = 283$ ,  $E(J_z = \pm 4) = 1460$ .

Das vorgeschlagene KF-Aufspaltungsmuster  $B_1$  ließ sich demgegenüber durch keine der hier verwendeten Modellrechnungen reproduzieren. Die gemäß dem Aufspaltungsmuster  $B_2$  postulierte Sequenz der KF-Zustände ergab sich nach dem EPL und dem AOM (für  $e_\sigma = +1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.4. Gegenüberstellung von experimentell ermittelten und nichtempirisch berechneten Matrixelementen bezüglich $\beta H(\hat{L} + 2\hat{S})$

Neben der Sequenz der KF-Zustände sind auch die Beträge der experimentell erhältlichen Matrixelemente hinsichtlich  $\beta H(\hat{L} + 2\hat{S})$  eine weitere Informationsquelle bezüglich der Größe der gesuchten KF-Parameter. Unter Zugrundelegung der KF-Aufspaltungsmuster  $A$  bzw.  $B_2$  und eines KF-Ansatzes erster Ordnung (im Fall  $B_2$  wurden die ungestörten axialen KF-Eigenfunktionen verwendet) sollte z. B. das Element  $Z_0^I$  [aus Beziehung (2)] die Werte  $-0,784$  bzw.  $-0,627$  annehmen, während die Auswertung der experimentellen Daten einen Wert von ca.  $-0,431$  ergibt. Unter Annahme des Aufspaltungsmusters  $B_1$  stimmen zwar der rechnerisch und der experimentell erhaltene Wert des Parameters  $Z_0^I$  annähernd überein, allerdings fallen hier die rein rechnerisch gefundenen Werte der Elemente  $Z_1^I$  und  $Z_1^I$  etwa um den Faktor 1,47 größer aus als die experimentell ermittelten.

Die bei Verbindungen der Actinoiden-Elemente häufig beobachteten großen Unterschiede zwischen den aus experimentellen Befunden abgeleiteten und den unter Verwendung von KF-Funktionen erster Ordnung berechneten Matrixelementen hinsichtlich  $\hat{L} + 2\hat{S}$  sind von einer Reihe von Autoren [15, 40, 41] bevorzugt auf drei Ursachen zurückgeführt worden:

1. Es liegen bereits im freien Ion intermediäre Kopplungsverhältnisse vor, die eine partielle Reduktion des Landéschen Faktors  $g_L$  eines Zustandes  $^{2S+1}L_J$  bewirken können.

2. Das KF bewirkt eine Mischung von KF-Zuständen gleicher Rasse, aber unterschiedlicher  $J$ -Herkunft ( $J$ -Kopplung über das KF).

3. Es erfolgt aufgrund von kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Zentralion und den Liganden eine partielle Reduktion des Bahn-Drehimpulses (der  $f$ -Funktion), der im allgemeinen durch die Einführung sog. Orbital-Reduktionsfaktoren Rechnung getragen wird.

Die im Sinne des ersten Arguments modifizierte Grundmannigfaltigkeit  $^3H_4$  von  $U^{4+}$  (in  $[(C_6H_5)_3PH]_2UCl_6$ ) wird durch die folgende Linearkombination [42]

$$^3H_4 = 0,9293 |^3H_4\rangle - 0,3428 |^1G_4\rangle + 0,1000 |^3F_4\rangle$$

beschrieben. Der daraus berechnete Landésche  $g$ -Faktor  $g_L(^3H_4) = 0,8209$  erweist sich sogar noch etwas größer als der des reinen Russell-Saunders-Zustandes  $^3H_4(g_L = 4/5)$ , so daß intermediäre Kopplungsverhältnisse im freien Ion für die vergleichsweise kleinen Beträge der experimentell erhaltenen Matrixelemente nicht verantwortlich sein können.

Um zu überprüfen, inwieweit die „ $J$ -Kopplung über das KF“ eine sinnvolle Reduktion der Matrixelemente bewirkt, berechneten wir für jeden der in Tab. 1 angeführten Parametersätze sämtliche KF-Eigenfunktionen der vollständigen  $f^2$ -Konfiguration und bestimmten mit Hilfe dieser Eigenfunktionssätze – auf

der Basis der van Vleck-Relation – die Temperaturabhängigkeiten der  $S_z$  von Uranocen. In keinem der hier betrachteten Fälle konnte der experimentell erhaltene Temperaturverlauf der  $S_z$  annähernd reproduziert werden, da die berechneten Matrixelemente hinsichtlich  $\hat{L} + 2\hat{S}$  noch erheblich zu groß waren. Um eine bessere Übereinstimmung der experimentell und der rein rechnerisch erhaltenen Matrixelemente zu erzielen, ist offensichtlich noch eine erheblich stärkere Durchmischung der KF-Zustände, und somit die Annahme erheblich größerer KF-Parameter (als in Abschnitt 3 abgeschätzt) erforderlich.

Zur Überprüfung des Ausmaßes echter Kovalenzeinflüsse bestimmten wir nach Ballhausen [43] und Gerloch [44] aus den Eielektronen-Funktionen  $\varphi(\gamma_r)$  der Symmetrie  $a_{2u}$ ,  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  und  $e_{3u}$  des MO-Ansatzes die in (14) definierten Orbitalreduktionsfaktoren  $k(a_{2u}, a_{2u})$ ,  $k(e_{1u}, e_{1u})$ ,  $k(e_{2u}, e_{2u})$  und  $k(e_{3u}, e_{3u})$

$$k(\gamma_r, \gamma_r) = \frac{\langle \varphi(\gamma_r) | \hat{L}_z | \varphi(\gamma_r) \rangle}{\langle f(\gamma_r) | \hat{L}_z | f(\gamma_r) \rangle}. \quad (14)$$

Parallel dazu transformierten wir nach Standardmethoden [45] die KF-Folgezustände  $|\pm J_z\rangle$  des Ionenzustandes  ${}^3H_4$  von der  $J; J_z$ - in die  $l_z; s_z$ -Darstellung und bestimmten die zugehörigen Orbitalreduktionsfaktoren  $k(J_z, J_z)$ :

$$k(J_z, J_z) = \sum_i a_i^2 k(\gamma_r, \gamma_r). \quad (15)$$

Die Orbitalreduktionsfaktoren  $k(J_z, J_z \pm 1)$  bezüglich der NDE des Typs  $\langle J_z | 1/2(\hat{J}_+ \pm \hat{J}_-) | J_z \mp 1 \rangle$  wurden gleich

$$k(J_z, J_z \pm 1) = \sqrt{k(J_z, J_z) \cdot k(J_z \pm 1, J_z \pm 1)} \quad (16)$$

gesetzt [55]. Die hinsichtlich der modifizierten Magnetfeldoperatoren  $k(J_z, J_z) \cdot \hat{L}_z + 2\hat{S}_z$  bzw.  $k(J_z, J_z \pm 1) \cdot 1/2(\hat{L}_+ \pm \hat{L}_-) + (\hat{S}_+ \pm \hat{S}_-)$  korrigierten Matrixelemente waren immer noch erheblich größer als die experimentellen Werte. Dieser Befund läßt sich am ehesten dadurch erklären, daß die von Hayes *et al.* [13] angegebenen und von uns im wesentlichen übernommenen Beträge der Zweizentren-Überlapp-Integrale  $\bar{S}_\lambda$  zu gering angesetzt waren.

#### 4.5. Abschätzung eines optimalen KF-Parametersatzes auf der Basis experimenteller Befunde

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.3. ist die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der  $S_z$  von  $U(\text{COT})_2$  im Falle des Interpretationsversuches *A* am besten mit den drei Energieseparationen  $\Delta E_1 = 17$ ,  $\Delta E_2 = 200$  und  $\Delta E_3 = 3000 \text{ cm}^{-1}$  vereinbar. Im Falle der KF-Aufspaltungsmuster  $B_1$  und  $B_2$  sind experimentell jedoch nur die zwei Energieseparationen  $\Delta E_2$  und  $\Delta E_3$  erhältlich, da hier  $\Delta E_1$  auf Nullfeld-Aufspaltungseffekte zurückzuführen ist. Da zur KF-theoretischen Behandlung des strengen  $D_{8h}$ -Problems bereits drei KF-Parameter ( $B_2^0$ ,  $B_4^0$ ,  $B_6^0$ ), und somit drei unabhängige Energiedifferenzen erforderlich sind, ist die semiempirische Bestimmung dieser drei Parameter (auf der Grundlage der von uns aus den  $S_z$ -Daten abgeschätzten Energiedifferenzen) nur im Falle des Interpretationsversuches *A* möglich.

Tabelle 3. An jeweils drei vorgegebene KF-Energiedifferenzen „optimal angepaßte“ KF-Parametertripel

$\Delta E_{2/3}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_2^0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_4^0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B_6^0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1050	-4400	-1112	-295
1300	-5480	-1410	-640
1335	-5610	-1426	-730
1339	-5625	-1436	-820

Der Betrag der Zeeman-Wechselwirkung zweiter Ordnung zwischen den Zuständen  $|\pm 2\rangle$  und  $|\pm 3\rangle$  ist zwar am besten mit der Energieseparation  $E(J_z = \pm 2) - E(J_z = \pm 3) = \Delta E_{2/3} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  vereinbar, wegen der beobachteten Feldabhängigkeit der Sz im Bereich zwischen 70 und 180 K muß dieser Wert jedoch mit beträchtlichen Fehlergrenzen angesetzt werden. Von den durch Anpassung an die Meßkurve erhaltenen Energieseparationen sind demnach (im Fall A) nur  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  mit Fehlergrenzen versehen, die sich in einem für quantitative Interpretationszwecke geeigneten Rahmen bewegen. Um genauere Kenntnis von  $\Delta E_{2/3}$  zu erhalten, versuchten wir nach einem „trial and error-Verfahren“ (unter Verwendung der kompletten Diagonalisierungsmatrix) KF-Parametersätze  $B_n^0(x)$  zu finden, welche simultan die Bedingung  $\Delta E_1 = 17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_2 = 200 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta E_{2/3} = x \text{ cm}^{-1}$  erfüllen. Die Größe  $x$  variierten wir innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen solange, bis ein KF-Parametertripel gefunden wurde, das KF-Eigenfunktionssätze lieferte, auf deren Basis die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der Sz annähernd reproduziert werden konnte.

Der in den Abb. 3 bzw. 4 angegebene Temperaturverlauf der Kurvenscharen von  $1/\chi$  resp.  $\mu_{\text{eff}}^2$  weist eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Energieseparation  $\Delta E_{2/3}$  auf. Insbesondere ist bemerkenswert, daß das Parametertripel  $B_2^0 = -5610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -1426 \text{ cm}^{-1}$  und  $B_6^0 = -730 \text{ cm}^{-1}$  (Annahme von

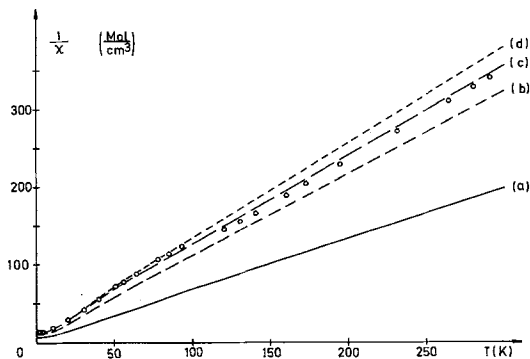


Abb. 3a-d. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität (a) berechnet mittels Eigenfunktionen des KF-Ansatzes erster Ordnung mit  $\Delta E_1 = 17$ ,  $\Delta E_2 = 200$  und  $\Delta E_3 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ . (b)-(d) Berechnet für die in Tab. 3 charakterisierten Situationen mit jeweils  $\Delta E_1 = 17$  und  $\Delta E_2 = 200 \text{ cm}^{-1}$ . (b)  $\Delta E_3 = 1300$ , (c)  $\Delta E_3 = 1335$ , (d)  $\Delta E_3 = 1339 \text{ cm}^{-1}$



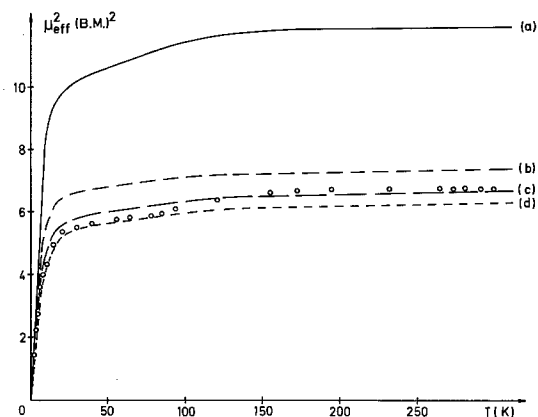


Abb. 4a–d. Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}^2$ . (a) Berechnet mittels Eigenfunktionen des KF-Ansatzes erster Ordnung mit  $\Delta E_1 = 17$ ,  $\Delta E_2 = 200$ ,  $\Delta E_3 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ . (b)–(d) Berechnet für die in Tab. 3 charakterisierten Situationen mit jeweils  $\Delta E_1 = 17$  und  $\Delta E_2 = 200 \text{ cm}^{-1}$ . (b)  $\Delta E_3 = 1300$ , (c)  $\Delta E_3 = 1335$ , (d)  $\Delta E_3 = 1339 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 4. Energien und Eigenvektoren der Zustände  $|0\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle$ ,  $|\pm 2\rangle$ ,  $|\pm 3\rangle$  und  $|\pm 4\rangle$  für den optimalen KF-Parametersatz:  $B_2^0 = -5610$ ,  $B_4^0 = -1426$ ,  $B_6^0 = -730 \text{ cm}^{-1}$

KF-Zustand	$ 0\rangle$	$ \pm 1\rangle$	$ \pm 2\rangle$	$ \pm 3\rangle$	$ \pm 4\rangle$
Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0	17	200	1435	6600
Eigenvektor					
$^3P_0$	+0,13633	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$^3P_1$	0,00000	± 0,09305	0,00000	0,00000	0,00000
$^3P_2$	+0,12854	∓ 0,05906	+ 0,09540	0,00000	0,00000
$^3F_2$	-0,34338	∓ 0,42999	- 0,02689	0,00000	0,00000
$^3F_3$	0,00000	± 0,10235	∓ 0,30662	± 0,08404	0,00000
$^3F_4$	-0,20590	∓ 0,01295	+ 0,02181	∓ 0,29864	+ 0,26842
$^3H_4$	+0,62515	± 0,81778	+ 0,92445	± 0,73780	+ 0,58649
$^3H_5$	0,00000	- 0,25443	± 0,05367	± 0,44837	± 0,63271
$^3H_6$	+0,15925	± 0,04427	- 0,04697	∓ 0,01158	+ 0,41619
$^1S_0$	+0,10855	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$^1D_2$	-0,27668	∓ 0,09217	- 0,04926	0,00000	0,00000
$^1G_4$	+0,46319	± 0,21007	+ 0,19261	± 0,39512	+ 0,09230
$^1I_6$	-0,29246	∓ 0,06504	+ 0,01277	± 0,04603	- 0,04384

$\Delta E_{2/3} = 1335 \text{ cm}^{-1}$ ) KF-Eigenfunktionen erzeugt (vgl. Tab. 4), die letztlich  $\mu_{\text{eff}}^2$ -Werte ergeben, die sich nur noch geringfügig von den experimentellen Werten unterscheiden. Diese geringfügigen Diskrepanzen zwischen der optimal angepaßten und der rein rechnerisch erhaltenen  $\mu_{\text{eff}}^2$ -gegen- $T$ -Kurve lassen sich möglicherweise darauf zurückführen, daß bei den hier durchgeführten Rechnungen die Slater-Parameter  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$  und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $\zeta_{5f}$  von  $\text{U}^{4+}$  in  $\text{UCl}_4$  verwendet, und somit die [bei der erheblich „kovaleteneren“ Verbindung  $\text{U}(\text{COT})_2$  vermuteten] nephelauxetischen Effekte gänzlich vernachlässigt wurden.

## 5. Diskussion der Ergebnisse

### 5.1. Sequenz der KF-Zustände von $U(\text{COT})_2$

Die einzelnen Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen bezüglich der Alternativen für die Sequenz der fünf energieärmsten KF-Zustände von  $U(\text{COT})_2$  sind in der nachfolgenden Aufstellung zusammengefaßt:

Tabelle 5. Gegenüberstellung einiger charakteristischer Merkmale der zwei alternativen KF-Aufspaltungsmuster vom Typ *A* und *B*

Kristallfeld-Aufspaltungsmuster vom Typ <i>A</i>	Kristallfeld-Aufspaltungsmuster vom Typ <i>B</i>
Streng axialsymmetrisches KF ( $D_{8h}$ ) KF-GZ nicht entartet: $ J_z = 0\rangle$	Die axiale Symmetrie des KF ist geringfügig gestört KF-GZ (ohne Störung) entartet: $ J_z = \pm 3\rangle$ bzw. $ \pm 4\rangle$ mit Störung: Aufspaltung von ca. $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$
Erster AZ entartet: $ J_z = \pm 1\rangle$ $\Delta E(J_z = \pm 1; J_z = 0)$ : ca. $17\text{ cm}^{-1}$ $\Delta E$ (zweiter AZ; GZ): ca. $200\text{ cm}^{-1}$	Erster AZ entartet (ohne Störung): $ \pm 2\rangle$ bzw. $ \pm 3\rangle$ $\Delta E$ (erster AZ; GZ) ca. $200\text{ cm}^{-1}$ (ohne Störung)
$B_2^0 < 0$	Wenn $ B_2^0  \gg  B_4^0 $ bzw. $ B_6^0 $ gilt: $B_2^0 > 0$
Elektrostatische Wechselwirkungen dominieren nicht	
MO: $H_{ii}(5f) < H_{jj}(e_1)$	$H_{ii}(5f) > H_{jj}(e_1)$
AOM: $e_\sigma$ und $e_\pi$ sind negative Größen	$e_\sigma$ und $e_\pi$ sind positive Größen
$\chi_{  } < \chi_{\perp}$	$\chi_z > (\chi_x + \chi_y)/2$ (für rhombische KF-Symmetrie)
Beträchtliche $5f$ -Ringorbital-Überlappung erforderlich (zur Kompensation des elektrostatischen Einflusses)	Beträchtliche $5f$ -Ringorbital-Überlappung erforderlich (u. a. zur Ausbildung der für $f$ -Systeme signifikanten Nullfeld-Aufspaltung)

Im Falle eines KF von strenger  $D_{8h}$ -Symmetrie liegen gemäß experimentellen Befunden die quasi-entarteten KF-Zustände  $|0\rangle$  und  $|\pm 1\rangle$  ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  unterhalb des Zustandes  $|\pm 2\rangle$ . Ein KF-Aufspaltungsmuster dieser Form ist nur mit der Annahme eines negativen quadratischen KF-Parameters  $B_2^0$  vereinbar. Da die Bedingung:  $B_2^0 < 0$  im Rahmen des rein elektrostatischen Punktladungsansatzes nicht erfüllbar ist, sahen wir uns gezwungen, das Problem im Sinne der MO-Theorie zu behandeln. Im Einelektronen-MO-Bild wurden für  $H_{jj}(a_1) < H_{ii}(5f) < H_{jj}(e_1)$  (die Quasi-Metallfunktionen der Symmetrie  $e_{1u}$ ,  $e_{2u}$  und  $e_{3u}$  sind dann bindend) letztlich negative  $B_2^0$ -Werte erhalten. Bei den hier verwendeten Schätzwerten:  $H_{jj}(a_1) = -15\text{ eV}$  und  $H_{jj}(e_1) = -13\text{ eV}$  würde das bedeuten, daß  $H_{ii}(5f)$  sich in dem wenig realistischen Wertebereich:  $-15\text{ eV} < H_{ii}(5f) < -13\text{ eV}$  bewegen müßte.

Als ermutigend im Hinblick auf eine Realisierbarkeit des KF-Aufspaltungsmusters *A* können die erst kürzlich publizierten Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen an dem Sandwich-Komplex  $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{h}^8\text{-C}_8\text{H}_8)$  gewertet werden [46]. Die vertikale Ionisierungsenergie des  $e_1$ -Orbitals, das im wesentlichen der  $\pi$ -Linearkombination des COT-Liganden zuzuschreiben ist, ergab sich zu  $10,51\text{ eV}$ , während eine Bande bei  $7,8\text{ eV}$  mit der Ionisierungsenergie des „metallähnlichen Zustandes“  $e_2$  korreliert wurde. Da die

Ergebnisse von Sz- [47] und ESR-Untersuchungen [48] eher für das Vorliegen eines  $d^1$ - als eines  $d^5$ -Systems sprechen, ist die Bande bei 7,8 eV sinnvollerweise der Ionisierungsenergie des „Quasi-COT- $\pi$ -Orbitals“  $e_2$  zuzuordnen. Angesichts der Tatsache, daß in den experimentellen Ionisierungsarbeiten die Stabilisierung des Komplexes durch das Madelung-Potential [49] bereits berücksichtigt ist, erscheinen für die Coulomb-Integrale  $H_{jj}(e_1)$  und  $H_{jj}(e_2)$  untere Grenzwerte von  $-10$  bzw.  $-7$  eV denkbar. Somit sind – im Gegensatz zu den bei unseren Modellrechnungen verwendeten Daten – bereits im Fall von 5 *f*-Ionisierungspotentialen  $> 10$  eV negative  $B_2^0$ -Werte zu erwarten.

Da rein elektrostatische Wechselwirkungen der Art, wie sie durch den Punktladungsansatz erfaßt werden (Abschnitt 3.1.) keineswegs völlig auszuschließen sind (sie können insbesondere auf den quadratischen KF-Parameter von vergleichsweise großem Einfluß sein [51]), muß zur Ausbildung des Aufspaltungsmusters *A* der auf „Überlappungseffekten“ beruhende Einfluß den elektrostatischen Einfluß auf das Zustandekommen der KF-Parametersätze deutlich überwiegen. Im Falle der Verwirklichung des Aufspaltungsmusters *A* wäre also unbedingt eine ausgeprägte kovalente Wechselwirkung zwischen den Liganden und den Metall-5*f*-Orbitalen zu erwarten.

Die hier ermittelte Nullfeldaufspaltung ( $15\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ ) der ungestörten „axialen“ KF-GZ  $|\pm 3\rangle$  (Fall  $B_1$ ) bzw.  $|\pm 4\rangle$  (Fall  $B_2$ ) ist mit derjenigen des  $d^8$ -Systems ( $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni(II)}$  ( $25,6\text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar [50]. Wir sind deshalb im Falle einer Verwirklichung der Aufspaltungsmuster vom Typ *B* gezwungen, zwischen den 5*f*- und den Ring- $\pi$ -Orbitalen ähnlich starke Wechselwirkungen zu postulieren, wie man sie zwischen den 3*d*- und den Ring- $\pi$ -Orbitalen annimmt.

### 5.2. Matrixelemente bezüglich des Magnetfeldoperators

Unsere in Abschnitt 4.4. durchgeführten Modellrechnungen zeigten, daß eine befriedigende Anpassung „theoretischer“ Matrixelemente bezüglich  $\hat{L} + 2\hat{S}$  an die in Abschnitt 2.3. ermittelten „empirischen“ Daten nur dann möglich ist, wenn für die Beträge der KF-Parameter  $B_n^0$  erheblich größere Werte (als die in Tab. 1 nach Modellrechnungen abgeschätzten) angenommen werden. Die Forderung nach einer angemessenen Vergrößerung der KF-Parameter durch die erst die hier notwendige Durchmischung von KF-Zuständen unterschiedlicher „*J*-Herkunft“ gewährleistet wird, läuft im Sinne des MHW-MO-Ansatzes bevorzugt auf die Annahme größerer Werte für die Zweizentren-Überlapp-Integrale  $\bar{S}_\lambda$  hinaus. Eine Zunahme der  $\bar{S}_\lambda$ -Werte läßt sich durch geeignete Ausdehnung der Kohlenstoff-2*p*- und (oder) der Uran-5*f*-Radialfunktionen erreichen. Da sich die von Hayes *et al.* verwendeten Hartree-Fock-Funktionen auf atomaren Kohlenstoff beziehen [13], die effektive Ladung jedes Ring-C-Atoms aufgrund der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an  $\text{Np(COT)}_2$  [9] jedoch  $-0,21$  Elementarladungen betragen dürfte, erscheint vorerst die Annahme einer simultanen Expandierung der C-2*p*- und der U-5*f*-Radialfunktionen gerechtfertigt.

### 5.3. Experimentbezogene Folgerungen aus den Modellrechnungen

Da sich unsere bisherigen experimentellen Informationen bezüglich der Elektronenstruktur von  $\text{U(COT)}_2$  ausschließlich auf die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Sz von reinem (d. h. „magnetisch unverdünntem“), poly-

kristallinem Material beschränken, erscheint eine von Experiment her voll abgesicherte Entscheidung zugunsten eines der KF-Aufspaltungsmuster  $A$ ,  $B_1$  und  $B_2$  noch verfrüht.

Eine bis heute noch nicht eindeutig erklärbare Besonderheit des  $U(COT)_2$ -Systems besteht in einer signifikanten, jedoch nur auf den Temperaturbereich  $80 < T < 180$  K begrenzten Abhängigkeit der Sz von der Magnetfeldstärke. Da gerade eine genaue Kenntnis des Sz-Verlaufes in diesem Temperaturbereich für die sichere empirische Bestimmung verschiedener Kenngrößen (Energieseparationen bzw. Matrixelemente hinsichtlich  $\hat{L} + 2\hat{S}$ ) sehr wesentlich ist, sind weitere magnetische Messungen an wohldefinierten und sachgemäß mit  $Th(COT)_2$  „magnetisch verdünnten“  $U(COT)_2$ -Proben besonders wünschenswert.<sup>5</sup> Darüber hinaus sind auch entsprechende Untersuchungen an den gleichfalls „magnetisch verdünnten“ homologen Systemen  $Pa(COT)_2$  und  $Np(COT)_2$  von Nutzen, da in diesen Verbindungen wegen der hier vorliegenden ungeraden Elektronenzahl das Kramers-Theorem [52] nachweisbar große Nullfeld-Aufspaltungen verbietet.

Die der Sz-Kurve von polykristallinen Uranocenproben entnehmbaren Informationen reichen zwar nicht aus, um eine eindeutige Entscheidung zugunsten eines der drei postulierten Aufspaltungsmuster  $A$ ,  $B_1$  und  $B_2$  treffen zu können, jedoch werden im Temperaturbereich  $200 < T < 500$  K unter Verwendung der ungestörten Eigenfunktionen  $|\pm J_z\rangle$  für den Fall  $A$ :  $\chi_{||} \ll \chi_{\perp}$ , für  $B_1$ :  $\chi_{||} \approx \chi_{\perp}$  und für  $B_2$ :  $\chi_{||} \gg \chi_{\perp}$  erwartet. Während man im Fall  $A$  nach Verfeinerung des KF-Ansatzes (Berücksichtigung von  $J$ -Kopplung über das KF) durchwegs  $\chi_{||} \ll \chi_{\perp}$  erhält, erscheint in den Fällen  $B_1$  und  $B_2$  jeweils eine nähere Überprüfung der zu erwartenden Anisotropieverhältnisse angebracht. Die magnetische Anisotropie von  $U(COT)_2$  bietet sich somit als ein sehr nützliches Kriterium zur Entscheidung zugunsten einer der drei postulierten Situationen an. Während Sz-Messungen an orientierten „magnetisch verdünnten“ Einkristallen angesichts der unvorteilhaft aufgebauten Elementarzelle von  $U(COT)_2$  [7] nicht ohne größeren experimentellen Aufwand zum Ziele führen dürften, könnte die sachgemäße Auswertung der NMR-spektroskopischen Befunde an verdünnten Lösungen geeigneter Komplexe eher zu einem schlüssigen Ergebnis führen. Die bisherigen Interpretationsversuche der  $^1H$ -NMR-Spektren von  $U(COT)_2$  [10], 1,3,5,7,1',3',5',7'-Octamethyluranocen und 1,3,5,7,1',3',5',7'-Octamethylneptunocen [11] gingen stets von der Voraussetzung:  $\chi_{||} \gg \chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\perp} \approx 0$  aus. Da aber gemäß unseren Sz-Messungen innerhalb des betrachteten Temperaturintervalles bereits mehrere KF-Niveaus thermisch merklich populiert sind, ist insbesondere bei einer Bestätigung der Alternative  $A$  eine Revision der früheren NMR-Interpretationen erforderlich.

Es läßt sich unschwer zeigen, daß bei Gültigkeit von  $\chi_{||} \ll \chi_{\perp}$  der sog. Fermi-Kontaktbeitrag zur isotropen Verschiebung der COT-Ringprotonen den früher vorgeschlagenen Wert von 34,7 ppm noch merklich übertreffen sollte. Große Kontaktverschiebungen entsprechen aber signifikanten Spin-Transfer-Effekten und spiegeln somit in der Regel beträchtliche Kovalenzeffekte wider.

<sup>5</sup> Erste Versuche dieser Art sind bereits von Dornberger und Kanellakopulos unternommen worden. Dabei hat sich ergeben, daß bei magnetischer Verdünnung sowohl die Feldstärkeabhängigkeit der Sz verringert, als auch der treppenartige Verlauf der  $\mu_{eff}$ -gegen- $T$ -Kurve (zwischen 80 und 180 K) deutlich geglättet wird.

Sehr wünschenswert erscheinen auch Ergebnisse von photoelektronen-spektroskopischen Untersuchungen an  $U(COT)_2$  und seinen Derivaten bzw. Homologen, aus denen unmittelbare Hinweise für oder gegen eine Berechtigung der Annahme:  $H_{ii}(5f) < H_{jj}(e_1)$  entnehmbar wären. Bei Gültigkeit dieser Relation läge (ähnlich wie bei einigen Salzen der Lanthanoiden [49]) die bemerkenswerte Situation vor, daß – im Rahmen der Einelektronenvorstellung – den nur unvollständig mit Elektronen besetzten Metall-5*f*-Orbitalen tiefere Energien zukämen als den vollbesetzten Ringorbitalen  $e_{1u}$  und  $e_{2u}$ . Angesichts der sehr unterschiedlichen Redox-Potentiale M(IV)/M(III) der Elemente  $M = Th-Pu$  ist allerdings nicht unbedingt zu erwarten, daß photoelektronen-spektroskopische Befunde für nur ein  $M(COT)_2$ -System zu generellen Aussagen hinsichtlich der Elektronenstrukturen aller homologen Systeme führen werden.

Während allgemein bei der Diskussion der Elektronenstrukturen klassischer 4*f*- und 5*f*-Systeme stets den internen *f-f*-Ligandenfeld-Spektren und den hieraus erhältlichen Informationen eine zentrale Rolle zukommt, ist im Falle des Uranocens und seiner Homologen bislang noch keine experimentelle Untersuchung der *f-f*-Spektren bekanntgeworden. Vielmehr erweist sich der größte Teil des sichtbaren Spektralbereiches von  $U(COT)_2$  durch zahlreiche Elektronenüberführungs- bzw. interne Liganden-Übergänge (mit molaren Extinktionen  $\epsilon > 500$  [3, 4] blockiert. Erst in letzter Zeit wurde berichtet, daß vor allem im Bereich des sog. „nahen Infrarot“ zwischen ca. 850 und 1000 nm zahlreiche relativ schwache Banden auftreten, die tatsächlich Übergängen zwischen thermisch ausreichen populierte und höheren angeregten KF-Zuständen ( $\Delta E = 13840-10000 \text{ cm}^{-1}$ ) des Uranocens entsprechen könnten [54]. Damit deutet sich hier die Möglichkeit an, die in Abschnitt 4.1. beschriebene vollständige Diagonalisierung des  $U^{4+}/f^2$ -Problems auf der Grundlage von erheblich mehr experimentellen Informationen vorzunehmen, als dies naturgemäß mit Hilfe der magnetochemischen Meßergebnisse allein möglich ist.

#### 5.4. Vergleich mit *d*-Elektronensystemen

Da, wie in Abschnitt 4.5. bemerkt, der sog. „optimale“ KF-Parametersatz ohne Berücksichtigung von Kovalenzeffekten (z. B. nephelauxetische Effekte, Reduktion des Bahndrehimpulses usw.) zustande gekommen ist, dürften die Beträge der einzelnen Parameter jeweils nur obere Grenzen für realistische Ligandenfeld-Aufspaltungparameter darstellen. Gray *et al.* haben aus dem optischen Spektrum von Ferrocen die Differenzen der Ligandenfeld-Orbitalenergien:  $E(e_{2g}) - E(a_{1g}) = -7100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(e_{1g}) - E(a_{1g}) = 22000 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt [53]. Hieraus errechnen sich die zugrundeliegenden KF-Parameter  $B_2^0$  und  $B_4^0$  zu:  $B_2^0 = 18100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -7133 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich der Absolutwerte von  $B_2^0$  und  $B_4^0$  in den Verbindungen Ferrocen und Uranocen deutet an, daß die Wechselwirkung zwischen den 3*d*-Elektronen und den Cp-Liganden mindestens dreimal stärker sein dürfte, als die Wechselwirkung zwischen den 5*f*-Elektronen und den COT-Liganden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit in ihren ersten Anfängen und dem Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg für die Bewilligung von Rechenzeit an der Anlage CD 3300.

## Literatur

1. Hayes, R. G., Thomas, J. L.: *Organometal. Chem. Rev. A* **7**, 1 (1972)
2. Kanellakopoulos, B., Bagnall, K. W.: In: *Lanthanides and actinides*, MTP Intern. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. I, Vol. 7. Baltimore: University Park Press 1972
3. Streitwieser, Jr., A., Müller-Westerhoff, U.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7364 (1968)
4. Streitwieser, Jr., A., Müller-Westerhoff, U., Sonnichsen, G., Mares, F., Morell, D. G., Hodgson, K. O., Harmon, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8644 (1973)
5. Harmon, C. A., Streitwieser, Jr., A.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8926 (1973)
6. Zalkin, A., Raymond, K. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5667 (1969)
7. Avdeef, A., Raymond, K. N., Hodgson, K. O., Zalkin, A.: *Inorg. Chem.* **11**, 1083 (1972)
8. Karraker, D. G.: *Inorg. Chem.* **12**, 1105 (1973)
9. Karraker, D. G., Stone, J. A., Jones, E. R., Edelstein, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4841 (1970)
10. Edelstein, N., Lamar, G. N., Mares, F., Streitwieser, Jr., A.: UCRL-20413
11. Streitwieser, Jr., A., Dempf, D., Lamar, G. N., Karraker, D. G., Edelstein, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7343 (1971)
12. Amberger, H.-D.: Diss. Technische Universität, München 1972
13. Hayes, R. G., Edelstein, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8688 (1972)
14. Amberger, H.-D.: In Vorbereitung
15. Chan, S.-K., Lam, D. J.: *Nucl. Met. Soc. AIME* **17**, 219 (1970)
16. Jahn, H. A., Teller, E.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **161**, 220 (1937)
17. van Vleck, J. H.: *Theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford: University Press 1932
18. Watanabe, H.: *Operator methods in ligand field theory*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall 1966
19. Lenander, C. J.: *Phys. Rev.* **130**, 1033 (1963)
20. Jørgensen, C. K., Pappalardo, R., Schmidtke, H. H.: *J. Chem. Phys.* **39**, 1422 (1965)
21. Schäffer, C. E., Jørgensen, C. K.: *Mol. Phys.* **9**, 401 (1965)
22. Friedman, Jr., H. G., Choppin, G. R., Feuerbacher, D. G.: *J. Chem. Educ.* **41**, 354 (1964)
23. Elliott, R. J., Stevens, K. W. H.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **215**, 437 (1952)
24. Stevens, K. W. H.: *Proc. Phys. Soc. (London) A* **65**, 209 (1952)
25. Axe, J. D., Burns, G.: *Phys. Rev.* **152**, 331 (1966)
26. Satten, R. A., Schreiber, C. L., Wong, E. Y.: *J. Chem. Phys.* **42**, 162 (1965)
27. Gruber, J. B., Menzel, E. R.: *J. Chem. Phys.* **51**, 3816 (1969)
28. Wolfsberg, M., Helmholz, L.: *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952)
29. Fischer, R. D.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1**, 418 (1963)
30. Ballhausen, C. J., Gray, H. B.: *Molecular orbital theory*. New York: Benjamin 1963
31. Jørgensen, C. K.: *Struct. Bonding* **13**, 199 (1973)
32. Clementi, E.: *IBM J. Res. Develop. Suppl.* **9**, 2 (1969)
33. Jørgensen, C. K.: *J. Phys.* **26**, 825 (1965)
34. Condon, E. U., Shortley, G. H.: *The theory of atomic spectra*. Cambridge: University Press 1959
35. Spedding, F. H.: *Phys. Rev.* **58**, 255 (1940)
36. Dieke, G. H.: *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: Interscience Publishers 1968
37. Rotenberg, M., Bevens, R., Metropolis, N., Wooten, Jr., J. K.: *The 3-j and 6-j symbols*. Cambridge, Massachusetts: The Technology Press, M.I.T. 1959
38. Nielson, C. W., Koster, G. F.: *Spectroscopic coefficients for the p<sup>n</sup>, d<sup>n</sup>, and f<sup>n</sup> configurations*. Cambridge: M.I.T. Press 1963
39. McLaughlin, R.: *J. Chem. Phys.* **36**, 2699 (1962)
40. Hecht, H. G., Lewis, W. B., Eastman, M. P.: *Advan. Chem. Phys.* **21**, 351 (1971)
41. Rigny, P., Dianoux, A. J., Plurien, P.: *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1175 (1971)
42. Pappalardo, R., Jørgensen, C. K.: *Helv. Phys. Acta* **37**, 79 (1964)
43. Ballhausen, C. J.: *Introduction to ligand field theory*. New York: McGraw-Hill 1962
44. Gerloch, M., Miller, J. R.: In: *Progr. Inorg. Chem.* **10**, 1 (1968)
45. Judd, B. R.: *Operator techniques in atomic spectroscopy*. New York: McGraw-Hill 1963
46. Evans, S., Green, J. C., Jackson, S. E., Higginson, B.: *J. C. S. Dalton* **304** (1974)
47. van Oven, H. O., de Leifde Meijer, H. J.: *J. Organometal. Chem.* **19**, 373 (1969)
48. Thomas, J. L., Hayes, R. G.: *Inorg. Chem.* **11**, 348 (1972)
49. Jørgensen, C. K.: *Chimia* **27**, 203 (1973)

50. Prins, R., van Voorst, J. D. W.: Chem. Phys. Letters **1**, 54 (1967)
51. Newman, D. J.: Advan. Phys. **20**, 197 (1971)
52. Kramers, H. A.: *Collected scientific papers*. Amsterdam 1956
53. Gray, H. B., Beach, N. A.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 2922 (1963)
54. Schatz, P. N., Moverly, D.: Zitiert in J. Am. Chem. Soc. **95**, 8644 (1973)
55. Eisenstein, J. C., Pryce, M. H. L.: Proc. Roy. Soc. **255** A, 181 (1960)

Dr. H.-D. Amberger  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Erlangen-Nürnberg  
D-8520 Erlangen  
Egerlandstraße 1  
Bundesrepublik Deutschland